



**Untersuchungen zur katalytischen Entmanganung
von Bergbauwässern aus Vietnam im Technikumsversuch**

**Diplomarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades
Diplomingenieur**

eingereicht von:

MARIA GRAZIA PAULIN

Betreuer: Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn. Maria Fürhacker, Universität für
Bodenkultur Wien

Dr. Felix Bilek, Grundwasserforschungsinstitut (GFI) GmbH Dresden

Vorwort

Die Diplomarbeit wurde am Grundwasserforschungsinstitut (GFI) GmbH Dresden in Deutschland unter der Leitung von Dr. Felix Bilek erarbeitet. Die Betreuung in Österreich seitens der BOKU übernahm Dr. Maria Fürhacker vom Institut für Siedlungswasserbau, Industrierewasserwirtschaft und Gewässerschutz.

Ich möchte mich bei meinen beiden Betreuern für die Ermöglichung dieser Arbeit und meines Aufenthalts in Dresden, sowie für die ausgesprochen nette und fachlich wertvolle Betreuung bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Kollegen Stefan Kurtz für die Aufnahme ins Team und die kollegiale und gute Zusammenarbeit. Die Gespräche über das Projekt und die äußerst hilfreichen Anmerkungen beim Korrekturlesen meiner Arbeit weiß ich sehr zu schätzen.

Bei der Betreuung des Technikumversuchs hatte ich die tatkräftige und sehr nette Unterstützung von Robert Behnisch und Thi Thuan Minh Pham und später Daniel Forger. Ohne ihre Hilfe, wäre der zeit- und arbeitsintensive Betrieb der Säulen über einen so langen Zeitraum nicht möglich gewesen.

Bei der Bestimmung der Oxidationsstufen des Mangans im Rückspülschlamm ist mir Michaela Hache beratend zur Seite gestanden. An dieser Stelle möchte ich mich beim gesamten Laborteam des GFI ganz herzlich bedanken.

Wichtige Hinweise zur Durchführung und Auswertung der Sorptionsversuche gaben mir Dietrich Swaboda, Sandra Raimann, Christian Koch und Michaela Reichel.

Bei allen weiteren Mitarbeitern des Grundwasserforschungszentrums und –instituts und dem Vorstand Prof. Dr.-Ing. habil. Ludwig Luckner bedanke ich mich für die Aufnahme und Anteilnahme.

Für die mikroskopischen Aufnahmen von Catalox stellte mir freundlicherweise Martin Schindler sein Mikroskop und seine Hilfe zur Verfügung.

Markus Mraz möchte ich für die schöne Freundschaft danken und für seine Hilfe beim Einscannen der Abbildungen und Bearbeiten der Fotos.

Meinen Geschwistern Claudia, Johanna und Maximilian danke ich für die Gespräche, Emails und den Zusammenhalt. Das alles bedeutet mir sehr viel und hat mir, wie auch die guten Hinweise zum Zitieren und Formatieren der Arbeit, sehr weitergeholfen.

Meinen Eltern (*anne-babam*) danke ich für die Ermöglichung meiner Ausbildung, ihr Interesse an meiner Diplomarbeit und die Unterstützung meiner Ideen. *Bu tezi size ithaf ediyorum.*

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Zielsetzung und Aufgabenstellung	2
3. Standortspezifische Rahmenbedingungen und Datengrundlagen	3
3.1 Projektgebiet und Situation	3
3.2 Bemessungswasser und vietnamesische Grenzwerte	4
3.3 Verfahrensschema der geplanten Grubenwasserreinigungsanlage	5
4. Allgemeine Grundlagen	7
4.1 Eisen und Mangan in natürlichen Gewässern	7
4.1.1 Physikalische und chemische Randbedingungen; Stabilitätsdiagramme	7
4.2 Grubenwässer	11
4.3 Hydrochemische Grundlagen	12
4.3.1 Sorptionsprozesse	12
4.3.2 Oxidationsprozesse: Homogene und heterogene (katalytische) Oxidation	16
4.3.3 Oxidationsprodukte von Mangan	18
4.4 Aufbereitung manganhaltiger Wässer	21
4.4.1 Aufbereitungsverfahren	21
4.4.2 Entmanganungsfilter	22
5. Material und Methoden	24
5.1 Laboranalysen	24
5.1.1 Analysemethoden für Wasserproben	24
5.1.2 Analysemethoden für Feststoffproben	25
5.2 Technikumsversuch zur katalytischen Entmanganung im Filterbett	26
5.2.1 Filtermaterialien	27
5.2.2 Versuchsaufbau und Betrieb	29
5.2.3 Feststoffanalyse der Filtermaterialien und Bestimmung der Beschaffenheit des Rückspülschlammes	35
5.3 Bestimmung der Oxidationsstufen des Mangans im Rückspülschlamm	35
5.3.1 Gewinnung der Feststoffproben	35
5.3.2 Iodometrische Methode	36
5.4 Sorptionsversuche	38
5.4.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	38
5.4.2 Methodenentwicklung zur Versuchsdurchführung ohne Sauerstoff	41
6. Ergebnisse	44
6.1 Technikumsversuch zur katalytischen Entmanganung im Filterbett	44
6.1.1 Auswertung des Langzeitversuchs	44
6.1.2 Masse des Schlammes pro Rückspülung im Verhältnis zur Menge des entfernten Mangans aus dem zugeströmten Rohwasser	51
6.1.3 Spezifische Oberfläche der Filtermaterialien und des Rückspülschlammes (BET-Analyse)	52
6.1.4 Feststoffanalyse der Filtermaterialien (Massenbilanzen)	53
6.1.5 Beschaffenheit der Rückspülschlämme (Massenbilanzen)	56
6.1.6 Vergleich von frischem und eingearbeitetem Filtermaterial (Catalox)	61
6.2 Bestimmung der Oxidationsstufen des Mangans im Rückspülschlamm	63
6.3 Sorptionsversuche	65
6.3.1 Eluationsversuche	65
6.3.2 Sorptionskinetik bei vermindertem Sauerstoffgehalt im Vergleich mit Sorptionskinetik nahezu sauerstofffrei	65

7. Interpretation und Diskussion der Ergebnisse	74
8. Zusammenfassung	81
9. Ausblick	85
10. Literaturverzeichnis	86
11. Anhang	89
12. Lebenslauf	97

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Die wichtigsten Parameter des abgeleiteten Bemessungswassers und die einzuhaltenden vietnamesischen Grenzwerte (vgl. Anhang Beilage 1).....	4
Tabelle 2	Zusammenstellung möglicher Manganspezies (auszugsweise aus HEM und LIND, 1983)	19
Tabelle 3	Überblick der Filtergeschwindigkeiten im Filterbett und der Aufenthaltszeiten während der Versuchsphasen 1 bis 3	27
Tabelle 4	Herstellerdaten zu den Filtermaterialien Hydrolit-Mn, Birm und Catalox (GFI, 2009)	28
Tabelle 5	Befüllung der Säulen	30
Tabelle 6	Mittlere Beschaffenheit des angemischten Zulaufwassers (pH, elektrische Leitfähigkeit) und Sollangaben für den Mn-, Mg-, Ca-, K-, Sulfat- und Chloridgehalt.....	31
Tabelle 7	Herstellerangaben zur Rückspülung.....	32
Tabelle 8	Masse des Rückspülschlammes im Verhältnis zur Masse des entfernten Mangans (Zeitraum 6-7 Tage).....	52
Tabelle 9	Spezifische Oberflächen der Filtermaterialien und eines Rückspülschlammes (RS-S3/7); aus BET-Analyse	52
Tabelle 10	Spezifische Oberfläche der Filtermaterialien auf das Volumen bezogen	53
Tabelle 11	Massenbilanzen des zweiten KWA der Filtermaterialien Hydrolit-Mn, Birm und Catalox (Die Spalten Masseanteil gesamt und Massenanteil Kationen wurden auf den aufgeschlossenen (säurelöslichen) Anteil bezogen)	54
Tabelle 12	Mangangehalte im Vergleich (bezogen auf die eingewogene Feststoffmasse; entspricht aufgeschlossen und Rückstand)	55
Tabelle 13	Zusammenstellung der Ergebnisse aus den Königswasserauflösungen der Filtermaterialien und der Rückspülschlämme; Mn-Werte aus KWA und KI-Reduktion; Angaben zu den Rückständen;.....	60
Tabelle 14	Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Titration	63
Tabelle 15	Zusammenstellung der Ergebnisse aus dem ICP-Auflösung	64
Tabelle 16	Ergebnisse für x von MnO_x	64
Tabelle 17	Beispiele für Oxidationsprodukte von Mangan	65
Tabelle 18	Eluationsversuche mit frischem Catalox (jeweils 50 g Einwaage).....	65
Tabelle 19	Auswertung der Analyseergebnisse des Desorptionversuches und Berechnung der Differenz zwischen Desorption und Entmanganung	71
Tabelle 20	Berechnung des theoretischen End-pH-Wertes infolge von Sorption von Mn^{2+} und Freisetzung von H^+ -Ionen ohne Karbonatpufferwirkung; Im Vergleich der gemessene End-pH-Wert.	72
Tabelle 21	Theoretische Ca^{2+} -Endkonzentration in Lösung im Falle einer Freisetzung von Ca^{2+} -Ionen von der Oberfläche des Filtermaterials bei Sorption von Mn^{2+}	73

Tabelle 22 Angaben aus der Fachliteratur für die Oberflächendichte von OH-Gruppen auf Metalloxiden. Daraus resultierende OH-Gruppen pro Gramm Catalox bzw. verfügbare Plätze für Mangan in Säule 3; spezifische Oberfläche von Catalox ist 6,56 m ² /g.....	75
Tabelle 23 Oberflächendichte der OH-Gruppen auf den Filtermaterialien bestimmt über Sorptionsversuche	75
Tabelle 24 Versuchsdauer in Tagen, über die theoretisch eine Entmanganung durch reine Adsorption in den Säulen möglich ist.....	76

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Kohlestaubführende und eisen- und manganbelastete Grubenwässer werden weitgehend ungereinigt in die Vorfluter eingeleitet. Es kommt zur Bildung von Eisenhydroxidschlamm (braun) und hohen Kohlestaubfrachten (schwarz) im Gewässer. (Foto: KURTZ im Jänner 2008; GFI, 2009).....	3
Abbildung 2 Verfahrensschema der Technikumsanlage am GFI Dresden und der geplanten Feldanlage in Vang Danh (GFI, 2009)	5
Abbildung 3 Technikumsversuchsanlage am GFI: a) Enteisenung und Feststoffabtrennung und b) Entmanganungsstufe (KURTZ et al., 2009).....	6
Abbildung 4 Stabilitätsdiagramme für Eisen und Mangan bei 25°C, mit $\Sigma S=10^{-6}$ und $TIC=10^0$ M. Feststoff-Lösungs-Grenzen sind für $[Fe^{2+}]=10^{-6}$ gezeichnet (modifiziert aus KRAUSKOPF 1979, zit. in APPELO und POSTMA, 1993).....	9
Abbildung 5 Sequenz mikrobiell gesteuerter Redoxprozesse (aus STUMM und MORGAN, 1996)	10
Abbildung 6 Begriffsbestimmung bei der Adsorption (aus KIENLE und BÄDER (1980), mod. in HOBBY und GIMBEL, 2004).....	13
Abbildung 7 Schematischer Querschnitt einer Metalloxydoberfläche (aus SCHINDLER, 1981, zit. in STUMM und MORGAN, 1996).....	13
Abbildung 8 a) Oberflächenkomplexbildung eines Kations auf einer Hydroxydoberfläche; b) Schematische Darstellung einer Hydroxydoberfläche; SPOSITO 1984, zit. und adapt. in STUMM und MORGAN, 1996).....	15
Abbildung 9 Vergleich der Kinetik der Oxidation von Fe(II) und Mn(II) durch Sauerstoff (aus SINGER und STUMM, 1970 und MILLERO et al., 1987, zit. in STUMM und MORGAN, 1996).	18
Abbildung 10 Bilder von Mn(II)-Oxidationsprodukten aufgenommen durch ein Transmissions-Elektronenmikroskop (aus MURRAY et al., 1985).....	20
Abbildung 11 Mn ²⁺ -Oxidation durch gelösten Sauerstoff als Funktion der Zeit bei verschiedenen pH-Werten. Die gestrichelte Linie zeigt die beschleunigte Oxidation bei Filtration über katalytisch wirksamen Filtersand bei pH 8,35 (aus GROTH und CZEKALLA, 2004).....	21
Abbildung 12 Betriebsphasen des Technikumversuches zur katalytischen Entmanganung im Filterbett.....	27
Abbildung 13 Die getesteten Filtermaterialien: Hydrolit-Mn (S1), Birm (S2), Catalox (S3)	28
Abbildung 14 Technikumsversuch zur katalytischen Entmanganung im Filterbett	29
Abbildung 15 Rückspülung von Säule 3 (ganz rechts); am 29.04.2009	32
Abbildung 16 Beispiel einer Rückspülung (Säule 2; 2 l/min)	33
Abbildung 17 Sammelproben der 2.Rückspülung am 03.02.2009 (Versuchsphase 2).....	34
Abbildung 18 Diagramm zur Bestimmung der Kaliumiodid-Zugabe; Das Diagramm zeigt die Abhängigkeit des Titerverbrauches zur Kaliumiodid-Zugabe.....	37
Abbildung 19 In einem 100 ml Messkolben wurde die extrahierte Lösung von drei Durchgängen gesammelt. In der Glasflasche befindet sich das Filtermaterial Catalox, von dem das sorbierte Mangan mit Hilfe einer Bariumchloridlösung wieder desorbiert wurde.	40

Abbildung 20 Versuchsaufbau zur 2. Versuchsserie (nahezu sauerstofffrei).....	42
Abbildung 21 a) Entnahme von 5 ml konzentrierter Manganlösung über den Probenahmehahn; b) Die Probenahme und die Manganzugabe erfolgt nach dem gleichen Prinzip.....	43
Abbildung 22 Proben auf dem Horizontalschüttler bei 304 U/min	43
Abbildung 23 Mangangehalt im Zulauf und in den Abläufen der Säulen	45
Abbildung 24 pH-Wert im Zulauf und in den Abläufen der Säulen.....	46
Abbildung 25 Elektrische Leitfähigkeit im Zulauf und in den Abläufen der Säulen	46
Abbildung 26 Redoxpotential im Zulauf und in den Abläufen der Säulen.....	47
Abbildung 27 Sauerstoffgehalt im Zulauf und in den Abläufen der Säulen.....	47
Abbildung 28 Temperatur im Zulauf und in den Abläufen der Säulen	48
Abbildung 29 Sauerstoffzehrungen in den Säulen.....	49
Abbildung 30 O/Mn-Verhältnis	49
Abbildung 31 x aus MnO_x mit der Formel nach Murray et al. (1984) berechnet; (vgl. Kap. 5.3.2, (18)).....	49
Abbildung 32 TIC-Gehalt im Zulauf und in den Abläufen der Säulen.....	50
Abbildung 33 a) bis c) Rückstände der Feststoffe die beim Filtrieren des zweiten Königswasseraufschlusses im Filter zurückblieben; d) bis f) Rückstände der Rückspülschlämme (RS/9), die beim Filtrieren des Königswasseraufschlusses im Filter zurückblieben.....	59
Abbildung 34 zeigt das Filtermaterial Catalox in trockenem Zustand a) frisch und b) eingearbeitet (nach 6 Monaten Versuchsdauer; oberer Bereich der Säule); Korngröße ca. 0,4-0,8 mm.....	61
Abbildung 35 Mikroskopische Aufnahmen (Leitz Ortholux II); Unterschiede in der Morphologie zwischen frischem und eingearbeitetem Catalox; a) frisch; b) eingearbeitet (6 Monate); Korngröße ca. 0,4-0,8 mm	62
Abbildung 36 Mangankonzentration in Lösung in Abhängigkeit von der Schütteldauer; Blindproben ohne Filtermaterial bei vermindertem Sauerstoffgehalt und nahezu sauerstofffrei	66
Abbildung 37 Homogene Manganoxidation in Prozent in Abhängigkeit von der Schütteldauer	66
Abbildung 38 Mangankonzentration in Lösung in Abhängigkeit von der Schütteldauer; Sorptionsskinetik der Filtermaterialien Hydrolit-Mn, Birm und Catalox bei vermindertem Sauerstoffgehalt und nahezu sauerstofffrei; $c_0 = 5-6$ mg/l Mangan	68
Abbildung 39 Manganentfernung in Prozent in Abhängigkeit von der Schütteldauer; Filtermaterialien: Hydrolit-Mn, Birm und Catalox.....	68
Abbildung 40 Mangankonzentration in Lösung in Abhängigkeit der von Schütteldauer; Sorptionsskinetik des Filtermaterials Catalox bei vermindertem Sauerstoffgehalt und nahezu sauerstofffrei	69
Abbildung 41 Manganentfernung in Prozent in Abhängigkeit der von Schütteldauer; Filtermaterial: Catalox	70
Abbildung 42 Vergleich der Manganentfernung (Sorption) in Prozent durch Catalox (Ca) in Prozent bei zwei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen (5-6 mg/l und 31,2 bzw. 36,7 mg/l Mangan) in Abhängigkeit der Schütteldauer.....	70

Abstract

Im Zuge eines Langzeitsäulenversuchs im Technikumsmaßstab zur katalytischen Entmanganung von Grubenwasser im Filterbett, wurden drei Filtermaterialien, die für die Trinkwasseraufbereitung (<2 mg/l Mn) ausgelegt sind, auf hohe Mn-Konzentrationen von 5-6 mg/l getestet. „Hydrolit-Mn“ und „Birm“ sind künstlich beschichtete Materialien und „Catalox“ ist ein Manganerz mit dem Hauptbestandteil MnO_2 . Der Zulauf und die Abläufe der Säulen wurden regelmäßig beprobt und die Säulen periodisch rückgespült. Die Dauer des Versuchs betrug 252 Tage mit Filtergeschwindigkeiten von 2 bzw. 4 m/h. Es wurden die Oxidationsstufen des Mangans im Rückspülschlamm bestimmt und Sorptionsversuche zur Sorptionskinetik von Mn^{2+} mit den Filtermaterialien durchgeführt. Außerdem wurden die spezifische Oberfläche und die Zusammensetzung der Filtermaterialien und der Rückspülschlämme bestimmt. Es ergab sich eindeutig, dass Catalox das am besten geeignete Filtermaterial zur Entmanganung des untersuchten Grubenwassers darstellt. Als einziges der getesteten Filtermaterialien erzielte es über die gesamte Versuchsdauer eine vollständige Entmanganung. Für die Filtermaterialien Birm und Hydrolit-Mn waren die Mn-Konzentrationen zu hoch. Sie erbrachten lediglich eine Entfernungsleistung von rund 2-3 mg/l. Die Anzahl der OH-Gruppen/cm² Filtermaterial wurde bestimmt: $7,7 \times 10^{14}$ (Catalox), $1,3 \times 10^{14}$ (Birm) und $3,2 \times 10^{14}$ (Hydrolit-Mn). Es konnte gezeigt werden, dass die Entmanganung durch Catalox nicht allein auf den besonders guten Sorptionseigenschaften, sondern auf der katalytischen Wirksamkeit, d. h. auf Sorptions- und Oxidationsprozessen beruht. Durch die Sorption von Mn^{2+} wird die Oxidation von Mangan gefördert. Es kommt zur Bildung einer Mangan(hydr-)oxidschicht um die Körner, welche wiederum Mn^{2+} sorbiert und die weitere Oxidation fördert. Auf diese Weise kommt es zur ständigen Neubildung von Sorptionsplätzen. Das oxidierte Mangan im Rückspülschlamm lag hauptsächlich als Mn(III) vor, teilweise umgewandelt in Mn(IV).

A bench scale column experiment for catalytic demanganization filtration of mine water was carried out for 252 days. Three filter materials, which are usually used for drinking water treatment (<2 mg/l Mn), were tested for high concentrations of Mn^{2+} (5-6 mg/l). “Hydrolit-Mn” and “Birm” are artificially coated materials and “Catalox” is a natural manganese ore, which primarily consists of MnO_2 . The inflow and outflow of the columns were regularly sampled and the columns were periodically backwashed. The filter velocities reached from 2 to 4 m/h. The oxidation state of Mn in the formed sludge was determined and batch experiments with regard to the sorption kinetics of Mn^{2+} on the filter materials were undertaken. Additionally the specific surface area and composition of the materials and sludge samples were determined. Catalox turned out to be the most capable filter material in respect to the mine water studied. It provided a complete removal of manganese during the whole duration of the experiment. Birm and Hydrolit-Mn achieved on average only 2-3 mg/l Mn removal capacity. The density of OH-sites/cm² filter material was determined to be 7.7×10^{14} (Catalox), 1.3×10^{14} (Birm) and 3.2×10^{14} (Hydrolit-Mn). It has been shown, that the manganese removal due to Catalox is not only based on the high adsorption capacity, but on the surface catalysis, that means on sorption and oxidation processes. Owing to previous sorption, the manganese oxidation is facilitated. The formation of a manganese (hydr-)oxide coating around the grains has been observed. The coating is as well autocatalytic and provides new sorption sites for Mn^{2+} which enhances further oxidation. The oxidation product formed in the columns was mainly Mn(III), and has partly aged to Mn(IV).

1. Einleitung

Die Diplomarbeit wurde am Grundwasserforschungsinstitut (GFI GmbH Dresden) erstellt und ist Teil des Forschungs- und Entwicklungsprojekts „*Exemplarische Behandlung von Bergbauwässern im Labor- und Technikumsmaßstab am Beispiel eines Bergbaustandortes in Vietnam (Vang Danh)*“. Dieses Projekt ist wiederum ein Teilprojekt des Verbundprojektes „*Bergbau und Umwelt in Vietnam*“ und wird mit den Mitteln des deutschen Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert.

Vang Danh ist ein Bergbaustandort im Nord-Osten Vietnams, wo im Untertagebau über mehrere Stollen Anthrazitkohle abgebaut wird. Die Abwässer, die dabei anfallen sind, neben sanitären Abwässern, Grubenwässer, die aus den Stollen zu Tage gepumpt werden. Diese sind überwiegend sauer und weisen hohe Eisen- und Mangankonzentrationen auf (50 mg/l Fe; 11 mg/l Mn), außerdem führen sie große Mengen an suspendiertem Kohlestaub. Zurzeit gelangen die Abwasserströme weitgehend ungereinigt in den Vorfluter. Dieser entwässert schließlich in die Halong-Bucht, die als Weltnaturerbe (UNESCO) eingestuft wurde.

Zukünftig sollen die Grubenwässer vor der Einleitung in die Vorfluter in einer Grubenwasserreinigungsanlage (GWRA) aufbereitet werden. Die vietnamesischen Grenzwerte für Industrieabwässer betragen für Eisen 5 mg/l und für Mangan 1 mg/l. Labor- und Technikumsversuche, die am GFI in Dresden durchgeführt werden, bilden die verfahrenstechnische Datengrundlage für die Planung und den Bau der GWRA.

Für die Reinigung der Wässer von Kohlestaub und Eisen wurde ein Verfahrenskonzept erstellt, das am GFI im Rahmen von Labor- und Technikumsversuchen erfolgreich getestet wurde. Die Entmanganung als letzte Stufe im Reinigungsprozess stellt dagegen verfahrenstechnisch eine besondere Herausforderung dar. Geplant waren mehrere Sandfilter zur katalytischen Entmanganung mit speziellen Filtermaterialien ohne zusätzliche Zugabe von Chemikalien.

Die Grubenwässer in Vietnam führen ungewöhnlich hohe Mangankonzentrationen. Ein Großteil der Filtermaterialien, die zur Entmanganung dienen und am Markt erhältlich sind, ist für die Trinkwasseraufbereitung ausgelegt und gewährleistet ein Funktionieren der Entmanganung in niedrigen Konzentrationsbereichen (< 2 mg/l Mn). Auch in der Fachliteratur findet man wenige Untersuchungen über die aktive Reinigung von vergleichbar hohen Konzentrationen von Mangan, wie sie in Vang Danh anfallen.

Im Zuge der vorliegenden Diplomarbeit wurden drei Filtermaterialien zur Entmanganung des Grubenwassers nach der Enteisungsstufe von 5-6 mg/l Mn über einen Zeitraum von 104 bzw. 252 Tagen im Technikumsversuch und in begleitenden Laborversuchen getestet.

2. Zielsetzung und Aufgabenstellung

Die zentrale Aufgabenstellung der Diplomarbeit war die Untersuchung der katalytischen Entmanganung der Grubenwässer im Filterbett eines Technikumversuches.

Ziel der Arbeit war es, drei verschiedene Filtermaterialien im Langzeitversuch (Säulenversuch) auf ihre Eigenschaften zu testen und das am besten geeignete Material zu bestimmen. Weiters sollten die genauen Prozesse, die sich im Filterbett abspielen und der Entmanganung zu Grunde liegen, verstanden und durch ergänzende Laborversuche untersucht werden.

Diese Prozesse sind einerseits die Sorption von Mn^{2+} an die katalytisch wirksamen Oberflächen der Filtermaterialien und andererseits die Oxidation von in Wasser gelöstem Mn^{2+} zu Mangan höherer Oxidationsstufen und die damit verbundene Fällung. Um ein besseres Prozessverständnis zu erlangen, wurden vertiefende Untersuchungen bezüglich der Eigenschaften und Zusammensetzung der Filtermaterialien und der im Filterbett der Säulen gebildeten Manganschlämme durchgeführt.

Mikrobiologische Prozesse sind aufgrund der schwankenden Zulaufwasserqualität, der hohen pH-Werte nach der Enteisenung und der wechselhaften Klimaverhältnisse in Vietnam, nicht für die Entmanganung vorgesehen. Es wurde daher nur die chemische Entmanganung untersucht.

Im Folgenden wird der Aufbau der Arbeit kurz skizziert: Kapitel 3 gibt einen kurzen Überblick über die Rahmenbedingungen in Vang Danh und die Datengrundlagen die für die Arbeit verwendet wurden. Außerdem wird das Verfahrenschema der geplanten GWRA dargestellt.

Kapitel 4 stellt den theoretischen Teil der Arbeit dar. Die hydrochemischen Grundlagen (Oxidations- und Sorptionsprozesse) werden erläutert. Das Vorkommen von Eisen und Mangan in natürlichen Gewässern wird diskutiert, eine Charakterisierung von Grubenwässern im Allgemeinen und ein Überblick über Aufbereitungsmöglichkeiten von manganhaltigen Wässern werden gegeben.

In Kapitel 5 werden die verwendeten Materialien und die zum Teil selbst entwickelten Untersuchungsmethoden beschrieben. Analysemethoden für Wasser- und Feststoffproben, die getesteten Filtermaterialien und der Aufbau und Betrieb des Technikumversuches werden vorgestellt. Die Iodometrische Methode, mit deren Hilfe die Oxidationsstufen des Mangans im Rückspülschlamm bestimmt wurden, wird erklärt. Schließlich wird auf die Methodenentwicklung und die Durchführung der Versuche zur Sorptionskinetik von Mangan mit den getesteten Filtermaterialien eingegangen.

Die Ergebnisse der Versuche werden in Kapitel 6 zusammengestellt.

Kapitel 7 bringt die Diskussion der Ergebnisse unter Einbeziehung von Daten aus anderen wissenschaftlichen Arbeiten, Kapitel 8 eine Zusammenfassung der Arbeit und Kapitel 9 den Ausblick.

3. Standortsspezifische Rahmenbedingungen und Datengrundlagen

3.1 Projektgebiet und Situation

Das Projektgebiet umfasst ca. 15 m² und liegt in der Provinz Quang Ninh im Nord-Osten von Vietnam. Die Siedlung Vangh Danh befindet sich in unmittelbarer Nähe des Bergbaugesbietes. Durch die Bergbautätigkeiten kommt es zu einer Beeinträchtigung der Menschen und der Umwelt durch Kohlestaub und verunreinigtes Wasser. Das Projekt „*Bergbau und Umwelt in Vietnam*“ wurde in die Wege geleitet, um die negativen Auswirkungen des Kohleabbaus so gut wie möglich zu dezimieren. Das staatliche Bergbauunternehmen VINACOMIN ist am Projekt beteiligt und es wird mit vietnamesischen Firmen vor Ort zusammengearbeitet.

Das Projekt gewinnt an Bedeutung, da in Zukunft in Vietnam, aufgrund des erhöhten Energiebedarfes, der Kohlebedarf zunehmen wird und mit vermehrtem Kohleabbau zu rechnen ist.

Die Grubenwässer, die aus mehreren Stollen austreten, sind eisen- und manganreich und teilweise mit suspendiertem Kohlestaub verunreinigt (vgl. Abbildung 1). Einige der Abwässer sind stark sauer.

Die anfallenden Sanitärabwässer, die aus der Waschklaue, der Wäscherei und den Küchen des Bergbaubetriebs stammen und organisch hoch belastet sind, sind nicht Teil der vorliegenden Arbeit.



Abbildung 1 Kohlestaubführende und eisen- und manganbelastete Grubenwässer werden weitgehend ungereinigt in die Vorfluter eingeleitet. Es kommt zur Bildung von Eisenhydroxidschlamm (braun) und hohen Kohlestaubfrachten (schwarz) im Gewässer. (Foto: KURTZ im Jänner 2008; GFI, 2009).

3.2 Bemessungswasser und vietnamesische Grenzwerte

Es wurden seit Projektbeginn (Mitte 2007) im Rahmen eines von den deutschen Projektpartnern entwickelten Monitoringprogramms regelmäßige Beprobungen der Grubenwässer aus den einzelnen Stollen in Vang Danh vorgenommen. Auf Basis dieses Monitorings wurde eine Messdatenbank erstellt. Anhand der Messdatenbank wurde die hydrochemische Zusammensetzung eines gemeinsamen Bemessungswassers für den Volumenstrom der gesammelten Grubenwässer aus den Stollen abgeleitet (vgl. Tabelle 1 und Anhang Beilage 1). Das Bemessungswasser (Stand Mai 2007; Beilage 1 letzte Spalte) diente als Grundlage für die Versuche, die im Zuge der Diplomarbeit durchgeführt wurden.

Gemäß der vietnamesischen Verordnung „TCVN 5945-B“ für industrielle Abwässer sind bei der Reinigung der Grubenwässer in Vang Danh die in Tabelle 1 (vgl. Beilage 1) zusammengestellten Grenzwerte zu erreichen bzw. zu unterschreiten. Der Grenzwert für Eisen liegt bei 5 mg/l und für Mangan bei 1 mg/l.

Tabelle 1 Die wichtigsten Parameter des abgeleiteten Bemessungswassers und die einzuhaltenden vietnamesischen Grenzwerte (vgl. Anhang Beilage 1)

Messparameter	Einheit	Bemessungswasser (Stand Mai 2007)	Vietnamesische Grenzwerte für Industrieabwässer (TCVN 5945-B)
pH		5.8	5.5 - 9
TSS ¹⁾	mg/l	180.3	100
TS ²⁾	mg/l	ca. 1000	-
Fe gesamt	mg/l	50	5
Mn	mg/l	11.4	1
Al	mg/l	13.9	-
Ca	mg/l	108.5	-
Mg	mg/l	91.2	-
K	mg/l	46.4	-
Na	mg/l	4.6	-
Si	mg/l	5.8	-
Sulfat	mg/l	723.8	-
Chlorid	mg/l	61.5	-

¹⁾ Total Suspended Solids; vietnamesische Methode für Oberflächenwässer

²⁾ Total Solids

3.3 Verfahrensschema der geplanten Grubenwasserreinigungsanlage

Folgender Reinigungsprozess ist für die in Vang Danh zu errichtende GWRA vorgesehen und gilt außerdem auch für die Technikumsversuchsanlage am GFI (vgl. Abbildung 2 und Abbildung 3): Das Bemessungswasser (50 mg/l Fe, 11 mg/l Mn, 1 g/l Kohlestaub) wird in ein Reaktionsbecken geleitet. Im Reaktionsbecken wird der pH-Wert mit Kalkmilch-Suspension auf pH 9 angehoben und Sauerstoff eingetragen. Dadurch kommt es zur Oxidation des gesamten Eisens und eines Teiles des gelösten Mangans. Das Wasser wird weiter in ein Absetzbecken überführt, wo sich der im Reaktionsbecken gebildete Kohle-Eisenhydroxidschlamm absetzt. Die Zugabe von Flockungshilfsmitteln (FHM) ist optional und wahrscheinlich nicht notwendig, da der Schlamm gute Absetzeigenschaften aufweist (GFI, 2009). Nach Entwässerung desselben wird das Wasser wieder dem Kreislauf zugeführt und der Schlamm deponiert oder gegebenenfalls als Energieträger (hoher Kohleanteil) genutzt.

Vom Überlauf des Absetzbeckens wird das klare Wasser mit einem Restmanganengehalt von rund 5-6 mg/l weiter zur Entmanganungsstufe (letzter Verfahrensschritt) geleitet. Nach Durchlaufen der Entmanganungsfilter ist der Zielmanganengehalt des Wassers <1 mg/l Mangan (vgl. Abbildung 2).

Als Bemessungsgrundlage für die Auslegung der Grubenreinigungsanlage wird zukünftig mit einem Volumenstrom von 800 m³/h gerechnet. Es wird in Betracht gezogen, die Feldanlage in einer zweiten Ausbaustufe für einen Volumenstrom von 2400 m³/h zu erweitern. Saisonale Schwankungen des Abwasseranfalls und verdünnungsbedingt auch der Stofffrachten sind ebenfalls bei der Planung zu berücksichtigen.

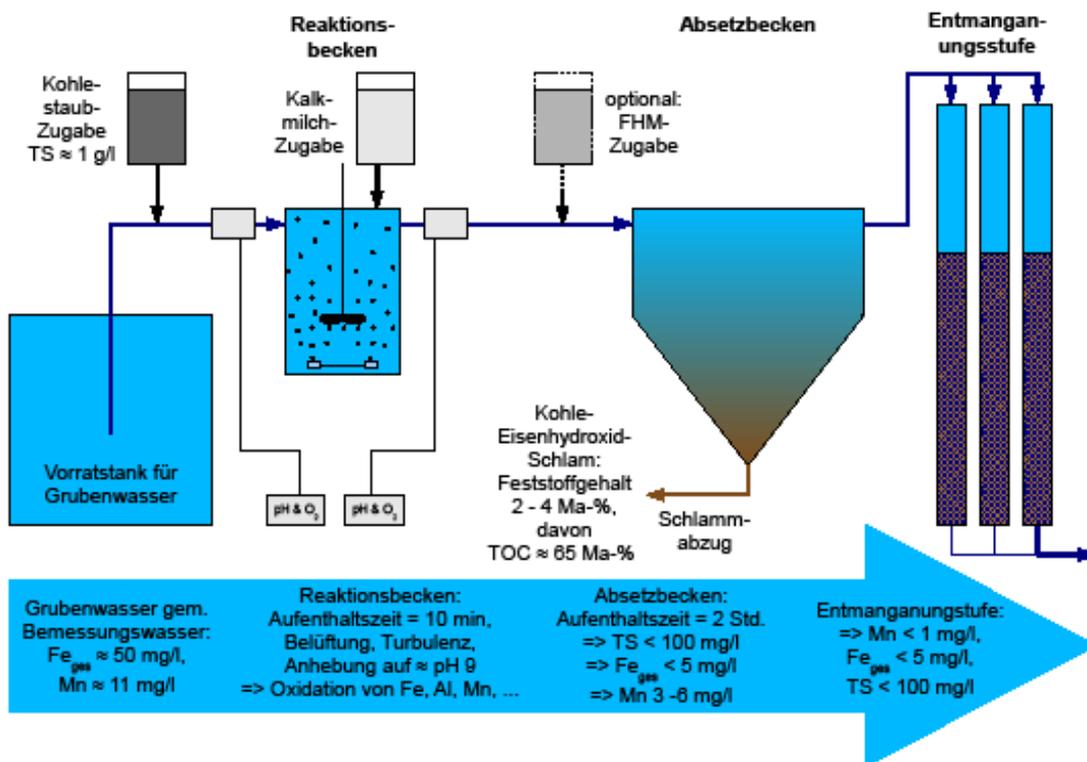


Abbildung 2 Verfahrensschema der Technikumsanlage am GFI Dresden und der geplanten Feldanlage in Vang Danh (GFI, 2009)

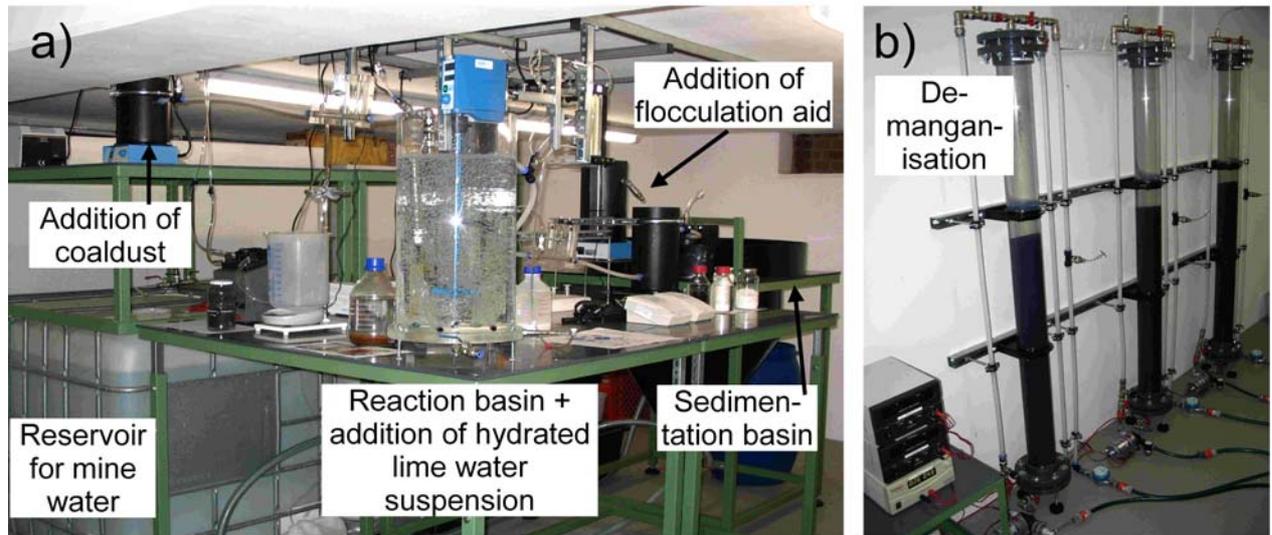


Abbildung 3 Technikumsversuchsanlage am GFI: a) Enteisung und Feststoffabtrennung und b) Entmanganungsstufe (KURTZ et al., 2009)

Schwerpunkt der Diplomarbeit war die Entmanganungsstufe in Form eines Säulenversuches im Technikumsmaßstab zu untersuchen (vgl. Abbildung 3 b). Das für die Arbeit relevante Wasser war daher das vietnamesische Bemessungswasser im Überlauf des Absetzbeckens nach der Entfernung des Kohlestaubes, des gesamten Eisens und eines Teils des Mangans und mit einem Restmangangehalt von 5-6 mg/l Mangan.

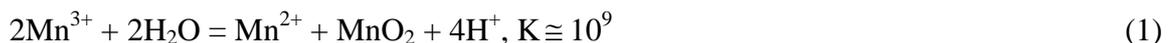
4. Allgemeine Grundlagen

4.1 Eisen und Mangan in natürlichen Gewässern

Ein hoher Anteil der Erdkruste besteht aus Manganmineralien. Mangan ist nach Eisen das zweithäufigste Schwermetall in der Erdkruste und ein wichtiges Spurenelement. Es ist als Ion oder in Verbindungen in allen natürlichen Gewässern vorhanden. Als Übergangsmetall kann Mangan in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen (MORGAN, 1967).

Die Bindungsform bzw. Spezies in der ein Element vorliegt (gelöst, fest, komplexbildend, gebunden an Liganden, Redoxzustand) kann bei Spurenelementen große Auswirkungen auf Organismen haben. Die Spezierung von Mangan ist vor allem in Hinblick auf das chemische Verhalten von anderen Spurenmetallen in den Gewässern von grundlegender Bedeutung. Es kommt z.B. durch Mangan- und Eisenoxide zu einer Regulierung der Konzentration von Schwermetallen in Seen (SIGG und STUMM, 1991).

Die vorherrschenden Oxidationsstufen von Mangan in der aquatischen Chemie sind II, III, IV, VI und VII. In natürlichen Wässern sind Mn (II) (Mn^{2+} in Wasser gelöst) und Mn (IV) (in Feststoff gebunden) von größter Bedeutung. Mn (III) ist instabil. Es ist einfach zu Mn (II) zu reduzieren und bei oxidierenden Bedingungen kommt es zu einer Disproportionierung:



Permanganat, Mn (VII), findet als starkes Oxidationsmittel in der analytischen Chemie und in der Wasseraufbereitung Anwendung (MORGAN, 1967).

Die Notwendigkeit der Entfernung von Mangan aus dem Trinkwasser beruht vorrangig auf ästhetischen, geschmacklichen und technisch-ökonomischen Gründen (MORGAN, 1967). Aufmerksam auf die Bedeutung und Problematik von Mangan in der Wasserwirtschaft wurde man aufgrund der *Breslauer Mangankatastrophe* (1914), bei der es zu einer Rohrnetzverschlammung kam (TILLMANS, 1914; zit. in BOHM, 1991).

Laut WHO kann eine erhöhte Einnahme von Mangan über das Trinkwasser zu neurologischen Schäden führen. Dies konnte aber durch Studien nicht vollständig belegt werden. Aufgrund möglicher gesundheitsschädlicher Auswirkungen schlägt die WHO einen provisorischen gesundheitsbezogenen Grenzwert von 0,4 mg/l vor. Als Grenzwert zum Schutz vor unerwünschten technischen Auswirkungen werden 0,1 mg/l angegeben (WHO, 2006). Gemäß der österreichischen und deutschen Trinkwasserverordnung als auch der Drinking Water Directive der EU ist für Trinkwasser ein Grenzwert von 0,05 mg/l Mangan einzuhalten (BGBI. II (304/2001); BGBI. I (2001); DWD (98/83/EC)).

4.1.1 Physikalische und chemische Randbedingungen; Stabilitätsdiagramme

pH-Wert und Redoxpotential

Elektronen und Protonen sind die entscheidenden Parameter für Prozesse, die in natürlichen Gewässern ablaufen (SIGG und STUMM, 1991). Wässrige Lösungen beinhalten weder freie Protonen, noch freie Elektronen. Man kann jedoch aufgrund des pH-Wertes und des Redoxpotentials auf relative Protonen- und Elektronenaktivitäten schließen. Diese geben die Tendenz einer Lösung an, Protonen bzw. Elektronen aufzunehmen oder abzugeben (STUMM und MORGAN, 1996).

In welcher Form Mangan vorliegt, hängt stark vom pH-Wert und dem Redoxpotential des jeweiligen Wassers ab. Ein hoher pH-Wert und ein hohes Redoxpotential fördern eine Oxidation, ein niedriger pH-Wert und ein niedriges Redoxpotential eine Reduktion (GROTH und CZEKALLA, 2004).

Redoxreaktionen

Oxidation und Reduktion sind miteinander gekoppelte Prozesse. Aufgrund der Koppelung spricht man von Redoxreaktionen. Da es keine freien Elektronen gibt, kommt es bei jeder Oxidation eines Stoffes gleichzeitig zu einer Reduktion eines anderen Stoffes, des Redoxpartners, und umgekehrt. Bei der Oxidation kommt es zur Abgabe von Elektronen und einer Erhöhung der Oxidationszahl; Bei der Reduktion zu einer Aufnahme von Elektronen und einer Erniedrigung der Oxidationszahl. Der Elektronentransfer bewirkt eine Veränderung der Oxidationszahlen der Redoxpartner. Die Oxidationszahl entspricht der elektronischen Ladung eines einatomigen Ions wie z.B. Mn^{2+} bzw. bei Molekülen und komplexeren Ionen stellt die Oxidationszahl eine hypothetische Ladung, die ein Atom hätte, wenn das Molekül oder Ion dissoziieren würde, dar (STUMM und MORGAN, 1996; MORTIMER, 1996).

Stabilitätsdiagramme von Mangan und Eisen (Abbildung 4)

In pe-pH-Diagrammen, sogenannten Stabilitätsdiagrammen, können die Spezies, die sich abhängig von pH-Wert und Redoxpotential bilden, nebeneinander dargestellt werden. Die dargestellten Spezies geben Gleichgewichtszustände wieder und sind als Tendenz zu verstehen, da die Kinetik von Redoxprozessen eine wichtige Rolle spielen kann. Im Gegensatz zu Protonentransferprozessen sind Elektronentransferprozesse häufig langsam. Es ist auch möglich, dass sie, in Abwesenheit eines Katalysators, gar nicht statt finden. Zur Oxidation kommt es daher oft nur in Gegenwart eines Katalysators oder von Mikroorganismen. Im Falle von Mangan ist die Kinetik stets in die Überlegungen mit einzubeziehen (STUMM und MORGAN, 1996; SIGG und STUMM, 1991).

Abbildung 4 zeigt die Stabilitätsdiagramme von Eisen und Mangan für die angegebenen Randbedingungen. Auf der x-Achse ist der pH-Wert aufgetragen, auf der y-Achse ist der pe-Wert, der ein Maß für die Elektronenkonzentration ist bzw. der Eh-Wert (Redoxpotential) in Volt aufgetragen. Links unten herrschen saure stark reduzierende Bedingungen, rechts unten basische reduzierende Bedingungen, links oben saure oxidierende Bedingungen und rechts oben basische oxidierende Bedingungen.

Die zwei äußeren parallel verlaufenden Linien stellen den Stabilitätsbereich von Wasser dar. Oberhalb des Bereiches wird Wasser oxidiert und liegt als Sauerstoff vor, unterhalb wird es zu Wasserstoff reduziert. Innerhalb des Stabilitätsfelds von Wasser sind nun verschiedene Reaktionssysteme darstellbar. In Abhängigkeit von pH-Wert und Redoxpotential kann gezeigt werden, welche Oxidationsstufen und welche Bindungsformen Elemente eingehen und in welchen Bereichen diese stabil sind. Zur Berechnung der Grenzen zwischen den unterschiedlichen Bindungsformen, werden die Redoxgleichungen formuliert und die Massenkonstanten berechnet. Die schrittweise Vorgehensweise kann bei APPELO und POSTMA (1993) oder STUMM und MORGAN (1996) nachgelesen werden.

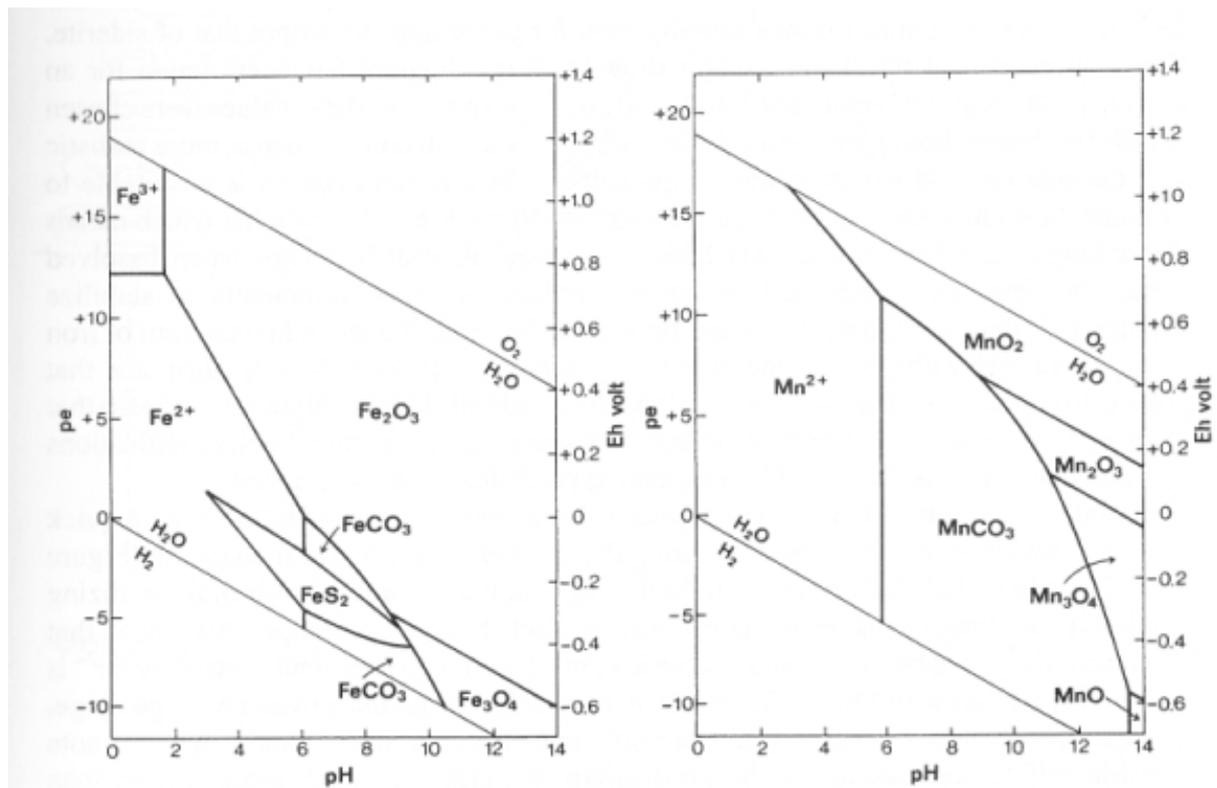


Abbildung 4 Stabilitätsdiagramme für Eisen und Mangan bei 25°C, mit $\Sigma S=10^{-6}$ und $TIC=10^0$ M. Feststoff-Lösungs-Grenzen sind für $[Fe^{2+}]=10^{-6}$ gezeichnet (modifiziert aus KRAUSKOPF 1979, zit. in APPELO und POSTMA, 1993)

Redoxsequenz (STUMM und MORGAN, 1996)

In Abbildung 5 ist die Abfolge der Redoxreaktionen in natürlichen Gewässern dargestellt. Die Reaktionen sind mikrobiell geförderte Prozesse. Die Oxidation von organischem Material im Wasser erfolgt anfänglich durch Reduktion von gelöstem Sauerstoff. Sie erfolgt bei pH 7 bei einem pe-Wert von 13,8. Wenn der pe-Wert etwas niedriger liegt bzw. kein Sauerstoff mehr zur Verfügung steht, kommt es zur Reduktion von NO_2 (Denitrifikation) und NO_3 . Ist MnO_2 vorhanden, kommt es etwa gleichzeitig zur Denitrifikation auch zur Reduktion von Mn(IV) zu Mn(II). Es folgt die Reduktion von Fe(III) zu Fe(II). Bei negativem pe-Niveau erfolgen die Reduktion von organischem Material (Fermentation), die Sulfatreduktion und schließlich die Reduktion von CO_2 und dadurch die Bildung von Methan.

Diese Abfolge kann z.B. in einem eutrophen See in der Vertikalen beobachtet werden. Bezogen auf die Zeit gilt die Abfolge für geschlossene Systeme (STUMM und MORGAN, 1996).

Umgekehrt zeigt die Redoxsequenz, dass Mangan gegen Ende der Oxidationsabfolge steht. Bevor es zu einer Oxidation von Mangan kommen kann, müssen alle anderen reduzierten Phasen mit niedrigerer Spannung oxidiert worden sein. Verglichen mit Eisen wird die Manganoxidation zusätzlich sowohl durch Fe(II) als auch Ammonium und Nitrit gehemmt. Aufgrund dessen ist in der Wasseraufbereitung die Entmanganung die letzte Verfahrensstufe im Aufbereitungsprozess (GROTH und CZEKALLA, 2004; vgl. auch Kap. 3.3).

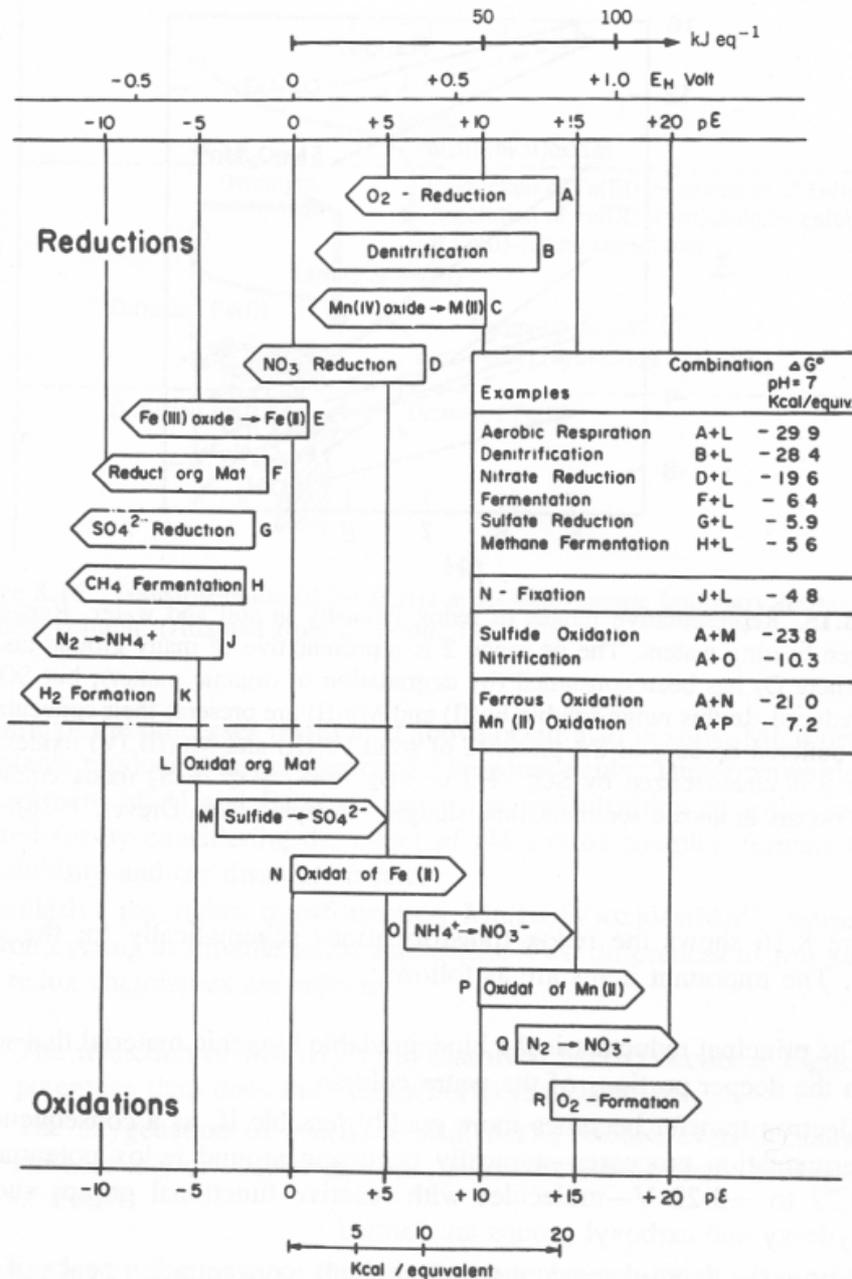


Abbildung 5 Sequenz mikrobiell gesteuerter Redoxprozesse (aus STUMM und MORGAN, 1996)

Bedeutung der Mikroorganismen

Die meisten Redoxreaktionen würden theoretisch sehr langsam, mit kaum messbarer Geschwindigkeit, ablaufen. In der Natur werden die Reaktionen durch Mikroorganismen erheblich beschleunigt. Diese sind aufgrund ihrer Enzyme in der Lage die Bedingungen für die Stoffumsetzung zu optimieren. Sie erhöhen die Elektronenbeweglichkeit und verschieben lokal die Redoxspannung. Mikroorganismen nützen die freiwerdende Energie für ihren Stoffwechsel und können daher nur Reaktionen in die Richtung begünstigen, in der Energie frei wird (GROTH und CZEKALLA, 2004).

4.2 Grubenwässer

Einen Überblick über Bergbauabfälle gibt LOTTERMOSER (2003). Grubenwässer fallen bei Bergbauarbeiten in großen Mengen an, da offene Gruben und Untertagebauarbeiten meist bis unter den lokalen Grundwasserspiegel reichen und entwässert werden müssen. Werden bedeutende Grundwasserleiter angeschnitten, oder handelt es sich um feuchte Klimate, ist es möglich, dass Wassermengen bis zu über 100 000 l/min anfallen und abgepumpt werden müssen, um den Bergbau zu ermöglichen. Des Weiteren fallen Abwässer beim Kohle waschen, bei der Staubbekämpfung und im Zuge von Mineralverarbeitungsprozessen und hydrometallurgischen Extraktionen an.

Da die Wässer in direktem Kontakt mit dem Gestein stehen und aus diesem Minerale lösen, führen sie hohe gelöste und partikuläre Frachten. Bei der Einleitung der verunreinigten Wässer in ein Gewässer, kann es daher zu Trübungen, Sedimentation und Veränderungen der Temperatur und des Wasserchemismus kommen. Dies kann sich schädlich oder auch toxisch auf Pflanzen und Lebewesen auswirken.

Saure Grubenwässer (*Acid mine drainage, AMD*) sind besonders umweltschädlich und schwierig Hand zu haben. Sie entstehen durch die Oxidation von sulfidhaltigen Mineralien. Aber auch neutrale und alkalische Grubenwässer können sich negativ auf die Umwelt auswirken.

Die Zusammensetzung von Grubenwässern ist stark vom Muttergestein und den chemischen Zusätzen bei Abbau- und Bearbeitungsmethoden abhängig. Die Abwässer die beim Kohleabbau entstehen sind oft besonders salzhaltig, da chlorid- und sulfathaltige Salze aus den marinen Sedimentgesteinen zwischen den Kohleflözen gelöst werden. Unabhängig vom abgebauten Gestein, den angrenzenden Gesteinsschichten und verwendeten chemischen Zusätzen zählen die Hauptkationen (z.B. Al^{3+} , Si^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ und K^+) und Anionen (z.B. Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-) zu den wesentlichen Bestandteilen jedes Grubenwassers. Eisen, Mangan und Aluminium sind in *AMD* in erhöhten Konzentrationen enthalten.

Wichtige Parameter von Grubenwässern sind des Weiteren auch (nach BROWNLOW, 1996; DREWER 1997; APPELO und POSTMA 1999, FICKLIN und MOSIER 1999; zit. in LOTTERMOSER, 2003): Das Redoxpotential, welches auch über die Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Konzentration bestimmt werden kann, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Härte, Alkalinität, Acidität, gesamte gelöste Feststoffe (*TDS, total dissolved solids*), gelöster Sauerstoff, Trübe, Temperatur und Salinität.

Es bestehen verschiedene Klassifizierungssysteme für Grubenwässer. Eine einfache Klassifizierung ist über den pH-Wert möglich (nach MORIN und HUTT, 1997, zit. und mod. in LOTTERMOSER, 2003):

- *Extrem sauer*: $\text{pH} < 1$; durch Sulfid-Oxidation und Hydrolysereaktionen; bei stark pyrithaltigen Gestein, wenn Pufferkapazität erschöpft ist;
- *Sauer*: $\text{pH} < 5,5$; durch Oxidation von Fe-reichen Sulfiden; bei Basismetall-, Gold- und Kohleabbau;
- *Neutral bis alkalisch*: $\text{pH} 6-10$; entstehende Säure wird gepuffert, oder Fe-reiche Sulfide nicht vorhanden; Hohe Alkalinität durch Lösung von Karbonaten, Alkalioxiden, Hydroxiden und Silikaten; bei Diamant-, Basismetall-, Gold-, Uranium-, Eisen-, und Kohleminen;
- *Salzhaltig*: pH sehr variabel; pH beeinflusst Konzentration der aquatischen Ionen; bei Abbau von Kohle und Industriemineralien wie Evaporit, Kaliumcarbonat, Halit und Borax.

4.3 Hydrochemische Grundlagen

4.3.1 Sorptionsprozesse

Die Anreicherung eines Stoffes aus einer Flüssigkeit oder der gasförmigen Phase an oder in einen Feststoff, bezeichnet man als Sorption. Wird der sorbierte Stoff an die feste Phase angelagert spricht man von Adsorption, wird er in den Feststoff eingelagert spricht man von einer Absorption (HOBBY und GIMBEL, 2004). Im Weiteren wird auf Adsorptionsprozesse in wässriger Lösung Bezug genommen. Abhängig von den wirkenden Kräften kann zwischen physikalischer Sorption (Physisorption) und Chemisorption unterschieden werden. Bei der Physisorption beruht die Bindung auf der Wirkung von Van der Waals-Kräften, bei der Chemisorption kommt es zu einer chemischen Bindung (ROUQUEROL et al., 1999). Die auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhenden Adsorptionsprozesse (Physisorption) sind meist reversibel, wohingegen die durch Chemisorption gebundenen Substanzen nur schwer remobilisiert werden können (VOIGT, 1990).

Unter Adsorption in wässriger Lösung versteht man die Anreicherung eines oder mehrerer Stoffe an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase. Adsorption ist ein wichtiger in der Natur vorkommender Prozess. Grenzflächen stellen die Basis für viele chemische Reaktionen dar. Vor allem die Oberflächen kleiner Partikel mit großen spezifischen Oberflächen (inorganische Kolloide, wie Tonminerale, Metalloxide, Metallhydroxide und Metallkarbonate und organisches Material als auch lebendige Mikroorganismen) spielen hier eine bedeutende Rolle (STUMM und MORGAN, 1996; vgl. VOIGT, 1990). Die spezifische Oberfläche gibt die verfügbare Oberfläche eines Materials pro Masseneinheit an, bestimmt durch eine definierte Methode, und setzt sich aus der inneren und äußeren Oberfläche des untersuchten Materials zusammen. Hierbei ist der Anteil der inneren Oberfläche oft größer, als der Anteil der äußeren Oberfläche. Bei porösen Feststoffen stellt die innere Oberfläche die Oberfläche der Porenwände dar und die äußere Oberfläche die Oberfläche der außen liegenden Poren (ROUQUEROL et al., 1999). Bei Tonmineralen (Schichtsilikate) beruht die hohe innere Oberfläche auf ihrer Quellfähigkeit, d. h. der Verfügbarkeit der Oberfläche zwischen den Schichten (VOIGT, 1990).

Auch in der Technik und Industrie wird Adsorption an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase vielfach eingesetzt. Die Wasseraufbereitung ist eines vieler Anwendungsgebiete (ROUQUEROL et al., 1999).

Begriffsbestimmungen gemäß der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry; vgl. Abbildung 6; HOBBY und GIMBEL, 2004; ROUQUEROL et al., 1999)

- *Sorptiv bzw. Adsorptiv*: zu sorbierende Komponente der fluiden Phase
- *Sorbens bzw. Adsorbens*: Feststoff, auf dessen Oberfläche es zur Adsorption kommt
- *Adsorbt*: adsorbiertes Adsorptiv
- *Adsorbat*: Gesamtheit des Adsorbens und an dessen Oberfläche angereicherten Adsorptivs

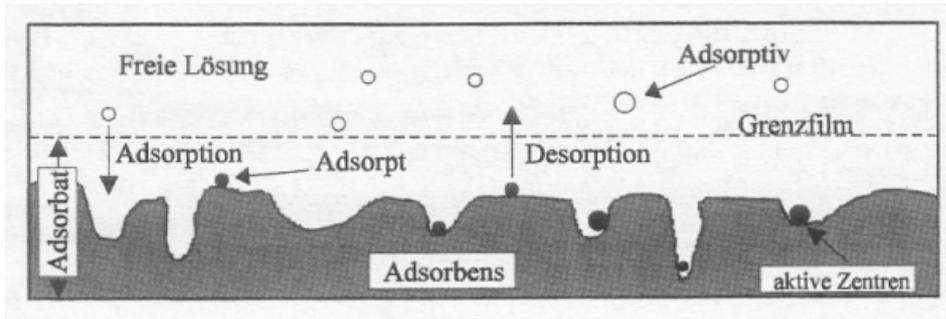


Abbildung 6 Begriffsbestimmung bei der Adsorption (aus KIENLE und BÄDER (1980), mod. in HOBBY und GIMBEL, 2004)

Oberflächen von Oxiden in Wasser (STUMM und MORGAN, 1996)

Auf den Oberflächen der meisten natürlich vorkommenden Feststoffe befinden sich funktionelle Gruppen, wie $-OH$, $-SH$, und $-COOH$. Für Metalloxide, die in Kontakt zu Wasser stehen, lässt sich die Oberfläche mit $\equiv S-OH$ beschreiben ($\equiv S$ steht für Oberfläche (*surface*)). Die verschiedenen Oberflächenhydroxide, die gebildet werden, können sich strukturell und chemisch voneinander unterscheiden. Als $S-OH$ werden sie vereinfacht zusammengefasst (vgl. Abbildung 7).

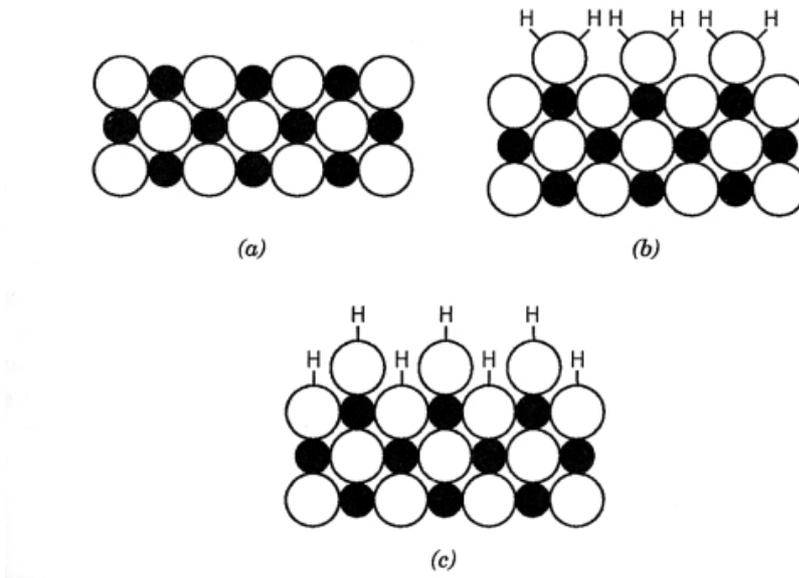
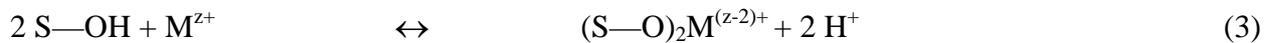


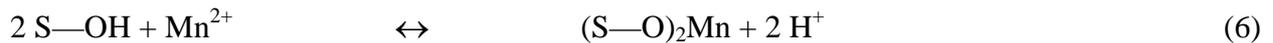
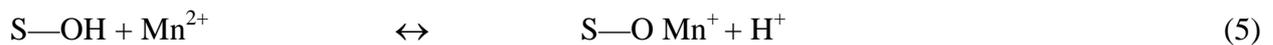
Abbildung 7 Schematischer Querschnitt einer Metalloxydoberfläche. •, Metallionen; O, Oxidionen. a) Die Metallionen an der Oberfläche haben eine verringerte Koordinationszahl; Sie verhalten sich wie Lewis-Säuren und tendieren in wässriger Lösung dazu Wassermoleküle zu binden (b). Für die meisten Oxide scheint die dissoziative Chemisorption von Wassermolekülen energetisch am günstigsten zu sein (c). Durchschnittliche Oberflächendichte von 5 (typischer Bereich von 2-12) Hydroxylgruppen pro nm^2 Oberfläche eines Oxidminerals (aus SCHINDLER, 1981, zit. in STUMM und MORGAN, 1996).

Die Oberflächengruppen sind amphoterisch, das heißt sie können als Lewis-Base oder Lewis-Säure fungieren. Im ersten Fall kann nach Abgabe eines H^+ -Ions ein Kation (Metallion, Proton) adsorbiert werden, im zweiten Fall kann ein Anion anstelle des OH^- -Ions gebunden werden (Ligandenaustausch).

Die Adsorption eines Metallions an eine Oberfläche (z.B. Metalloxyd) kann wie folgt dargestellt werden (S steht für Oberfläche (*surface*), M für Metall):



Bei einer Adsorption von Mangan (Mn^{2+}) kommt es gemäß Formel (2) und (3) zur Freisetzung von 2H^+ -Ionen:



pH-Abhängigkeit der Sorptionsprozesse (STUMM und MORGAN, 1996)

Aus den Formeln (2)-(4) ist ersichtlich, dass es durch die Adsorption eines positiv geladenen Metallions aufgrund der Freisetzung von H^+ -Ionen zu einer Senkung des pH-Wertes der Lösung kommt. Das Ausmaß der Sorption ist stark pH-abhängig. Je höher der pH-Wert, also je geringer die Menge an H^+ -Ionen in Lösung, umso eher kommt es zur Sorption von Metallionen. Es herrscht eine stetige Konkurrenz zwischen verschiedenen Kationen in Lösung (Metallion versus H^+ -Ion und Metallion versus andere Metallionen) um die Adsorptionsplätze auf der Oberfläche des Feststoffes.

Bildung von Oberflächenkomplexen mit Metallionen (STUMM und MORGAN, 1996)

Das Metallion kann abhängig von der Art der Bindung und der Distanz zur Feststoffoberfläche einen innersphärischen oder einen außersphärischen Komplex bilden (vgl. Abbildung 8). Bei innersphärischen Komplexen besteht eine chemische Bindung zwischen Metall und Sauerstoff, der Abstand zur Oberfläche ist sehr gering. Im Falle von außersphärischen Komplexen, wurde aufgrund von elektrischen Kräften eine kritische Distanz zwischen Kation und den funktionellen Gruppen der Feststoffoberfläche unterschritten. Das Kation und die als Base wirkende Oberfläche werden, ähnlich einem Ionenpaar, von einem oder mehreren Wassermolekülen getrennt. Außerhalb dieses Bereiches kommt es zur Bildung einer diffusen Doppelschicht (vgl. Abbildung 8).

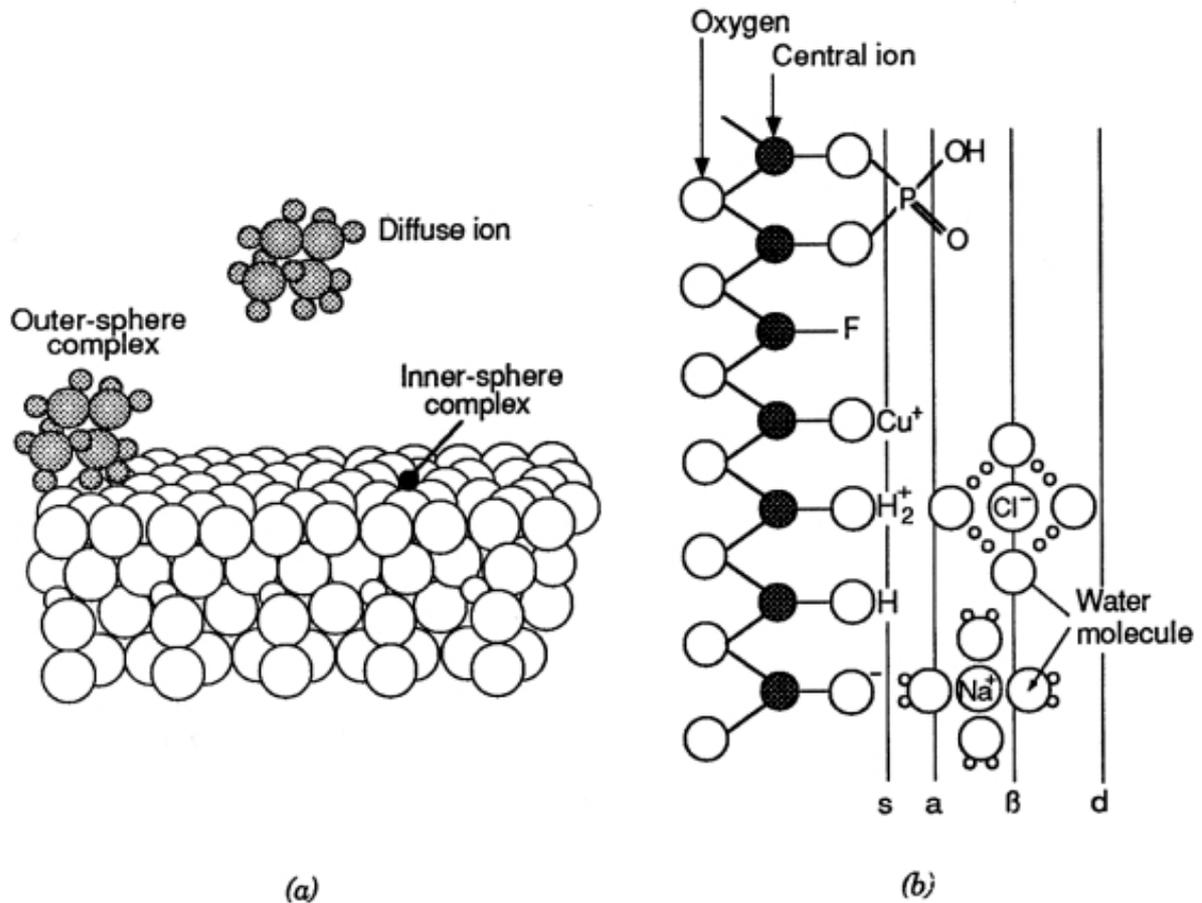


Abbildung 8 a) Oberflächenkomplexbildung eines Kations auf einer Hydroxidoberfläche: Das Ion bildet einen innersphärischen Komplex, einen außersphärischen Komplex oder ist Teil der diffusen Doppelschicht. b) Schematische Darstellung einer Hydroxidoberfläche; die Linien stellen die verschiedenen Ebenen (Abstände) dar; „s“ (Oberflächen-Hydroxylgruppen), „a“ (innersphärische Komplexe), „β“ (außersphärische Komplexe) und „d“ (diffuser Ionenschwarm) (aus SPOSITO 1984, zit. und adapt. in STUMM und MORGAN, 1996)

Innersphärisch gebundene, außersphärisch gebundene Metalle und Metalle, die Teil der diffusen Doppelschicht sind, unterscheiden sich bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften. So besitzen sie z.B. ein unterschiedliches Redoxpotential.

Adsorptionskinetik (STUMM und MORGAN, 1996)

Bevor es zur eigentlichen Adsorption kommen kann, muss ein Transport des zu adsorbierenden Stoffes durch Konvektion und bzw. oder Diffusion zur Oberfläche des adsorbierenden Stoffes vorangehen. Anschließend führen folgende Prozesse führen zur Anlagerung an die Oberfläche: Bildung einer Bindung, Dehydratation, Oberflächendiffusion und Verbindungen zwischen den adsorbierten Stoffen.

Vereinfacht kann man den Adsorptionsprozess in zwei Schritte unterteilen: a) dem Transport eines gelösten Stoffes (Adsorptiv) zur Oberfläche eines Feststoffes und b) dem an der Grenzfläche stattfindenden Transfer des Adsorptivs von der Lösung zum Adsorptionslayer. Diesen Schritt bezeichnet man als *intrinsic adsorption* (eigentliche Adsorption).

Sorptionsraten sind meist stark dominiert vom Transport des gelösten Stoffes. Dies gilt vor allem für Systeme im Untergrund (z.B. Böden). Hier wird zwischen makroskopischen (Bewegung

aufgrund von Konvektion und Dispersion) und mikroskopischen (Bewegung aufgrund von Molekular- bzw. Massenverteilung) Prozessen unterschieden. Die eigentlichen Adsorptionsreaktionen laufen zumeist relativ schnell ab.

4.3.2 Oxidationsprozesse: Homogene und heterogene (katalytische) Oxidation

Zur Oxidation von Mn(II) durch Sauerstoff kommt es erst bei relativ hohen pH-Werten. In natürlichen Gewässern, ist die Mn-Oxidation möglich, da diese vor allem durch Mn-Bakterien oder durch Oberflächen an die das Mn(II) adsorbiert wurde, katalysiert wird (SIGG und STUMM, 1991).

Die Oxidation von Mn(II) kann grundsätzlich homogen und heterogen (katalytisch beschleunigt) erfolgen, wobei in natürlichen Wässern die heterogene Oxidation immer der homogenen Reaktion überwiegt (MARTIN, 2005).

Die Oxidation von Mangan mit Sauerstoff zu Mangandioxid als Endprodukt kann wie folgt geschrieben werden (HEM und LIND, 1983):



Gleichung (7) ist die Summe eines zweistufigen Kreisprozesses von Oxidation (8) und Disproportionierung (9) (HEM und LIND, 1983):



Homogene Oxidation

Homogene Oxidation bedeutet, dass die Oxidation von gelöstem Mangan in der gelösten Phase (gleiche Phase) stattfindet. Die Oxidationsraten von Mn(II) sind ohne Katalyse meist sehr langsam. MARTIN (2005) bringt ein Beispiel: Bei p_e 10 und pH 8 bleibt gelöstes Mn(II) für Jahre in Lösung, obwohl Oxidation und Fällung von Manganoxiden thermodynamisch möglich wäre. Wird der pH weiter erhöht, steigt die Übersättigung und Mn(II) wird oxidiert und fällt aus. Es kommt zuerst zur Bildung von Mn(III)-Hydroxiden. Mn(IV) in Form von MnO_2 bildet sich erst nach einem Alterungsprozess (HEM und LIND, 1983).

Bei neutralem pH ist die Reaktion 10^6 Mal langsamer als bei Eisen. Erst ab $\text{pH} > 8$ wird die Oxidationsrate für technische Anwendungen relevant. Mn(III) als Oxidationsprodukt formt Mn-Hydroxidflocken. Diese stellen Sorptionsoberflächen für Mn(II) dar und fördern so die weitere Oxidation von Mn(II) (Autokatalyse). Hier ist es schwierig zwischen homogenen und heterogenen Oxidationspfaden zu unterscheiden, da sie gleichzeitig auftreten und experimentell kaum trennbar sind (MARTIN, 2005).

Heterogene Oxidation (Katalytische Oxidation)

Heterogene Oxidation liegt vor, wenn die Oxidation eines gelösten Stoffes durch einen Feststoff gefördert, also katalysiert wird. Man spricht auch von katalytischer Oxidation (MARTIN, 2005).

Ein Katalysator ist ein Stoff, durch dessen Anwesenheit die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht wird. Handelt es sich um einen echten Katalysator, wird dieser dabei selbst nicht

verbraucht. Damit er wirken kann muss er jedoch Teil der Reaktion sein, dies kann z.B. über eine zweistufige Reaktion geschehen. Durch den Katalysator wird ein alternativer Ablauf bzw. Pfad der Reaktion ermöglicht, bei dem die Aktivierungsenergie insgesamt niedriger ist, als bei der unkatalysierten Reaktion (MORTIMER, 1996). MARTIN (2005) macht keine Unterscheidung zwischen echten Katalysatoren und unechten Katalysatoren, sondern spricht von einem Katalysator, wenn ein Feststoff die Rate eines gewünschten Prozesses verstärkt, ungeachtet davon, ob er verbraucht wird.

Zur katalytischen Oxidation kommt es nach einer vorhergehenden Adsorption eines gelösten Stoffes (z.B. Mn^{2+} , Fe^{2+}) an eine Metalloxydoberfläche (vgl. Kap. 4.3.1). Die Metallionen werden an die OH-Gruppen der Oxidoberflächen gebunden. Dies kann auf fremden Oberflächen geschehen (z.B. Mn(II) auf FeOOH) oder mit Hilfe des gleichen Elementes vorliegend als Feststoff (z.B. Mn(II) auf MnOOH oder MnO_2). Hierbei wird durch die Oxidation immer mehr Feststoff gebildet, und durch diesen die Oxidation immer weiter beschleunigt. Dieser Prozess wird als Autokatalyse bezeichnet. Mit fortschreitender Oxidation kommt es zu einer Zunahme der Oberfläche und einhergehend zu einem Anstieg der Oxidationsrate (MARTIN, 2005).

Mangan-Oxidationskinetik

Anhand der Formeln (10)-(12), ist erkennbar, dass die Oxidationsrate in erster Ordnung vom Sauerstoffgehalt und der Mangankonzentration und in zweiter Ordnung vom pH-Wert abhängt. Bei der heterogenen Oxidation wird die Rate außerdem durch die Anzahl der verfügbaren Sorptionsplätze beeinflusst (vgl. MARTIN, 2005; STUMM und MORGAN, 1996; SUNG und MORGAN, 1981). MARTIN (2005) gibt folgende Mn-Oxidationsraten an:

- Homogene Mn-Oxidation

$$\begin{aligned} - (d[Mn^{2+}]/dt)_{\text{homo}} &= k_2 [O_2] [Mn(OH)_2] & (10) \\ &= (k_2 \beta_2 [Mn^{2+}] / [H^+]^2) K_H P_{O_2} \end{aligned}$$

mit $\log k_2 = +1,7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $\log \beta_2 = -22 \text{ M}^2$.

- Heterogene Mn-Oxidation

$$- (d[Mn^{2+}]/dt)_{\text{hetero}} = k (\beta_s [Mn^{2+}] [>SOH]_{(\text{mol}/\text{m}^2)} / [H^+]^2) (K_H P_{O_2}) (A_{(m^2)} / V_{(L)}) \quad (11)$$

bei Mn^{2+}/O_2 Reaktion auf FeOOH mit $\log k = -0,16 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $\beta_2 = 10^{-12,7} \text{ M}$ und $[>SOH] = 1,6 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$.

- Heterogene Autokatalytische Mn-Oxidation

$$- (d[Mn^{2+}]/dt)_{\text{autocatalytic}} = k [MnO_x(s)] [Mn^{2+}] \quad (12)$$

mit $k = 5 \times 10^{18} \text{ M}^{-4} \text{ d}^{-1}$; MnO_x bestehend z.B. aus MnOOH, Mn_3O_4 , MnO_2 oder Birnessit.

STUMM und MORGAN (1996) betonen, dass bei der Manganoxidation ohne beigegebenen Katalysator, die autokatalytischen Reaktionen für das Ratengesetz ausschlaggebend sind. Dies ist in Abbildung 9 b an den gekrümmten Kurven gut erkennbar. Bei konstantem pH und Sauerstoffgehalt und ohne zu Beginn vorhandene Sorptionsoberflächen, lässt sich die Mn-Oxidationsrate, wie folgt, formulieren (vgl. auch MORGAN (1967), zit. in SUNG und MORGAN, 1981):

$$- \frac{d[Mn(II)]}{dt} = k_0 [Mn(II)] + k [Mn(II)] [MnO_2] \quad (13)$$

In (13) kann für $[\text{MnO}_2]$ auch $[\text{MnO}_x]$ eingesetzt werden (MORGAN (1967), zit. in SUNG und MORGAN, 1981), da die Oxidationsprodukte durchschnittliche Oxidationsgrade von $\text{MnO}_{1,3}$ bis $\text{MnO}_{1,9}$ aufweisen (STUMM und MORGAN, 1996).

Der Prozess basiert auf folgendem Muster (STUMM und MORGAN, 1996):

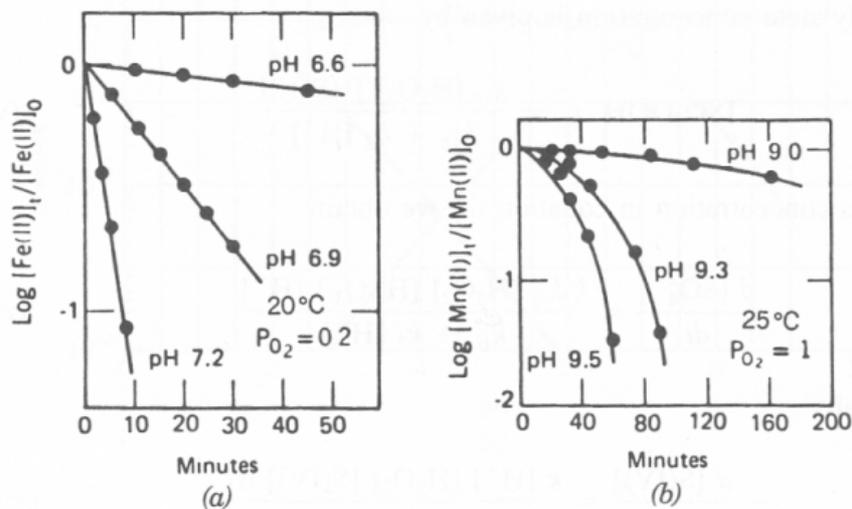
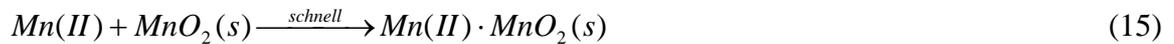


Abbildung 9 Vergleich der Kinetik der Oxidation von Fe(II) und Mn(II) durch Sauerstoff. Alle Experimente wurden mit gelösten Fe(II)- und Mn(II)-Konzentrationen kleiner 5×10^{-4} M durchgeführt. Der pH-Wert wurde durch kontinuierliche Begasung von HCO_3^- -Lösungen von bekannter Alkalinität durch CO_2 - und O_2 -haltige Gasmischungen kontrolliert. a) Oxidation von Fe(II) durch Sauerstoff in bikarbonatischen Lösungen. b) Entfernung von Mangan durch Oxidation durch Sauerstoff in bikarbonatischen Lösungen (aus SINGER und STUMM, 1970 und MILLERO et al., 1987, zit. in STUMM und MORGAN, 1996).

Die Oxidationsraten sind außerdem temperaturabhängig. Je höher die Temperatur, desto höher ist die Oxidationsrate (GROTH und CZEKALLA, 2004; HEM, 1981).

Die Kinetik für die Manganoxidation kann gemäß GROTH und CZEKALLA (2004) auch durch folgende Formel zusammengefasst werden:

$$\frac{-d[\text{Mn}^{2+}]}{dt} = k_0 [\text{Mn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 p_{\text{O}_2} T + k [\text{MnO}_x \cdot z\text{H}_2\text{O}] [\text{OH}^-]^2 p_{\text{O}_2} T. \quad (17)$$

Hierbei ist k_0 die Konstante für die homogene Oxidation und k die Konstante für die heterogene, katalytisch geförderte Oxidation. Die Oxidationsrate ist von der Mangankonzentration, der Sauerstoffkonzentration, der Temperatur (alle 1. Ordnung) und von der OH^- -Konzentration in 2. Ordnung abhängig (GROTH und CZEKALLA, 2004).

4.3.3 Oxidationsprodukte von Mangan

Mögliche Oxidationsprodukte von Mangan sind Hausmannit (Mn_3O_4), Feitknechtit ($\beta\text{-MnOOH}$; Mn_2O_3), Manganit ($\gamma\text{-MnOOH}$, Mn_2O_3) oder verschiedene Formen von Mangandioxid (MnO_2).

Wobei hier die Stabilität von Birnessit zu γ -MnO₂ zu Pyrolusit zunimmt (HEM und LIND, 1983; vgl. Tabelle 2 und Kap. 4.1.1, Abbildung 4).

Zur Bildung von Fällungsprodukten von Mangan kommt es erst ab einem pH-Wert größer 8. Wenn Sauerstoff verfügbar ist, bildet sich ein dunkelbrauner bis schwarzer Niederschlag. Die Fällungsprodukte sind meist hydratisiert, nicht stöchiometrisch und negativ geladen. Aufgrund dessen sorbieren sie Kationen und wirken katalytisch für eine weitere Oxidation (COUGHLIN und MATSUI, 1976). Mit einer Bildung von Rodochrosit (MnCO₃) anstelle eines Manganoxides ist nur zu rechnen, wenn sehr wenig Sauerstoff verfügbar ist und die Lösung mit CO₃ angereichert ist (HEM und LIND, 1983). In diesem Fall kommt es zur Bildung eines weißlichen Niederschlags (COUGHLIN und MATSUI, 1976).

Tabelle 2 Zusammenstellung möglicher Manganspezies (auszugsweise aus HEM und LIND, 1983)

Mn-Spezies	Name
Mn(OH) ₂	Pyrochroit
MnCO ₃	Rhodochrosit
Mn ₃ O ₄	Hausmannit
β -MnOOH	Feitknechtit
γ -MnOOH	Manganit
MnO ₂	Birnessit
γ -MnO ₂	
β -MnO ₂	Pyrolusit

Abbildung 10 zeigt die Kristallmorphologien von Hausmannit, Feitkechtit und Manganit im Laufe eines 8-monatigen Alterungsprozess des Initalprodukts Hausmannit über Feitkechtit zu Manganit (MURRAY et al., 1985).

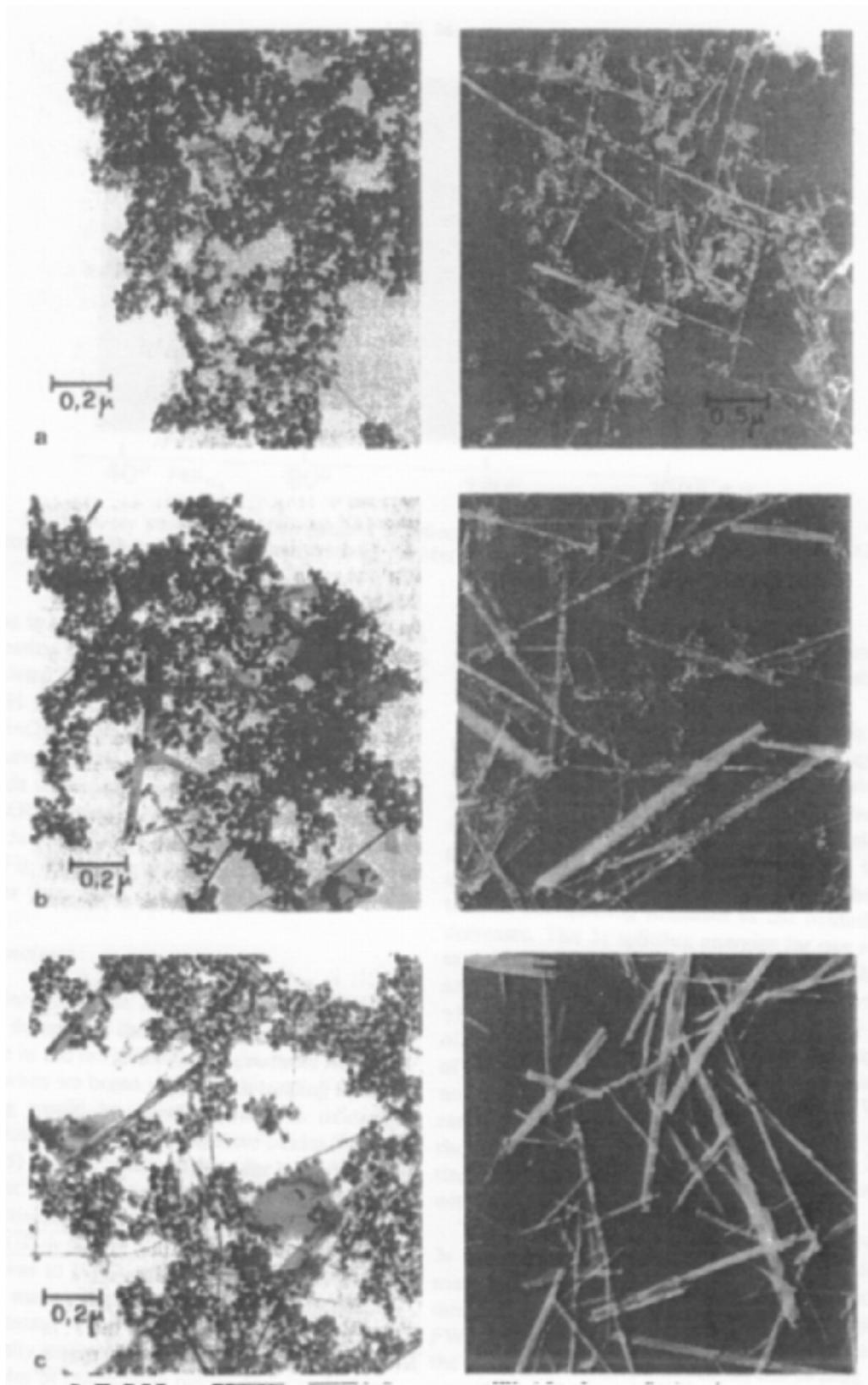


Abbildung 10 Bilder von Mn(II)-Oxidationsprodukten aufgenommen durch ein Transmissions-Elektronenmikroskop. Das Initialprodukt (a), nach einem Monat (b) und nach zwei Monaten (c). (a)-(c) 50.000-fache Vergrößerung; Das Oxidationsprodukt nach drei Monaten (d), nach fünf Monaten (e) und nach acht Monaten (f). (d)-(f) 20.000-fache Vergrößerung, Die drei Proben wurden mit Chrom behandelt. Die kleinen kubischen Bipyramiden sind charakteristisch für Mn_3O_4 , plättchenförmige Kristalle für $\beta MnOOH$ und die nadelförmigen Kristalle für $\gamma MnOOH$ (aus MURRAY et al., 1985).

4.4 Aufbereitung manganhaltiger Wässer

4.4.1 Aufbereitungsverfahren

In Wasser gelöstes Mangan tritt zumeist gemeinsam mit einem Eisengehalt des Wassers auf. In der Fachliteratur wird daher größtenteils die Entmanganung gemeinsam mit der Enteisung betrachtet.

Wie die Stabilitätsfelddiagramme für Eisen und Mangan zeigen (vgl. Abbildung 4), müssen der pH-Wert oder bzw. und das Redoxpotential (durch Sauerstoffzufuhr) erhöht werden, um Eisen und Mangan in die feste Phase zu überführen (GROTH und CZEKALLA, 2004; ROQUES, 1996). Da es bei Mangan durch reine Belüftung nicht zur Bildung von Fällungsprodukten kommt, empfiehlt ROQUES (1996) generell die Zugabe von chemischen Oxidationsmitteln und bzw. oder eine pH-Anhebung auf größer 9. Abbildung 11 zeigt, dass durch Verwendung von katalytisch wirksamem Filtermaterial auch bei niedrigeren pH-Werten und ohne Zugabe von chemischen Oxidationsmitteln sehr hohe Oxidationsraten erreicht werden können (gestrichelte Kurve) (GROTH und CZEKALLA, 2004).

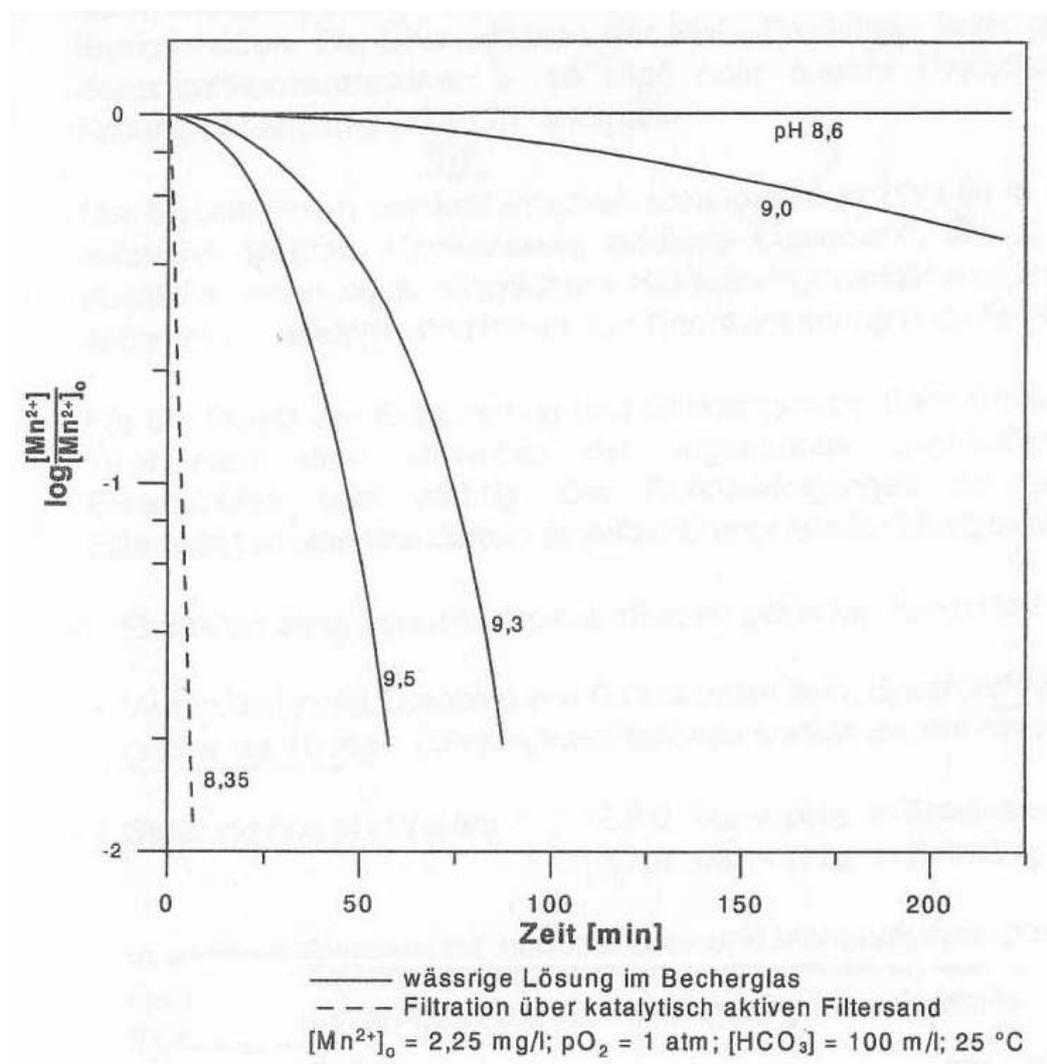


Abbildung 11 Mn^{2+} -Oxidation durch gelösten Sauerstoff als Funktion der Zeit bei verschiedenen pH-Werten. Die gestrichelte Linie zeigt die beschleunigte Oxidation bei Filtration über katalytisch wirksamem Filtersand bei pH 8,35 (aus GROTH und CZEKALLA, 2004)

Aufgrund der in Kap. 4.1.1 erläuterten Redoxsequenz müssen vor der Enteisung und der Entmanganung alle reduzierenden Substanzen, die ein Erreichen der erforderlichen Redoxspannungen verhindern, aus dem Wasser entfernt werden. Das bedeutet, dass vor der Enteisung alle gelösten organischen Verbindungen und Sulfide und vor der Entmanganung noch zusätzlich das gesamte Eisen (II) und Ammonium entfernt werden müssen (GROTH und CZEKALLA, 2004).

Folgende Aufbereitungsverfahren bzw. -schritte werden zur Aufbereitung von manganhaltigen Wässern angewendet (GROTH und CZEKALLA, 2004):

- Sauerstoffeintrag durch Belüftung
- pH-Anhebung
- Offene und geschlossene Schnellfiltration (Kontaktfiltration)
- Einsatz chemischer Oxidationsmittel (z.B. Kaliumpermanganat)
- Unterirdische Verfahren (In-situ-Aufbereitung)

4.4.2 Entmanganungsfilter

Für die Entmanganung von Grund- und Oberflächenwässern wird in vielen Fällen eine Entmanganung über katalytisch wirksame Filter gewählt. Abhängig vom Eisen- und Mangangehalt des Rohwassers sind drei Varianten anwendbar (LAMM, 1976):

- Einstufige Fe^{2+} - Mn^{2+} -Filtration
- Fe^{2+} -Filtration und Entmanganung in getrennten Filterstufen
- Fe^{3+} - Mn^{2+} -Filtration bei weichen bis mittelharten Rohwässern

Die Entmanganung im Filterbett beruht auf dem Prinzip der heterogenen Oxidation (vgl. Kap. 4.3.2 und Kap. 4.3.1) und setzt sich aus der Adsorption gelösten Mangans an das Filtermaterial und einer weitergehenden Oxidation des adsorbierten Mangans zusammen. Auf der Oberfläche von katalytisch wirksamen Materialien, herrschen Bedingungen, die die Oxidation erleichtern. Gelöstes Mangan wird so bei einem pH größer 7,5 in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff auf dem Filtermaterial (z.B. Mangandioxid) oxidiert. Die dabei entstehenden Manganoxide sind wiederum katalytisch wirksam (STEVENSON, 1997; vgl. auch LAMM 1976; RATHSACK, 1995). Es ist auch möglich Quarzsand oder andere Materialien, die unlöslich sind, zu verwenden. Hier ist eine Einarbeitungszeit von mindestens 6 Monaten nötig, damit sich ein ausreichender Manganoxidbelag am Material bildet (LAMM, 1976; RATHSACK, 1995). STEVENSON (1997) empfiehlt aus Kostengründen katalytisch wirksames Material mit herkömmlichem Sand zu mischen. Das katalytisch wirksame Material (z.B. Mangandioxid) dient hierbei als Starter und nach einer gewissen Zeit wirkt durch den gebildeten Manganoxidbelag der gesamte Sand katalytisch. Bezüglich der Bedeutung der Mikroorganismen bei der Entmanganungsfiltration wird auf die Untersuchungen von BOHM (1991) verwiesen.

Bei der Filtration von eisen- und manganhaltigen Wässern wird Fe^{2+} vor Mn^{2+} entfernt. Eisen steht bezüglich Sorptionsaustauscherplätzen in Konkurrenz zu Mangan. Einerseits hat es eine große Affinität zu Manganoxid, außerdem liegt Eisen oft in hohen Konzentrationen vor. In Fe^{2+} - Mn^{2+} -Filtern kommt es daher im oberen Bereich zur Bildung von Eisenhydroxiden (Enteisungszone) und im darunter liegenden Bereich zu Bildung von Manganoxiden

(Entmanganungszone). Da die Filter aufgrund der Enteisungszone öfter rückgespült werden müssen und sich dies nachteilig auf die Entmanganung auswirkt, sollte diese Variante nur bei geringen Fe^{2+} - und Mn^{2+} -Gehalten angewendet werden. Für Entmanganungsfilter ist die Fe^{2+} -Zulaufkonzentration mit 0,2 mg/l begrenzt, da die Entmanganung ab einer Fe^{2+} -Konzentration von 0,3-0,2 mg/l Fe^{2+} beginnt (LAMM, 1976).

Folgende Einflussfaktoren ergeben sich für die Entmanganungsfiltration (LAMM, 1976; RATHSACK, 1995):

- Größe der wirksamen Oberfläche des Materials
- Mangankonzentration des Filterzulaufs
- pH-Wert (Wasserstoffionenkonzentration)
- Konzentration konkurrierender Kationen
- Temperatur
- Konzentration der Hydrogenkarbonationen (Pufferkapazität)
- Filtergeschwindigkeit
- Filterlänge

Sauerstoff muss in erforderlichem Maße für die Oxidation vorhanden sein, wobei lediglich eine geringe Abnahme der Sauerstoffkonzentration parallel zum Manganrückhalt im Filter beobachtet wurde (0,2 mg Sauerstoff für 1 mg Mangan; LAMM, 1976).

Bezüglich des Betriebes von Entmanganungsanlagen ist auf die Bedeutung der Durchführung von Rückspülungen hinzuweisen. Die Art und Weise der Rückspülung ist für das Funktionieren des Filters maßgeblich. RATHSACK (1995) empfiehlt den Filter nur so oft und intensiv rückzuspülen wie nötig, da jede Rückspülung eine Störung des angestrebten Gleichgewichtes zwischen Manganoxidation und Mangansorption darstellt. Wird der Filter zu selten rückgespült kommt es zu Klumpenbildung und Verbackung des Filtermaterials (STEVENSON, 1997). Die Filterlaufzeit und Rückspüldauer, kann aufgrund von Filtrat- und Spülwasseranalysen, als auch durch die Messung des Filterwiderstandes bestimmt werden (LAMM, 1976). Folgende Richtwerte werden angegeben (LAMM, 1976):

- Filterlaufzeit > 3 Tage; nicht länger als 14 Tage; (STEVENSON, 1997: Rückspülung alle 3 Tage in gemäßigten Zonen und alle 2 Tage in tropischen Zonen)
- Spüldauer je 5 bis 10 min für die Phasen „Wasser und Luft“ und „Klarspülen“
- Bei einstufiger Fe^{2+} - Mn^{2+} -Filtration wird die Rückspülungshäufigkeit den Erfordernissen der Enteisung angepasst
- Rückspülungen mit Wasser oder mit Wasser und Luft möglich; Verwendung von ungechlortem Wasser

Die Adsorptionskapazität von Manganoxiden steigt mit zunehmendem pH. Die pH-Senkung aufgrund der einhergehenden H^+ -Desorption wird durch den Karbonatpuffer des Wassers vermindert (RATHSACK, 1995). Bei einer Entsäuerung des Wassers, ist darauf zu achten, dass der pH-Wert nicht den pH-Wert des Kalk-Kohlesäure-Gleichgewichts überschreitet, da es ansonsten zu Kalziumkarbonatausscheidungen kommt. Diese führen zu Verkrustungen des Filtermaterials und unterbinden die katalytische Wirkung, wodurch es zu einer Verringerung der Filtereffizienz kommen kann (STEVENSON, 1997; LAMM, 1976).

5. Material und Methoden

5.1 Laboranalysen

Die Analysen für Wasser- und Feststoffproben wurden im akkreditierten Labor des Grundwasserforschungsinstituts durchgeführt. Die angewandten Analysemethoden entsprechen den in Deutschland vorgeschriebenen DIN-Normen. Alle Werte der Bestimmungsgrenzen basieren auf den Standardarbeitsanweisungen (SOPs) aus dem GFI-Labor.

5.1.1 Analysemethoden für Wasserproben

Physikochemische Parameter

Die pH-Wert-Messungen wurden mit der pH-Elektrode SenTix 21 und mit den pH/mV-Metern pH 340i oder Multi 340i durchgeführt.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit der Messsonde TetraCon 325 und dem Messgerät Multi 340i bestimmt.

Der Sauerstoffgehalt der Wasserproben wurde mit der Sauerstoffsonde CelloX 325 und dem Messgerät Oxi 197 bestimmt. Das Redoxpotential wurde mit einer Glaselektrode SenTix ORP und dem pH/mV Meter pH 340i gemessen.

Die Temperatur wurde bei der Sauerstoffmessung bzw. mit dem Messgerät Multi 340i bei der pH und Leitfähigkeitsmessung mit aufgenommen.

Alle genannten Geräte wurden von der Firma WTW hergestellt. Zu Beginn jedes Messtages wurden die Sonden kalibriert. Die pH-Elektrode wurde mit Standardpufferlösungen 4,01 und 7,0 kalibriert. Zur Kalibrierung der Leitfähigkeitssonde wurde eine Kalibrierungslösung von 1410 $\mu\text{S}/\text{cm}$ verwendet. Für die Kalibrierung der Redox-Elektrode wurden der Messwert und die Temperatur der Kalibrierlösung notiert. Der Messwert und die Temperatur der Wasserprobe wurden anschließend mit Hilfe der Kalibrierdaten auf das Standardpotential umgerechnet.

Kationen (ICP)

Die in einer Wasserprobe gelösten Kationen wurden durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionspektroskopie (ICP-OES) nach DIN EN ISO 11885 (E22) bestimmt. Dafür wurden 20 ml mit Hilfe eines Spritzenfilters auf 0,45 μm filtriert und zur Stabilisierung mit 200 μl 0,1 molarer HNO_3 angesäuert. Die Lagerung der Proben bis zur Messung erfolgte im Kühlschrank unter 10°C. Die Elementbestimmung der Kationen wurde mit dem ICP-OES SPEKTRO CIROSCCD durchgeführt.

Bestimmungsgrenzen in mg/l: Al 0,030; As 0,050; B 0,060; Ba 0,010; Ca 0,025; Cd 0,005; Co 0,010; Cr 0,010; Cu 0,005; Fe 0,010; K 0,157; Mg 0,025; Mn 0,010; Na 0,050; Ni 0,015; P 0,050; Pb 0,050; S 0,060; Si 0,040; Sr 0,005; Zn 0,010.

Anionen (IC)

Die Konzentrationen der Anionen Sulfat, Chlorid, Nitrat und Nitrit wurden mit Hilfe der Ionenchromatographie (IC; Fa. DIONEX, DX-500 mit Leitfähigkeitsdetektor CD-20) bestimmt. Für die Proben wurden 10 ml durch einen 0,45 μm Spritzenfilter filtriert. Die Proben wurden unter 10°C gelagert.

Bestimmungsgrenzen in mg/l: Chlorid 0,196; Nitrit 0,191; Nitrat 0,121; Sulfat 0,175 (Anmerkung: neue Bestimmungsgrenzen; zum Zeitpunkt der Messungen für die vorliegende Arbeit waren die Bestimmungsgrenzen etwas höher).

Mangan (II)- Teststreifen

Zur vorläufigen halbquantitativen Bestimmung der Mangankonzentrationen wurden Teststreifen der Firma Merck verwendet.

Gesamter anorganischer Kohlenstoff (TIC)

Der TIC-Gehalt (gesamter anorganischer Kohlenstoff) wurde am TOC 5000 Shimadzu nach DIN EN 1484 (H3) bestimmt. Für die TIC-Analyse wurde bei der Probennahme die Wasserprobe unfiltriert in ein Headspace-Vial überführt und gasphasenfrei verschlossen. Die Messung erfolgte nach Möglichkeit am gleichen oder dem darauf folgenden Tag.

Bestimmungsgrenzen TIC und TOC: 0,5 mg/l.

5.1.2 Analysemethoden für Feststoffproben

Königswasseraufschluss (Kationen)

Der Königswasseraufschluss dient der Bestimmung der in einer Feststoffprobe enthaltenen Kationen. Es handelt sich um einen Mikrowellenaufschluss mit Königswasser nach DIN EN 13346 (Verfahren C). Königswasser, auch Königssäure genannt, besteht aus einem Teil konzentrierter Salpetersäure und drei Teilen konzentrierter Salzsäure. Zur Analyse werden 0,3 g bis 1 g einer getrockneten und auf <100 µm gemahlene Feststoffprobe benötigt. Die Feststoffproben wurden dafür in einer Planetenschnellmühle gemahlen und anschließend zur Kontrolle durch ein 100 µm-Sieb gepinselt. Mit Hilfe des Königswasseraufschlusses wurden die im Feststoff enthaltenen Kationen extrahiert, in eine volumetrisch definierte Lösung gebracht und anschließend entsprechend der Kationen-Analyse bestimmt (vgl. Kap. 5.1.1). Die ermittelten Stoffkonzentrationen wurden anschließend auf die eingewogene Masse bezogen und in mg/kg angegeben.

Anmerkung: Mit dem Königswasseraufschluss wird der säurelösliche Anteil bestimmt. Es kann aufgrund von schwerlöslichen Oxiden einiger Elemente nicht immer ein vollständiger Aufschluss erzielt werden. Die Masse des analytisch nicht nachweisbaren Anteiles kann bestimmt werden, indem man den Rückstand, der beim Filtrieren der extrahierten Lösung im Filter verbleibt, trocknet und wiegt. Der Rückstand ist meist auf nicht aufgeschlossene Silikate (Hauptbestandteil SiO₂) zurückzuführen. Der Massenbilanzfehler, der bei einer Massenbilanzrechnung verbleibt, müsste ungefähr dem Massenanteil des Rückstandes entsprechen.

Bestimmungsgrenzen: siehe ICP-Analyse.

TOC/TC/S-Analyse

Die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffes (TOC; Total Organic Carbon), des Gesamtkohlenstoffes (TC; Total Carbon) und des Gesamtschwefels (S) erfolgte mittels thermischer Verbrennung der Feststoffprobe in einem Sauerstoff-Strom und der Messung des freigesetzten SO₂- beziehungsweise CO₂-Gases durch eine nichtdispersive Infrarotmesszelle an einem CS-Mat 5500 der Firma Ströhlein. Es wurden etwa 10 g einer getrockneten und auf <100 µm gemahlene Feststoffprobe benötigt.

Der TIC-Gehalt des Feststoffes wurde aus der Differenz des Gesamtkohlenstoffes und des organischen Anteils berechnet (TC = TOC + TIC bzw. TIC = TC - TOC).

Bestimmungsgrenzen TIC und TOC (Feststoff): 50 mg/kg.

Spezifische Oberfläche (BET-Methode)

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode gründet auf der Theorie von Brunauer, Emmet und Teller. Das Messprinzip beruht auf der Bestimmung der Menge des Adsorptives, die notwendig ist, um eine vollständige Adsorbat-Monoschicht um die äußere und die zugänglichen inneren Oberflächen eines Feststoffes zu bilden. Als Adsorptiv wird in der Regel Stickstoff bei 77,3 K (Siedetemperatur) verwendet.

Der getrockneten Probe wird im Probenbehälter bei konstanter Temperatur schrittweise das Adsorptiv (gasförmiger Stickstoff) zugeführt. Die im Gleichgewicht unter dem Gasdruck des Adsorptives an der Probe adsorbierten Gasmengen werden bei jedem Dosierschritt ermittelt und so die Adsorptionsisotherme bestimmt. Aus der Adsorptionsisotherme wird mit Hilfe der BET-Gleichung die Monoschichtkapazität n_m (mol/g) berechnet. Aus der Monoschichtkapazität n_m , dem Platzbedarf eines Stickstoffmoleküles a_m und der Avogadrokonstanten N_A ergibt sich die spezifische Oberfläche S_m ($S_m = n_m \cdot a_m \cdot N_A$) (BAM, 2005; vgl. auch ROUQUEROL et al., 1999).

Die Messungen wurden mit dem Oberflächenmessgerät Flowsorb 2300 II von der Fa. Micromeritics basierend auf der DIN 66131 durchgeführt. Die Feststoffe wurden vor der Analyse gefriergetrocknet.

Bestimmungsgrenzen: 0,01 m²/g gemäß Herstellerangaben (Bedienungsanleitung des Gerätes).

5.2 Technikumsversuch zur katalytischen Entmanganung im Filterbett

Um ein aussagekräftiges Ergebnis über die Wirkungsweise und die Belastbarkeit von drei Filtermaterialien zu erhalten, wurde ein Langzeitversuch in Form eines Säulenversuches im Technikumsmaßstab durchgeführt. So wurde eine Betrachtung der Prozesse im Filterbett über einen längeren Zeitraum ermöglicht. Der Versuchsbeginn war am 6.1.2009. Über den Versuchszeitraum hinweg wurde der Betrieb an Änderungen am Gesamtprojekt und an Analyseergebnisse angeglichen. Die Technikumsanlage wurde am GFI Dresden konzipiert und gebaut.

Betriebsphasen und Dauer des Tests (Abbildung 12, Tabelle 3)

- Versuchsphase 1: 06.01.2009 – 19.01.2009, Betrieb der Säulen mit Leitungswasser. Vorversuch, um zu sehen, ob und welche Stoffe von den Filtermaterialien freigesetzt werden. (Dauer: 14 Tage)
- Versuchsphase 2: 20.01.2009 - 04.05.2009, Betrieb der Säulen mit manganhaltigem Wasser (5-6 mg/l); Die Aufenthaltszeit des Wassers im Filterbett beträgt 30 Minuten, die Filtergeschwindigkeit 2 m/h, dies entspricht einem Durchfluss von 110 - 150 ml/min. (Dauer: 104 Tage)

- Versuchsphase 3: 05.05.2009 – 28.9.2009, Stilllegung von Säule 1 und 2, Betrieb der Säule 3 mit erhöhtem Durchfluss von 300 ml/min, entspricht 15 Minuten Aufenthaltszeit und 4 m/h Filtergeschwindigkeit; (148 Tage)
- Insgesamt 252 Tage Betrieb mit Manganwasser; Gesamtdauer des Versuches 266 Tage.

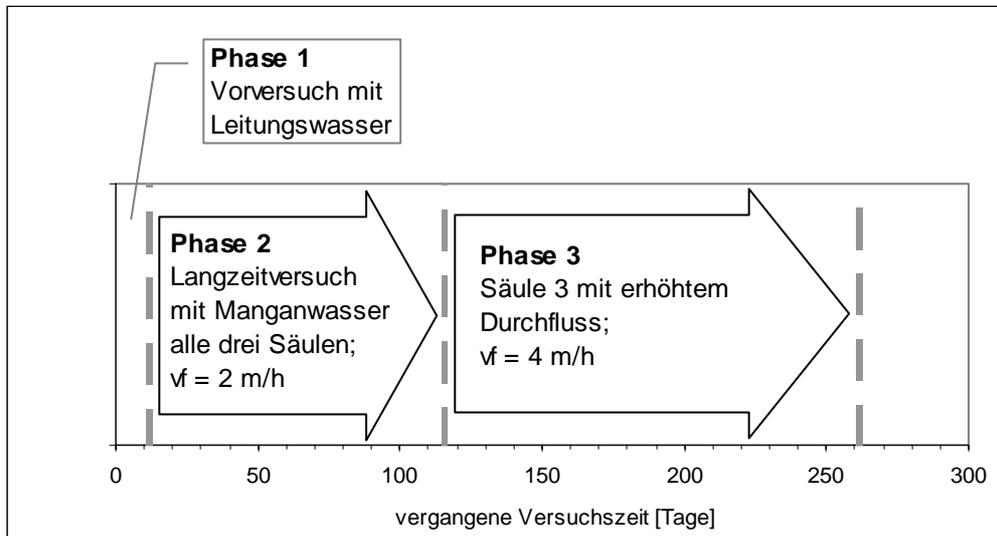


Abbildung 12 Betriebsphasen des Technikumversuches zur katalytischen Entmanganung im Filterbett

Tabelle 3 Überblick der Filtergeschwindigkeiten im Filterbett und der Aufenthaltszeiten während der Versuchsphasen 1 bis 3

	Versuchsphase 1 und 2 (alle drei Säulen)	Versuchsphase 3 (Säule 3)
Filtergeschwindigkeit	2 m/h	4 m/h
Aufenthaltszeit	30 min	15 min

5.2.1 Filtermaterialien

Die getesteten Filtermaterialien sind ein mit Manganoxiden beschichtetes Kalkprodukt („Hydrolit-Mn“), ein mit Mangan und Aluminium beschichteter Quarzsand („Birm“) und ein natürliches Manganerz („Catalox“, Hauptbestandteil MnO_2) (vgl. Abbildung 13). Die Materialien sind im Handel erhältlich. Tabelle 4 enthält eine Aufstellung von Herstellerangaben über die Filtermaterialien und Hinweise zur Rückspülung. Im Anhang Beilage 2 ist die am GFI ermittelte Korngrößenverteilung der drei Materialien im Vergleich dargestellt. Catalox ist das feinkörnigste und homogenste Material, Hydrolit-Mn weist den größten Grobkornanteil auf.

Die Filtermaterialien wirken katalytisch auf die Entmanganung. Üblicherweise werden sie in der Trinkwasserversorgung eingesetzt und sind daher in der Regel für Mangankonzentrationen <2 mg/l ausgelegt



Abbildung 13 Die getesteten Filtermaterialien: Hydrolit-Mn (S1), Birm (S2), Catalox (S3)

Tabelle 4 Herstellerdaten zu den Filtermaterialien Hydrolit-Mn, Birm und Catalox (GFI, 2009)

Filtermaterial	Hydrolit-Mn (Säule 1)	Birm (Säule 2)	Catalox (Säule 3)
Zusammensetzung	leicht alkalisch reagierendes Grundkorn aus Dolomitsteinmehl mit einer Beschichtung aus Manganoxidhydrat	Quarzsand mit einer Beschichtung aus Manganoxid und Aluminiumsilikat	natürlich vorkommendes Erz (Hauptbestandteil MnO_2)
Korngröße	1,0 - 3,0 (Kornklasse I)	0,5 - 2,4 mm	mesh size 20x40 (entspricht 0.42 - 0.84 mm)
Schüttdichte	1,6 g/cm ³	0,8 g/cm ³	1.89 g/cm ³
minimale Betthöhe	1 - 2 m bei offenen bzw. 1,5 - 3 m bei geschlossenen Filtern	80 - 90 cm	36" - 48" (entspricht 91.4 - 121.9 cm)
Freibord	30 - 50 cm bei kombinierter Luft-/Wasserspülung	mindestens 50 % der Betthöhe	keine Angaben
Filtergeschwindigkeit	15 m/h bei offenen bzw. 30 m/h bei geschlossenen Filtern	8 - 13 m/h	für "sehr hohe" Durchflussraten geeignet
Rückspülgeschwindigkeit	8 - 60 m/h als kombinierte Luft-/Wasserspülung bis Wasser klar	25 - 30 m/h	25 - 30 gpm/sq ft für 5 Minuten (entspricht 0.10 - 0.12 l/(min*cm ²))
Bettausdehnung	keine Angaben	20 - 40 %	30 %
erforderlicher pH-Wert für Entmanganung	6,0 - Gleichgewichts-pH-Wert	8,0 - 9,0	6,0 - 8,0
erforderlicher Sauerstoffgehalt	mindestens 6 mg/l	mindestens 15 % des Eisengehaltes	keine Angaben

5.2.2 Versuchsaufbau und Betrieb

Dimensionen der Technikssäulen

Die Anlage bestand aus drei durchsichtigen PVC-Säulen, die jeweils mit einem der drei Filtermaterialien befüllt wurden. Die Technikssäulen hatten einen Innendurchmesser von 10,56 cm, die Höhe der Säulen betrug 1,65 m. Diese setzte sich aus der Länge des Filterbettes (1 m) und aus einem mit Wasser befüllten Freibord (0,65 m) zusammen. Der Freibord diente dazu, dass sich das Filterbett während der Rückspülung ausdehnen konnte. Das Volumen des Filterbereichs (Höhe 1 m) betrug 8758 ml, das Volumen des Freibordes 5693 ml (vgl. Abbildung 14, Tabelle 5).



Abbildung 14 Technikversuch zur katalytischen Entmanganung im Filterbett

Befüllung der Säulen

Im Bereich des Filters wurden bei der Befüllung die Filtermaterialien (Säule 1: 14,4 kg Hydrolit-Mn, Säule 2: 6,0 kg Birm, Säule 3: 15,1 kg Catalox) und Wasser zur Füllung des Porenraumes eingetragen. Um Luftblasen im Filterbett zu vermeiden, wurde beim Einbau stets darauf geachtet, dass der Wasserspiegel etwas über der Oberkante des Festmaterials liegt. Es wurde dazu zuerst etwas Wasser in die Säule gefüllt und danach langsam das Filtermaterial zugeschüttet. Dieser Vorgang wurde wiederholt bis die Länge des Filterbettes 1 m betrug. Aus den Befüllungsdaten konnten der Porenanteil, die Schüttdichte und die Feststoffdichte für die jeweiligen Säulen bzw. Materialien berechnet werden (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5 Befüllung der Säulen

		Säule 1	Säule 2	Säule 3
		Hydrolit-Mn	Birm	Catalox
<u>Befüllung bis 1m</u>				
$d_{\text{Säule}}$	cm	10.56	10.56	10.56
$V_{\text{Säule 1m}}$	cm ³	8758.26	8758.26	8758.26
$m_{\text{Wasser 1m}}$	g	3378	4044	4550
$m_{\text{Feststoff 1m}}$	g	14426	6023	15073
Porenanteil	%	38.57	46.17	51.95
Schüttdichte	g/cm³	1.65	0.69	1.72
Feststoffdichte	g/cm³	2.68	1.28	3.58
<u>Auffüllen mit Wasser</u>				
$m_{\text{Wasser Überstand}}$	g	5638	5750	5734

Regelbetrieb

Im Regelbetrieb wurden die Säulen mit durchschnittlich 5-6 mg/l Mangan beaufschlagt. Das manganhaltige Wasser wurde über Membranpumpen, deren Pumprate über regelbare Netzteile steuerbar war, aus Vorrattanks (je 1 m³) durch die Säulen gefördert. Die Säulen wurden dabei von oben nach unten durchströmt. Die Feineinstellung der Durchflüsse erfolgte über Nadelventile, die den Pumpen nachgeschaltet waren. Zur Überprüfung wurden die Durchflüsse regelmäßig ausgelitert. Die Durchflüsse in Versuchsphase 2 (Säule 1: 110 ml/min, Säule 2: 130 ml/min, Säule 3: 150 ml/min) ergaben sich aus einer Aufenthaltszeit von 30 Minuten in den Säulen und den jeweiligen bei der Säulenbefüllung bestimmten Porenvolumina. Die Aufenthaltszeit war vorgegeben und basierte auf einem Planungsvorschlag für spezielle Sandfilter, die damals für die Feldanlage in Vang Danh vorgesehen waren. Die effektiven Filtergeschwindigkeiten im Filterbett betragen 2 m/h. In Phase 3 wurde der Durchfluss von Säule 3 entsprechend aktueller Planungsvorgaben auf 300 ml/min verdoppelt. Es wurde so eine Verdoppelung der Filtergeschwindigkeit auf 4 m/h und eine Halbierung der Aufenthaltszeit auf 15 Minuten erzielt. Der Betrieb von Säule 1 und 2 wurde eingestellt (vgl. Tabelle 3).

Anmischen des Manganwassers

Das Manganwasser wurde in einem Anmischtank, dessen Volumen 1000 l fasste, auf Basis von Leitungswasser angemischt. Es wurde hierbei das vietnamesische Bemessungswasser im Überlauf vom Absetzbecken chemisch nachgestellt (vgl. Tabelle 6). Das Wasser hatte einen Restmangangehalt von 5-6 mg/l. Neben der Zugabe von Manganchlorid (MnCl₂*4H₂O) wurde Kalziumsulfat (CaSO₄*2H₂O), Magnesiumsulfat (MgSO₄*7H₂O) und Kaliumchlorid (KCl) dem Leitungswasser beigemischt. Dabei wurde zuerst Kalziumsulfat (Gips) zugegeben, da es am schwersten löslich ist, anschließend Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und schließlich Manganchlorid. Das Wasser wurde eine Stunde lang mit Hilfe eines Rühraufsatzes mit einer Bohrmaschine gerührt. Danach wurde mittels Kalkmilchzugabe der pH-Wert auf 9 angehoben, wodurch es zu einer teilweisen Fällung des gelösten Mangans kam. Die Manganflocken setzten sich über Nacht ab, und das klare Wasser konnte am darauf folgenden Tag in die Zulauf tanks des Technikumversuches gepumpt werden. Dies waren zwei 1000 l Tanks, die miteinander gekoppelt waren und sich nach dem Prinzip der kommunizierenden Gefäße ausspiegelten. Von

den Zulauf tanks führte je ein Schlauch zu der jeweiligen Pumpe, die das Wasser durch die Säulen beförderte.

Schwankungen der Mangankonzentrationen im Zulauf waren dadurch bedingt, dass durch die Flocken, die sich im Tank bildeten, je nach Alter und Menge, unterschiedlich viel Mangan abgeschieden bzw. sorbiert wurde. Durch Angleichungen in der Manganzugabe wurde versucht die Schwankungen möglichst gering zu halten.

Tabelle 6 Mittlere Beschaffenheit des angemischten Zulaufwassers (pH, elektrische Leitfähigkeit) und Sollangaben für den Mn-, Mg-, Ca-, K-, Sulfat- und Chloridgehalt

pH-Wert		9
elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	1580
Mn	mg/l	6.0
Mg	mg/l	91.2
Ca	mg/l	180.0
K	mg/l	46.4
Sulfat	mg/l	723.8
Chlorid	mg/l	61.5

Regelmäßige Probennahmen

Vom Zulauf und den Abläufen der Säulen wurden regelmäßig (ein- bis zweimal wöchentlich) Proben genommen: pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential und Sauerstoffgehalt wurden sofort gemessen. Der Mangangehalt wurde vorerst halbquantitativ mit Mangan-Teststäbchen bestimmt. Zur Analyse wurden die Wasserproben im Labor abgegeben (ICP, IC, TIC).

Ablauf der Rückspülung

Die Säulen wurden regelmäßig mit höheren Durchflüssen von unten nach oben rückgespült. Durch die Rückspülung wurde der im Filterbett gebildete Manganschamm ausgetragen und Verbackungen des Filtermaterials vermieden. Der Freibord diente dazu, dass sich das Filterbett bei der Rückspülung ausdehnen konnte. Es kam zur Bildung eines Wirbelbettes.

Die Durchflüsse wurden je nach Filtermaterial erforderlich, entsprechend der Herstellerangaben, eingestellt (vgl. Tabelle 7). Die Dauer der Rückspülung lag bei Säule 1 und 2 bei 25 Minuten, bei Säule 3 bei 5-10 Minuten. Die Pumpraten betragen bei Säule 1 und 2 (künstlich beschichtete Materialien) 2 l/min, während Säule 3 mit 5-10 l/min rückgespült wurde. Insgesamt wurden pro Rückspülung 50 Liter Leitungswasser durch jede Säule gefördert.

Die geringen Rückspülgeschwindigkeiten von Säule 1 und 2 begründeten sich darin, dass Acht gegeben werden musste, dass die Beschichtung nicht beschädigt wurde. Bei Säule 3 wurde der Durchfluss so eingestellt, dass das Festbett sich bis höchstens 10 cm unter Säulenoberkante hob, um kein Filtermaterial auszutragen.

Während Versuchsphase 2 wurde einmal wöchentlich rückgespült, in Versuchsphase 3 wurde aufgrund der erhöhten Manganbeaufschlagung zweimal pro Woche eine Rückspülung durchgeführt. Anfangs wurde der Druck in den Säulen gemessen, um bei einem etwaigen

Druckanstieg mit einer Rückspülung reagieren zu können. Es wurde jedoch nie ein signifikanter Druckanstieg gemessen, daher wurde ein regelmäßiger Rückspülplan gewählt.

Die Filtergeschwindigkeiten bei der Rückspülung betragen bei Säule 1 und 2 13,6 m/h und bei Säule 3 34,1 m/h bis 68,2 m/h. (Geschwindigkeit des Wasserstromes außerhalb des Wirbelbettes.)

Abbildung 15 und Abbildung 16 zeigen Fotos einer Rückspülung.

Tabelle 7 Herstellerangaben zur Rückspülung

	Einheit	Säule 1 (Hydrolit-Mn)	Säule 2 (Birm)	Säule 3 (Catalox)
Mittelwerte Rückspül-Pumprate SOLL bezogen auf das Filterbett	l/min	1.9	1.9	9.9
Rückspüldauer		bis Wasser klar	20 - 30 min	5 min
Druckverlust, ab dem man <u>spätestens</u> rückspülen sollte	bar	?	0.5	?
erforderliche Filterbett-Expansion	%	?	35-45	30



Abbildung 15 Rückspülung von Säule 3 (ganz rechts); am 29.04.2009

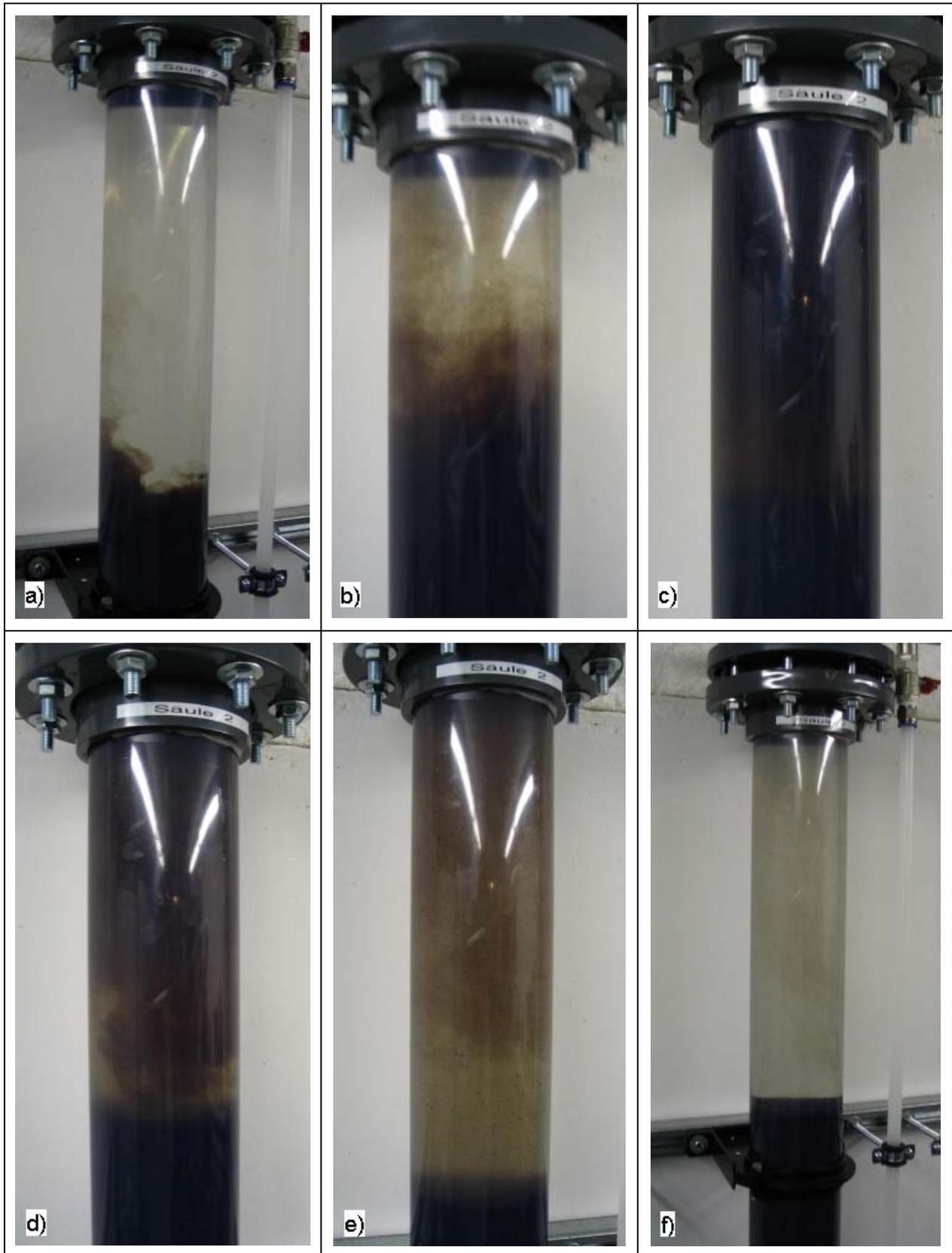


Abbildung 16 Beispiel einer Rückspülung (Säule 2; 2 l/min); a) Beginn der Rückspülung b) Manganschlamm steigt aus Filterbett hoch c) Festbett hebt sich und wird zu Wirbelbett; Schlamm wird aus Säule ausgetragen d) Schlamm wird weiter ausgetragen e) Filterbett senkt sich wieder (geringerer Durchfluss) f) Wasser ist klar; Ende der Rückspülung

Rückspülproben

Das Rückspülwasser wurde pro Säule in einer 50 l-Wanne aufgefangen. Um eine Sammelprobe zu gewinnen, wurde das Wasser abdekantiert, sobald sich der Rückspülschlamm gesetzt hatte, und die Probe in eine 1 bis 2 l-Glasflasche überführt. Teilweise wurden solche Proben zu rein anschaulichen Zwecken gesammelt, um optisch Unterschiede zwischen den Schlämmen aus den drei Säulen untereinander auszumachen bzw. um eine Veränderung der Schlämme mit fortschreitender Versuchsdauer zu erkennen. Dabei wurde auf die Farbe des Schlammes, die Größe der Flocken und die Menge des Schlammes geachtet. (vgl. Abbildung 17)

Für Feststoffanalysen (KWA, BET, Bestimmung der Oxidationsstufen des Mangans im Rückspülschlamm (vgl. Kap. 5.1.2 und Kap.5.3) und für eine exakte Massebestimmung des Schlammes pro Rückspülung, wurden die Proben filtriert und getrocknet. Wobei die Proben für den Königswasseraufschluss bei 105°C im Ofen getrocknet wurden und für die BET-Analyse und den Laborversuch zur schonenden Behandlung gefriergetrocknet wurden.



Abbildung 17 Sammelproben der 2.Rückspülung am 03.02.2009 (Versuchsphase 2); Schlamm aus 50 l Rückspülwasser als Resultat von einer Woche Betrieb von Säule 1 (Hydrolit-Mn), Säule 2 (Birm) und Säule 3 (Catalox) (von links nach rechts); (Die Masse der Rückspülschlämme beträgt filtriert und getrocknet ca. 1 g)

5.2.3 Feststoffanalyse der Filtermaterialien und Bestimmung der Beschaffenheit des Rückspülschlammes

Da die Hersteller die genaue Zusammensetzung der Filtermaterialien nicht preisgaben, wurde die Zusammensetzung der Filtermaterialien mittels eines Königswasseraufschlusses (KWA) bestimmt.

Die Beschaffenheit des Rückspülschlammes wurde ebenfalls über einen Königswasseraufschluss bestimmt. Es wurden die Rückspülschlämme von drei unterschiedlichen Rückspülungen analysiert (RS-S/1b: Rückspülung vom 28.01.2009, erste Rückspülung nach Beginn des Betriebes der Anlage mit Mangan-Wasser (Phase2); RS-S/9: Rückspülung vom 18.03.2009, Mitte Phase 2; RS-S/15: Rückspülung vom 29.04.2009, letzte Rückspülung Phase 2).

Um unter Umständen vorhandenes Mn(IV) besser aufschließen zu können, wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem es zu einer Reduktion des Feststoffes durch Kaliumiodid kommt (siehe Kap. 5.3). Der Mangangehalt der drei Filtermaterialien und der Rückspülprobe RS-S/9 wurde so, ergänzend zum KWA, ein zweites Mal bestimmt.

5.3 Bestimmung der Oxidationsstufen des Mangans im Rückspülschlamm (Iodometrische Methode)

Die Messergebnisse im Technikumsversuch zeigten zu Beginn der Phase 2 eine unerwartet geringe Sauerstoffzehrung im Wasser. Es stellte sich die Frage, wodurch die durch die Oxidation von Mn^{2+} freiwerdenden Elektronen aufgenommen werden und ob es womöglich zu einem Verbrauch des Filtermaterials kommt. Außerdem war es von Interesse, welche Oxidationsstufen das Mangan im Rückspülschlamm hat. Dies ist gleichbedeutend mit der Frage nach dem Umfang des Elektronenüberganges. Um die Frage über die Anzahl der am Prozess beteiligten Elektronen zu klären, wurde das Sauerstoff-Manganverhältnis im Rückspülschlamm bestimmt.

5.3.1 Gewinnung der Feststoffproben

Die Rückspülschlämme sollten möglichst schnell aufbereitet werden, um Veränderungen des Schlammes bestmöglich auszuschließen. Die Schlammproben wurden bei der Rückspülung der drei Säulen jeweils zu dem Zeitpunkt entnommen, wo die Schlammkonzentration im Rückspülwasser am höchsten war; es wurden drei bis fünf Liter Rückspülwasser aufgefangen. Die Proben wurden sofort filtriert. Der Filterkuchen wurde mit destilliertem Wasser gespült, um die Porenlösung auszuwaschen und unter Umständen leicht sorbiertes Mn^{2+} zu entfernen. Anschließend wurden die Feststoffproben gefriergetrocknet. Zusätzlich zu den Rückspülschlämmen wurde auch das natürliche Filtermaterial Catalox, unter der Annahme, dass es zu 100 % aus MnO_2 bestünde, als Vergleichsprobe analysiert.

Die drei verwendeten Schlammproben stammten von der Rückspülung vom 18.03.2009. Probenbezeichnungen: RS-S1/9, RS-S2/9, RS-S3/9.

5.3.2 Iodometrische Methode

Als Methode zur Bestimmung des O/Mn-Verhältnisses von Mangan als Feststoff wurde die iodometrische Methode gemäß MURRAY et al. (1984) etwas abgeändert. MURRAY et al. (1984) testete insgesamt sechs chemische Methoden und empfiehlt hinsichtlich Fehlerfreiheit und Genauigkeit die iodometrische und die Oxalat-Methode. Es wird ebenda jedoch darauf hingewiesen, dass keine der getesteten Methoden es erlaubt, zwischen Feststoffen bestehend aus Mn(III) und einer Kombination von Mn(IV) und Mn(II) zu unterscheiden.

Das O/Mn-Verhältnis bzw. MnO_x kann wie folgt beschrieben werden (MURRAY et al., 1984):

$$x = 1 + \frac{1}{2} \frac{[2[\text{Mn(IV)}] + \text{Mn(III)}]}{[\text{Mn(IV)} + \text{Mn(III)} + \text{Mn(II)}]} \quad (18)$$

Wobei $[\text{Ox}] = 2[\text{Mn(IV)}] + [\text{Mn(III)}]$ die Gesamtäquivalenzkonzentration von oxidiertem Mangan wiedergibt. Diese wird in den meisten analytischen Methoden (MORGAN und STUMM, 1965, zit. bei MURRAY et al., 1984) bestimmt. x nimmt in (18) Werte zwischen 1 und 2 an; bei Proben bestehend aus reinem Mn(IV) ist das O/Mn-Verhältnis 2, bei Mn(III) 1,5 und Mn(II) 1 (MURRAY et al., 1984).

Das Prinzip der Iodometrie basiert darauf, dass Iodid reduzierend wirkt und elementares Iod oxidierend. Die Reaktion ist reversibel und kann wie folgt dargestellt werden (JANDER und BLASIUS, 2005):



Vorversuche

Die zu verwendenden Feststoffmengen und die nötige Menge an Kaliumiodid, um das gesamte Mangan zu reduzieren, wurden in Vorversuchen ermittelt.

Der Versuch wurde zuerst nach den Angaben in MURRAY et al. (1984) durchgeführt. Es wurden 10 mg Probe, 1 ml NaOH-NaI (32 g NaOH und 60 g NaI auf 100 ml) und 1 ml H_2SO_4 (1:5) in rund 50 ml destilliertem Wasser gelöst. Die Reaktion sollte nach ungefähr 10 Minuten abgelaufen sein. Es lösten sich jedoch die Feststoffproben nicht bzw. nur zu einem kleinen Teil auf. Daher wurde die Zugabe von Iodid erhöht. NaOH wurde nicht weiter zugegeben, da durch die hohen Zugabemengen die Lösung stark basisch wurde und das Lösen von Mangan behindert wurde. Statt Natriumiodid wurde Iodid in Form von Kaliumiodid (4 molar) zugegeben.

Abbildung 18 zeigt die Titerzugabe (Natriumthiosulfat) bis zum Umschlagspunkt in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge Kaliumiodid. Der Versuch wurde mit 10 mg Catalox und 50 mg Rückspülschlamm durchgeführt. Anhand des Diagramms wurde die Zugabemenge von Kaliumiodid mit 30 ml festgesetzt.

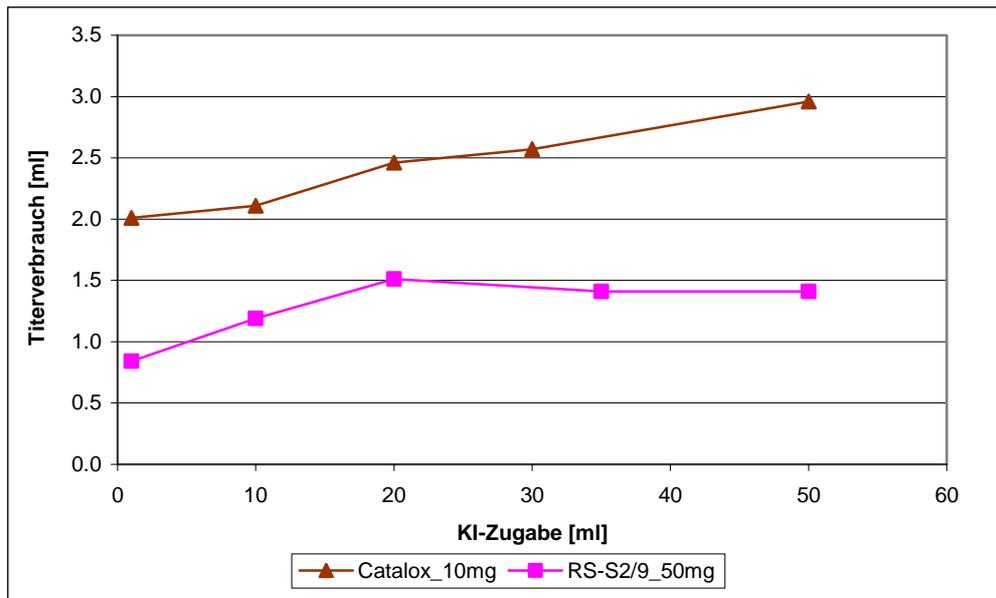


Abbildung 18 Diagramm zur Bestimmung der Kaliumiodid-Zugabe; Das Diagramm zeigt die Abhängigkeit des Titerverbrauches zur Kaliumiodid-Zugabe.

Herstellung der Proben

Es wurden 50 mg getrockneter Rückspülschlamm bzw. 10 mg Catalox (gemahlen <100 μm) in rund 50 ml destilliertem Wasser für 10 Minuten ins Ultraschallbad gestellt und suspendiert. Danach wurden je 30 ml Kaliumiodid (4 molar) und 1 ml H_2SO_4 (1:5) beigegeben, mit dem Ziel den Manganschlamm (bestehend aus Mn(IV), Mn(III) und Mn(II)) und Catalox (bestehend aus hauptsächlich Mn(IV)) zu Mn(II) zu reduzieren und so das gesamte Mangan wieder in Lösung zu bringen. Kaliumiodid wirkte hierbei als Reduktionsmittel und wurde im Überschuss beigegeben; Iodid wurde zu Iod oxidiert.



Aus (19) und (20) bzw. (21) erhält man folgende Redoxgleichungen:



Diese Lösung wurde pro Feststoff je zweimal hergestellt; einmal um die Probe auf Mn^{2+} zu analysieren und so den Gesamtmengehalt zu erhalten, ein zweites Mal für die weitergehende Titration, um schließlich eine Elektronenbilanz aufzustellen.

ICP-Aufschluss: Gesamtmengehalt $n(\text{Mn})$

Die Lösung, aus der die ICP-Probe entnommen wurde, wurde in einem 100 ml Messkolben hergestellt und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt, um ein definiertes Volumen zu erhalten.

Für folgende Proben wurde die Prozedur durchgeführt: Rückspülschlämme RS-S1/9, RS-S2/9, RS-S3/9 und Filtermaterial Catalox. (Für Birm und Hydrolit-Mn wurde ebenfalls über den ICP-

Aufschluss der Mangangehalt bestimmt. Dies erfolgte ergänzend zur Feststoffanalyse (KWA; vgl. Kap.5.2.3).

Titration: Menge der an der Reaktion beteiligten Elektronen $n(e^-)$

Das bei obigen Reaktionen (22 und 23) gebildete Iod färbt die Lösung je nach Konzentration gelb, orange bis rotbraun. Das Iod wurde mit Natriumthiosulfat (0,1 molar; Maßlösung) titriert, wobei sich wieder Iodid bildet und Thiosulfat zu Tetrathionat oxidiert wird (24). Um den Äquivalenzpunkt genau erfassen zu können, wurden 1 bis 2 ml Stärkelösung (1 g Stärke in 100 ml kochenden Wasser aufgelöst) beigegeben, sobald die Probe nur noch hellgelb gefärbt war. Stärke bildet mit elementarem Iod einen tiefblauen Komplex, dieser gehört zu den sogenannten Einschlussverbindungen. Mithilfe von Stärke als Indikator, lassen sich Konzentrationen bis zu 10^{-5} mol/l an Iod erkennen (JANDER und BLASIUS, 2005).



Durch die Menge des beigegebenen Titors, die notwendig war um das entstandene Iod vollständig zu Iodid rückzutitrieren, konnte auf die Menge des Verbrauchs des Reduktionsmittels bzw. auf die Menge der an der Reaktion beteiligten Elektronen geschlossen werden. Für die Kalibrierung des Titors wurden 4 mal 5 ml Iod titriert und aus den zueinander drei nächsten Werten das arithmetische Mittel gebildet. Für 5 ml Iod sollten theoretisch exakt 5 ml Titer verbraucht werden. Um etwaige Abweichungen korrigieren zu können, wurde das Verhältnis von 5 ml zum errechneten Mittel gebildet. Mit diesem Faktor wurden bei der Auswertung die aufgenommenen Werte korrigiert.

Wird nun die Menge der transferierten Elektronen in Verhältnis zur Menge des Mangans gesetzt, ist es möglich, Rückschlüsse auf die Oxidationsstufen des Mangans im Rückspülschlamm sowie auf den dazu nötigen Sauerstoffverbrauch zu treffen. Mit Hilfe von Literaturangaben kann man abschätzen, welche Oxidationsprodukte sich in den Säulen gebildet haben.

5.4 Sorptionsversuche

Mit den drei Filtermaterialien Hydrolit-Mn, Birm und Catalox wurden Schüttelversuche zur Sorptionskinetik von Mangan durchgeführt. Versuche über die Sorptionskinetik, geben Aufschluss über die Sorptionseigenschaften eines Feststoffes bezüglich eines oder mehrerer gelöster Stoffe in Abhängigkeit von der Zeit. Das Grundprinzip besteht darin, Wasser mit einer bestimmten Konzentration des zu sorbierenden Stoffes (Sorbentiv) und den zu untersuchenden Feststoff (Sorbens) über unterschiedlich lange Zeiträume zu schütteln. Die Konzentration des Sorptives in Lösung wird vor und nach dem Schütteln gemessen. Wird die Differenz gebildet, erhält man die Menge, die während der jeweiligen Schütteldauer sorbiert wurde. Da Sorption ein stark pH-Wert-abhängiger Prozess ist, wird vor Versuchsbeginn ein bestimmter pH-Wert eingestellt. Sollen Oxidationsprozesse ausgeschlossen werden, müssen die Versuche unter anoxischen Bedingungen durchgeführt werden.

5.4.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Es wurden 2 Versuchsserien (mit vermindertem Sauerstoffgehalt und nahezu sauerstofffrei; vgl. Kap. 5.4.2) gemessen. Diese wurden jeweils mit zwei Manganstartkonzentrationen (c_0)

durchgeführt. Es wurde die Sorptionskinetik von Mangan angelehnt an die Verhältnisse im Technikumsversuch bei einer Konzentration von 6 mg/l Mangan an den drei Filtermaterialien untersucht. Außerdem wurde das Filtermaterial Catalox auf eine wesentlich höhere Manganbelastung (36 mg/l) getestet. Die Versuche wurden alle bei pH 9 durchgeführt.

Es wurden 200 ml-Glasflaschen benutzt. Von den 200 ml Manganwasser wurden die Startproben entnommen, wobei für die ICP-Analyse 20 ml, für den TIC 15 ml und um den pH-Wert zu messen 5 ml benötigt wurden. Als Lösungsvolumen (V) verblieben bei Versuchsserie 1 (mit vermindertem Sauerstoffgehalt) 180 ml und bei Versuchsserie 1 (nahezu sauerstofffrei) 160 ml. Es wurde jeweils 1 g Feststoff (m) eingewogen. Die eingesetzten Verhältnisse von Sorptiv (Mn^{2+}) zu Sorbens (das jeweilige Filtermaterial) wurden in Vorversuchen ermittelt.

Die Mangangehalte vor und nach dem Schütteln wurden vorerst mit Hilfe von Mangan-Teststäbchen abgeschätzt. Die Schüttelzeiten für die Proben lagen zwischen 5 min und 26 h und wurden abhängig von den Restmangangehalten festgesetzt. Zumeist wurden folgende Zeiten gewählt: 10 min, 30 min, 1 h, 3 h, 6 h und 24 h. Für jede Schüttelzeit (jeden Punkt in der Kinetik-Kurve) wurde eine eigene Probe angesetzt.

Herstellen des manganhaltigen Wassers

Für die erste Versuchsreihe (mit vermindertem Sauerstoffgehalt) wurde manganhaltiges Wasser äquivalent zum Technikumsversuch auf der Basis von Leitungswasser hergestellt. Das Wasser wurde in einem 20 l-Behälter mit aufgebautem Rührwerk hergestellt (vgl. Tabelle 6, Kap. 5.2.2 Beschaffenheit des Manganwassers).

Für die zweite Versuchsserie (nahezu sauerstofffrei) wurde das Wasser vorerst ohne Mangan angemischt. Parallel dazu wurden zwei konzentrierte Manganlösungen hergestellt. Die Mangankonzentration der beiden Lösungen wurde so berechnet, dass eine Zugabe von 5 ml der konzentrierten Lösung zu 200 ml Basiswasser eine Konzentration von 6 mg/l bzw. 36 mg/l ergab. Beide Lösungen wurden durch Stickstoffbegasung unter anoxischen Bedingungen hergestellt. Es wurden pro Liter Lösung 0,5 g Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$; sauerstoffzehrend) zugegeben und der pH-Wert mit NaOH größer 7 eingestellt. Die Flasche wurde mit einem Deckel mit zwei Öffnungen, verschließbar durch Ventile, verschlossen. Der Gasraum wurde nach Verschließen der Flasche mit Stickstoff gespült. Die benötigten 5 ml wurden jeweils mit einer 5 ml-Spritze über das Entnahme-Ventil entnommen, während an dem anderem Ventil ein Stickstoffsack angebracht war, der gleiches Volumen an Stickstoff nachführte. Danach wurden die 5 ml Manganlösung nach gleichem Prinzip der Probenflasche zugeführt (vgl. Abbildung 21).

Verwendete Filtermaterialien

Die erste Versuchsserie (mit vermindertem Sauerstoffgehalt) wurde mit frischem Filtermaterial durchgeführt. Für die zweite Versuchsreihe (nahezu sauerstofffrei) wurde eingearbeitetes Filtermaterial verwendet. Dieses wurde aus dem oberen Bereich der Säulen entnommen (Säule 1 und Säule 2 stillgelegt; Säule 3 noch in Betrieb). Die entnommenen Feststoffe wurden luftgetrocknet, danach wurde von Teilproben der Wassergehalt bestimmt, um eine genaue Einwaage von 1 g Trockemasse zu ermöglichen.

Der Vorteil der eingearbeiteten Filtermaterialien gegenüber den frischen Materialien besteht darin, dass keine starken materialabhängigen pH-Wert-Veränderungen, wie in Phase 1 im Technikumsversuch festgestellt wurden, eintreten. Folglich sind die Ergebnisse untereinander besser vergleichbar, da Sorption ein stark pH-Wert abhängiger Prozess ist. Außerdem sind die Ergebnisse repräsentativer, da sie keine außergewöhnliche Situation nachstellen, wie die

Anfangsphase, sondern Teil der Phase des Langzeitversuches sind, die ausschlaggebend für das Funktionieren der Anlage ist.

Blindproben

Um unter Umständen auftretende homogene Oxidationsprozesse von den Sorptionsprozessen unterscheiden zu können, wurden die Versuchsreihen auch als Blindproben, das heißt ohne Filtermaterial, durchgeführt.

Desorption des sorbierten Mangans von der Oberfläche der Filtermaterialien

Von ausgewählten Proben wurde das Filtermaterial nach dem Schüttelversuch, mit einer Bariumchloridlösung behandelt. Dies hatte zum Zweck das an den Filtermaterialien sorbierte Mangan, wieder zu desorbieren, um danach die ermittelte Menge mit der Differenz der Mangangehalte aus dem Schüttelversuch zu vergleichen. Die laborative Vorgehensweise war an die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität nach ISO 11260 angelehnt. Die Methode beruht darauf, dass die Kationen an der Oberfläche des Bodens bzw. in diesem Fall der Filtermaterialien, von Barium verdrängt werden und in Lösung gehen (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1998).

Das Filtermaterial wurde nach dem Schüttelversuch mit destilliertem Wasser gespült, danach wurden 30 ml Bariumchloridlösung (0,1 molar) zugegeben und eine Stunde geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde in einen 100 ml Messkolben abgegossen und zur Stabilisierung angesäuert. Dieser Schritt wurde insgesamt dreimal durchgeführt und der Messkolben auf 100 ml mit Bariumchloridlösung aufgefüllt (vgl. Abbildung 19). Danach wurde eine ICP-Probe entnommen und der Mangengehalt bestimmt.



Abbildung 19 In einem 100 ml Messkolben wurde die extrahierte Lösung von drei Durchgängen gesammelt. In der Glasflasche befindet sich das Filtermaterial Catalox, von dem das sorbierte Mangan mit Hilfe einer Bariumchloridlösung wieder desorbiert wurde.

5.4.2 Methodenentwicklung zur Versuchsdurchführung ohne Sauerstoff

Um reine Sorptionsprozesse darzustellen und Oxidationsprozesse ausschließen zu können, wurde eine Methode gesucht, mit deren Hilfe die Versuche unter anoxischen Bedingungen durchgeführt werden konnten.

Erste Versuchsserie (Versuch mit vermindertem Sauerstoffgehalt)

Beim ersten Versuch, anoxisch zu arbeiten, wurden 200 ml manganhaltiges Wasser in einer Glasflasche mit Stickstoff für 10 Minuten begast, und kontinuierlich der Sauerstoffgehalt und der pH-Wert gemessen (ähnlich wie in Abbildung 20 a). Danach wurde eine Startprobe entnommen, das Filtermaterial beigegeben, die Flasche verschlossen und die Probe in einen Überkopfschüttler gestellt.

Als Anfangssauerstoffgehalte konnten 0mg/l erreicht werden. Es erfolgte keine zusätzliche pH-Anhebung durch Kalkmilch oder Natronlauge, da ein Anstieg des pH-Werts allein aufgrund der Stickstoffbegasung, durch Austrag von Kohlendioxid, auf 8,8 bis 9 erfolgte. Dies entspricht in etwa den pH-Werten im Zulauf des Technikumversuches. Nach der jeweiligen Schüttelzeit wurde eine Endprobe gezogen und der pH-Wert und Sauerstoffgehalt gemessen. Die Sauerstoffwerte am Ende des Versuches betragen jedoch 2,8 mg/l bis 9,2 mg/l; die meisten Endsauerstoffgehalte lagen zwischen 4 und 6 mg/l. Die Analyseergebnisse sind im Kapitel 6.3.2 unter Versuch mit vermindertem Sauerstoffgehalt dargestellt.

Verbesserungen in der Versuchsdurchführung

Folgende Schwachstellen der oben beschriebenen Versuchsanordnung wurden nun behoben: Als Hauptgrund des Wiedereintrags von Sauerstoff, wurde der Sauerstoff im Gasraum in der Flasche vermutet und dass dieser durch das Überkopfschütteln wieder im Wasser gelöst wurde. Um den Gasraum in der Flasche mit Stickstoff zu spülen, wurden speziell angefertigte Deckel mit zwei Bohrungen verwendet, die es ermöglichten nach dem Verschließen der Flaschen Stickstoff kontrolliert zuzuführen. Über eine Öffnung und einen Schlauch der bis in die wässrige Lösung reichte, wurde Stickstoff eingebracht, über die andere Öffnung (kurzer Schlauch) konnte das überschüssige Gas aus dem Gasraum entweichen. Die Öffnungen waren mittels Ventilen verschließbar (vgl. Abbildung 20 b). Anstatt des Überkopfschüttlers wurde ein Horizontalschüttler verwendet.

Außerdem wurden folgende Verbesserungen im Versuchsablauf vorgenommen: Das Filtermaterial wurde gleich zu Beginn in das Basiswasser (noch ohne Mangan) beigegeben und mit Stickstoff begast (vgl. Abbildung 20 a). Zusätzlich wurde 0,1 g Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), als sauerstoffzehrendes Reduktionsmittel, zugegeben. Eine pH-Wert Anhebung auf pH 9 mittels 0,1 molarer Natronlauge wurde vorgenommen. Danach wurde die Probe verschlossen und neuerlich Stickstoff zugeführt (vgl. Abbildung 20 b). Erst dann wurden 5ml einer konzentrierten Manganlösung, welche ebenfalls sauerstofffrei angesetzt wurde, beigegeben. Die Startprobe wurde entnommen (ICP, TIC, pH-Wert) und die Probe auf dem Horizontalschüttler bei 300 U/min geschüttelt (vgl. Abbildung 22). Am Ende des Versuches wurden über Probenahmehähne die Endproben entnommen (vgl. Abbildung 21 b). Anschließend wurde die Flasche geöffnet und die Probe auf dem Magnetrührer homogenisiert und umgehend Sauerstoff und pH gemessen.

Es stellte sich heraus, dass sich Natriumdithionit zwar positiv auf die Sauerstoffzehrung auswirkt - es wurden Sauerstoffgehalte von rund 0,5 mg/l am Ende des Versuches gemessen - gleichzeitig fiel es jedoch auf, dass es durch die Zugabe von Natriumdithionit zu einer Manganfreisetzung

des Filtermaterials kam. Durch Eluationsversuche konnte dies bestätigt werden (vgl. Kap. 6.3.1). Natriumdithionit musste aufgrund dessen für diese Versuche als ungeeignet eingestuft werden.

Zweite Versuchsserie (Versuch nahezu sauerstofffrei)

Es wurde nun auf die Zugabe von Natriumdithionit verzichtet und der Versuch mit gleicher Methodik wiederholt. Auch hier wurden Endsauerstoffgehalte in der Regel kleiner 1,0 mg/l erreicht (0,38 - 2,5 mg/l). Die Datenreihen zu diesem Versuch sind im Kapitel 6.3.2 unter Versuch nahezu sauerstofffrei zusammengestellt.

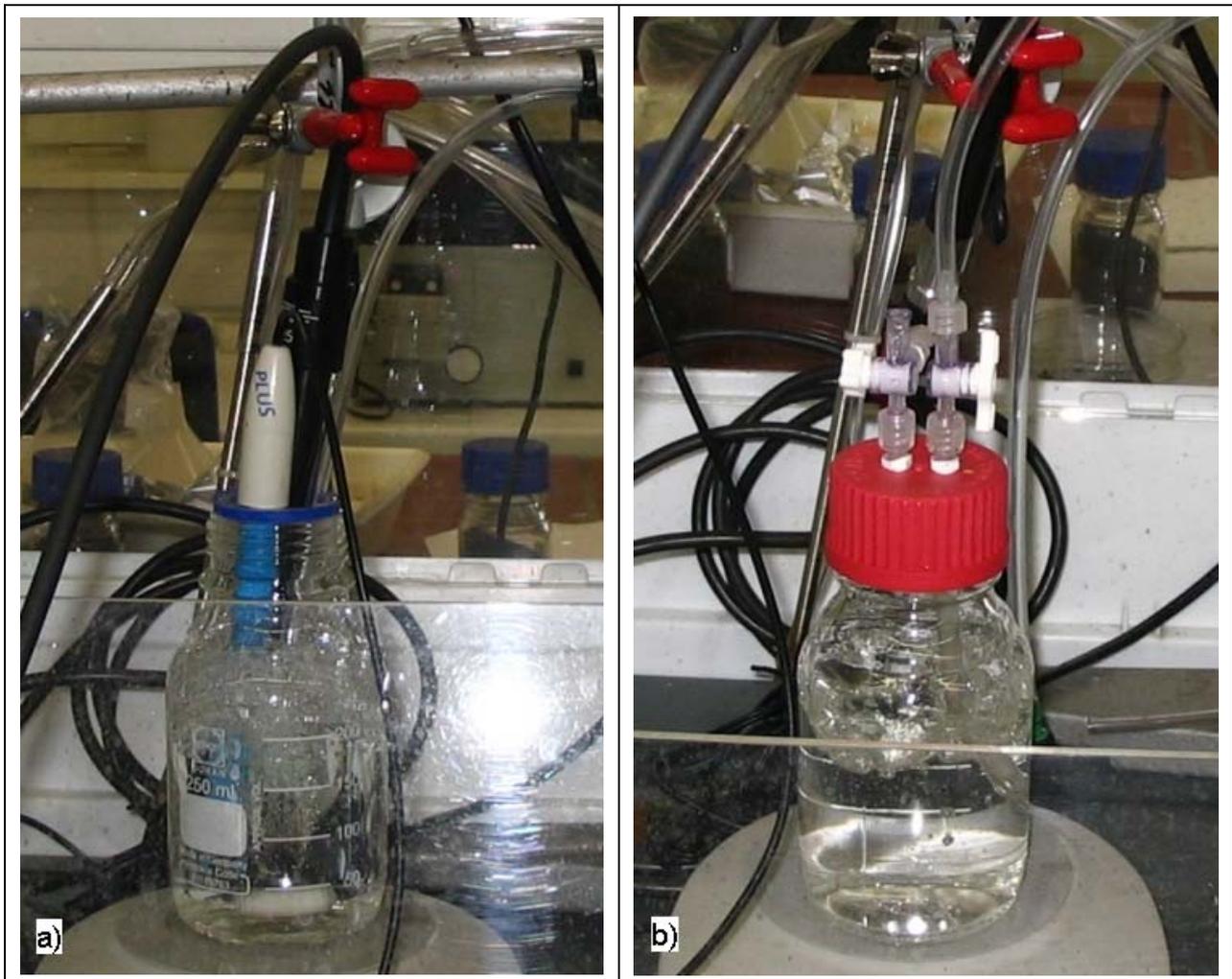


Abbildung 20 Versuchsaufbau zur 2. Versuchsserie (nahezu sauerstofffrei) a) Das Basiswasser (hier Blindprobe ohne Filtermaterial) wird auf dem Magnetrührer gerührt und mit Stickstoff begast; Sauerstoffsonde und pH-Sonde sind angebracht. b) Nach Verschließen der Probe wird der Gasraum mit Stickstoff gespült: Über das rechte Ventil, das gleichzeitig der Probenahmeahn ist, wird Stickstoff zugeführt, über das linke kann das überschüssige Gas entweichen.

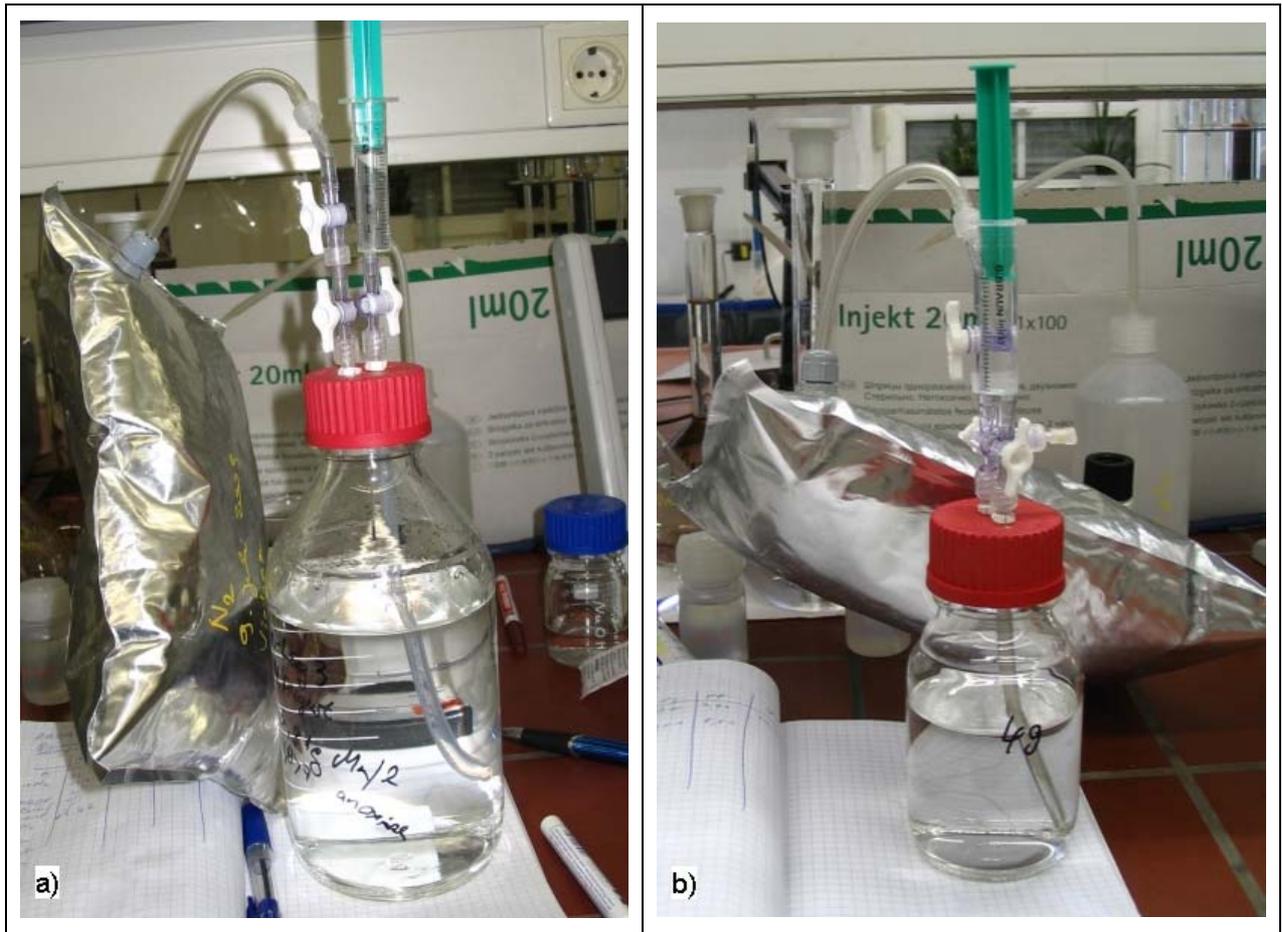


Abbildung 21 a) Entnahme von 5 ml konzentrierter Manganlösung über den Probenahmehahn; Durch einen mit Stickstoff gefüllten Sack, der am zweiten Hahn angebracht ist, wird Stickstoff nachgeführt b) Die Probenahme und die Manganzugabe erfolgt nach dem gleichen Prinzip (hier Blindprobe ohne Filtermaterial).



Abbildung 22 Proben auf dem Horizontalschüttler bei 304 U/min

6. Ergebnisse

6.1 Technikumsversuch zur katalytischen Entmanganung im Filterbett

6.1.1 Auswertung des Langzeitversuchs

Die Messergebnisse und Analyseergebnisse der Probennahmen aus dem Zulauf und den Abläufen der Säulen wurden in Diagrammen gegen die Versuchsdauer aufgetragen (Abbildung 23-Abbildung 32). Die rote Linie zeigt den Zulauf, blau, grün und braun entsprechen den Säulen 1, 2 und 3 bzw. Hydrolit-Mn, Birm und Catalox. Die senkrechten, gestrichelten grauen Linien kennzeichnen Ende und Beginn der Versuchsphasen (Phase 1 bis 3; vgl. Kap. 5.2).

Die Wasserproben wurden bei der ICP-Analyse auf folgende Parameter analysiert: Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sr, U und Zn. Außerdem wurde die IC-Analyse durchgeführt (Sulfat, Chlorid, Nitrit und Nitrat) und der TIC bestimmt.

Mangangehalt

Die Schwankungen der Mangankonzentrationen im Zulauf (vgl. Abbildung 23) waren durch Flockenbildung und Sorptionsprozesse im Anmischtank und unterschiedliche Manganzugaben verursacht (vgl. Kap. 5.2.2). Teilweise war es schwer abschätzbar, wie viel Mangan zugegeben werden musste, um einen Restmangangehalt von 5-6 mg/l zu erreichen. Der Flockengehalt im Anmischtank konnte nur geschätzt werden und der Mangangehalt des Wassers wurde zur Orientierung grob mit Mangan-Teststäbchen bestimmt. Zu Beginn des Versuches wurde die Zugabe von Mangan zu hoch angesetzt.

Bei Säule 1 und 2 kam es schon nach kurzer Zeit zu einem Mangandurchbruch. Im Falle von Säule 1 wurde schon bei der 2. Probenahme Mangan nachgewiesen und nach 16 Tagen Betrieb mit Manganwasser überschritten die Manganwerte im Ablauf 3 mg/l und blieben bis zum Ende der Versuchsphase konstant zwischen 3 und 4 mg/l. Säule 2 überschritt nach 18 Tagen Versuchsdauer den vietnamesischen Grenzwert für Industrierwasser von 1 mg/l. Die Manganwerte lagen bis zum Versuchsende zwischen 2 und 3 mg/l. Aufgrund dessen wurde der Betrieb von Säule 1 und 2 eingestellt (Ende Versuchsphase 2).

Bei Säule 3 (Catalox) konnte bis zum Ende des Versuchs kein Mangan (Bestimmungsgrenze 0,01 mg/l) nachgewiesen werden. Aufgrund der guten Ergebnisse in Versuchsphase 2 wurde diese Säule mit verdoppeltem Durchfluss weiter betrieben (vgl. Kap. 5.2). Auch bei erhöhter Belastung des Filtermaterials durch die geringere Aufenthaltszeit blieben die Ablaufwerte stets kleiner 0,01 mg/l (vgl. Abbildung 23).

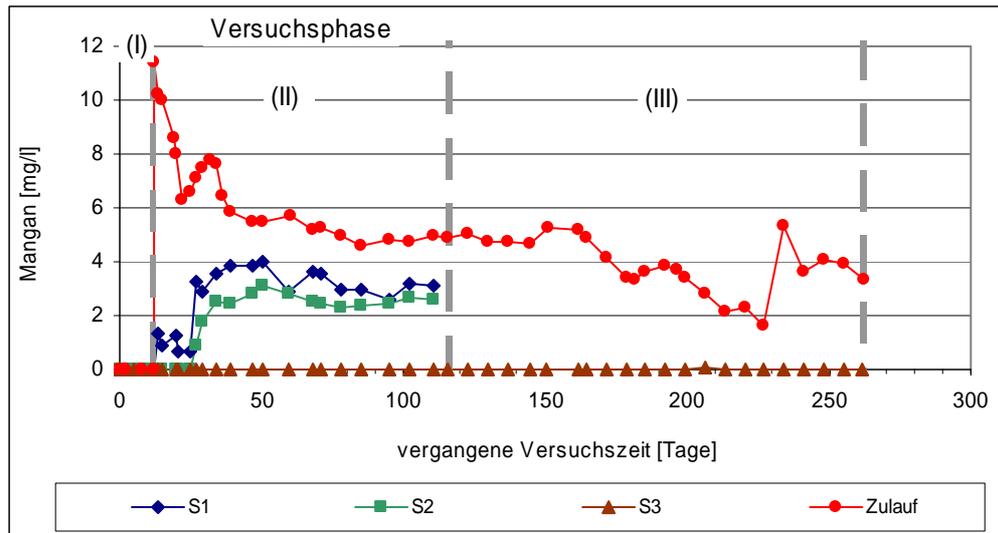


Abbildung 23 Mangan Gehalt im Zulauf und in den Abläufen der Säulen

Physikalische und chemische Randbedingungen (Physikochemische Parameter)

pH-Wert: Während des Vorversuches mit Leitungswasser (Phase 1) kam es zu starken Veränderungen des Zulauf-pH-Wertes (8,2) durch die Filtermaterialien (vgl. Abbildung 24). Der Ablauf von Säule 1 (Hydrolit-Mn) wies zu Versuchsbeginn einen deutlich höheren pH-Wert von 12,8 auf. Während 14 Tagen sank dieser auf 9,6. Das Filtermaterial Birm in Säule 2 wirkte sich ebenfalls pH-Wert steigernd aus. Hier wurde anfangs ein pH-Wert von 11,5 gemessen, welcher im Laufe des Vorversuches auf 8,9 abfiel, jedoch noch immer über dem pH-Wert des Leitungswassers lag. Im Gegensatz zu den alkalisch reagierenden Filtermaterialien Hydrolit-Mn und Birm, wurde der pH-Wert durch Catalox gesenkt. Der pH im Ablauf von Säule 3 betrug zu Beginn 7,4 und stieg während des Vorversuches auf 7,8 an und näherte sich dem Zulauf-pH.

Mit Beginn der Versuchsphase 2 wurde manganhaltiges Wasser durch die Säulen gefördert. Der Zulauf-pH lag meist etwas unter 9, da der pH-Wert des Zulaufes am Vortag mit Kalkmilch auf 9 eingestellt wurde und danach in den Vorrattanks aufgrund des Kontakts zur Atmosphäre (CO_2 -Eintrag) etwas abfiel. Der pH-Abfall des Zulaufes in Phase 3 nach 165 und 200 Tagen war durch den zunehmenden Manganschlamm im Tank zu erklären, nach Reinigung desselben konnten wieder etwas höhere pH-Werte im Zulauf gewährleistet werden.

Die pH-Werte im Ablauf von Säule 1 pendelten sich in Phase 2 zwischen 8,5 und 8,3 ein und lagen in der Regel knapp unterhalb des Zulaufes. Säule 2 reagierte ähnlich und die pH-Werte lagen stets unterhalb des Zulaufes. Bei Säule 3 hingegen kam es durch die Einleitung von Manganwasser zu einem Sprung im Kurvenverlauf und der Abstand zum Zulauf vergrößerte sich. Der pH-Wert lag nun weit unterhalb des Zulauf-pHs. Im Laufe der Zeit folgte der Kurvenverlauf dem des Zulaufes und nahm in Phase 2 schließlich Werte um 7,5 an.

In Phase 3 verliefen die Kurven des Zulaufes und des pH-Wertes leicht fallend vorerst parallel weiter. Nach rund 170 Tagen Versuchsdauer stieg der pH von Säule 3 und blieb weitgehend konstant um pH 7,5.

Die pH-Werte im Zulauf in Phase 3 waren etwas geringer als in Phase 2. Das ist auf die längere Speicherzeit im Tank aufgrund des insgesamt geringeren Wasserverbrauches zurückzuführen (vgl. Abbildung 24).

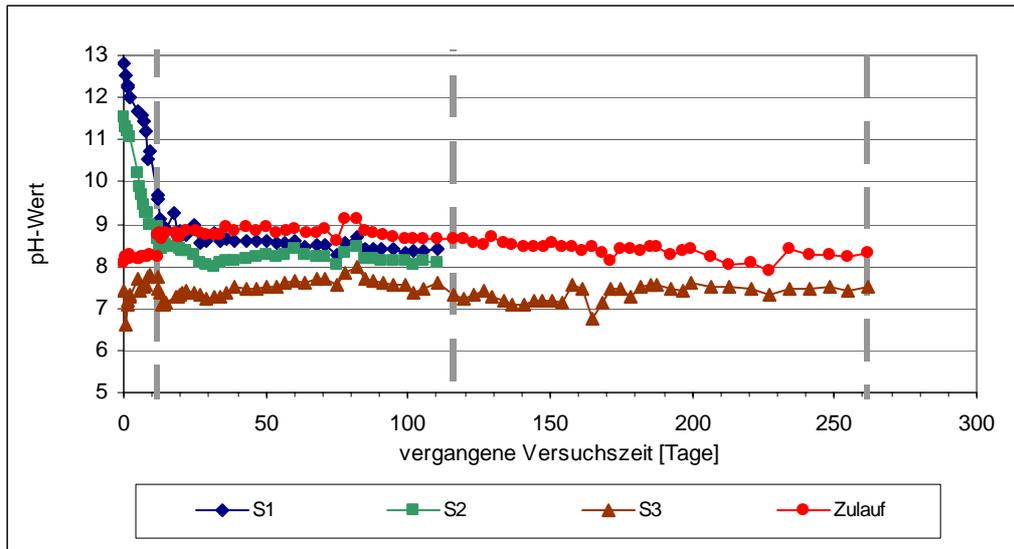


Abbildung 24 pH-Wert im Zulauf und in den Abläufen der Säulen

Elektrische Leitfähigkeit: Im Vorversuch betrug die Leitfähigkeit des Zulaufwassers $280 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Leitungswasser). Die Leitfähigkeit des angemischten Manganwassers betrug im Mittel $1580 \mu\text{S}/\text{cm}$ (vgl. Abbildung 25). In den Abläufen wurden zu Beginn und am Ende des Vorversuches folgende Leitfähigkeiten gemessen: $2550 \mu\text{S}/\text{cm}$ sank auf $220 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Säule 1), $440 \mu\text{S}/\text{cm}$ sank auf $250 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Säule 2) und $190 \mu\text{S}/\text{cm}$ stieg auf $280 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Säule 3). Die erhöhten Leitfähigkeiten zu Beginn von Phase 1, wiesen auf Freisetzung von Stoffen hin (vgl. auch Diagramme im Anhang). Im Betrieb mit Manganwasser lag die elektrische Leitfähigkeit der Abläufe konstant im Mittel bei 1561 (Säule 1) und 1576 (Säule 2 und 3), entsprachen also weitgehend dem Zulaufwert (vgl. Abbildung 25).

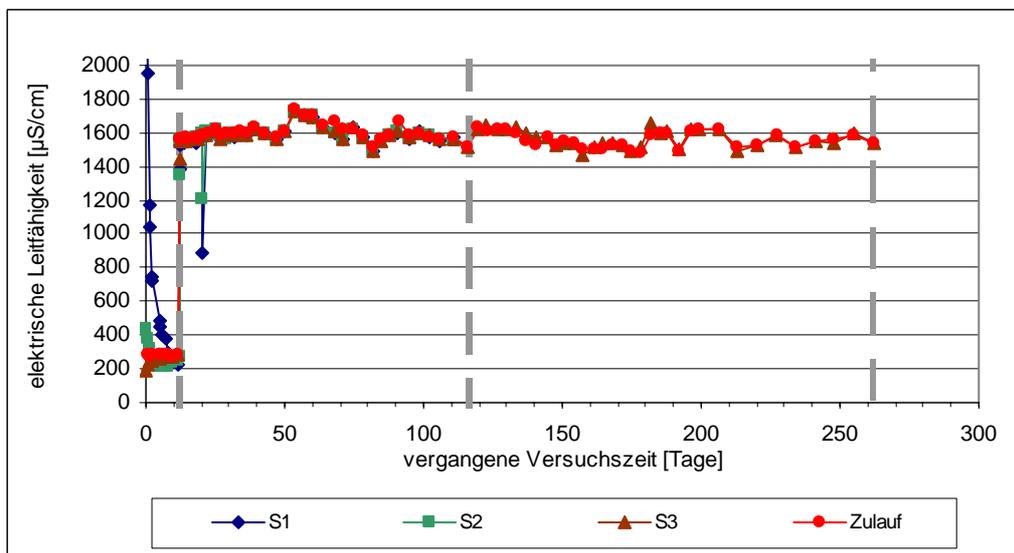


Abbildung 25 Elektrische Leitfähigkeit im Zulauf und in den Abläufen der Säulen

Redoxpotential: Das Redoxpotential wurde erst im Laufe der 2. Versuchsphase mitbestimmt und lag zwischen 400 und 500 mV. Die Eh-Werte des Zulaufes waren im Schnitt etwas geringer als die der Abläufe. Die Mittelwerte betragen auf konstantem Niveau 416 mV (Zulauf), 440 mV (Säule 1), 445 mV (Säule 2) und 442 mV (Säule 3) (vgl. Abbildung 26).

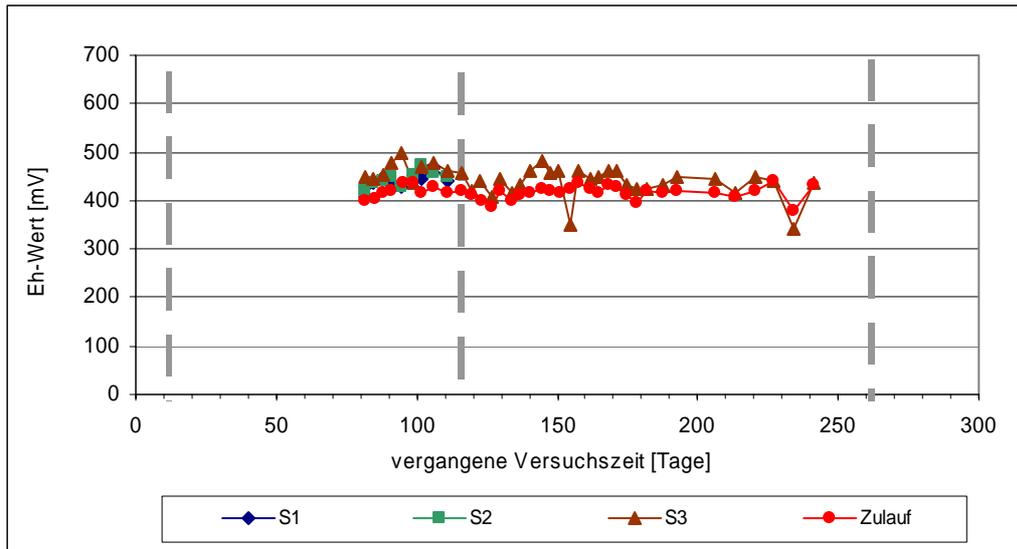


Abbildung 26 Redoxpotential im Zulauf und in den Abläufen der Säulen

Sauerstoffgehalt: Im Vorversuch mit Leitungswasser zeigten sich erwartungsgemäß kaum Veränderungen in der Sauerstoffkonzentration nach Durchlaufen der Säulen, da noch keine sauerstoffzehrenden Reaktionen im Filterbett stattfanden. Der Sauerstoffgehalt des zugeleiteten Leitungswassers lag im Bereich von 12 mg/l. Bei Betrieb mit Manganwasser lag der Sauerstoffgehalt des Zulaufwassers anfangs bei etwa 10 mg/l. Mit der Versuchsdauer nahm der Sauerstoffgehalt tendenziell ab. Aufgrund der steigenden Temperatur des Wassers (Anstieg der Außentemperatur im Sommer), konnte weniger Sauerstoff im Wasser gelöst werden. (Vgl. dazu Abbildung 27 und Abbildung 28; die Temperaturkurve verlief gegenläufig zur Sauerstoffgehaltskurve.)

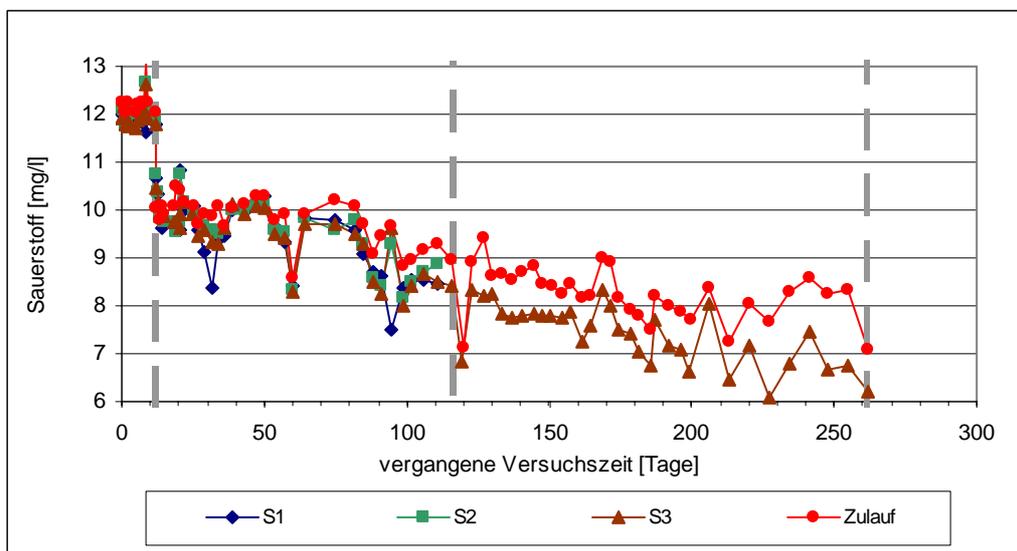


Abbildung 27 Sauerstoffgehalt im Zulauf und in den Abläufen der Säulen

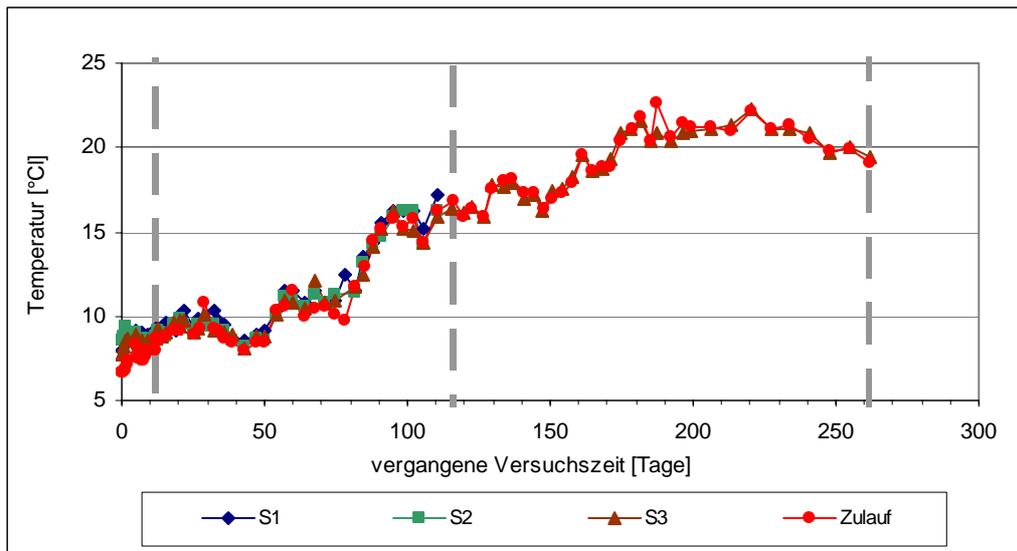


Abbildung 28 Temperatur im Zulauf und in den Abläufen der Säulen

In Abbildung 29 sind die Sauerstoffzehrungen dargestellt. Diese wurden als Differenzen der Sauerstoffwerte vom Zulauf und den Abläufen (vgl. Abbildung 27) gebildet, um das Vorhandensein und den Umfang von Oxidationsprozessen darzustellen. Ein Großteil der Differenzen bis Mitte der Phase 2 lag unter 0,5 mg/l Sauerstoff. Gegen Ende der Versuchsphase 2 kam es zu etwas größeren Sauerstoffzehrungen- ein Anstieg im Sauerstoffverbrauch war erkennbar. In Versuchsphase 3 lag der Sauerstoffverbrauch in Säule 3 relativ konstant zwischen 0,5 und 1 mg/l. Die Messwerte der letzten Probennahmen zeigten erneut einen Anstieg im Sauerstoffverbrauch. Die Differenzen von vier Messpaaren waren größer 1,5 mg/l.

Bei Säule 1 kam es während des Betriebes zeitweise zu kurzfristigen Stillständen aufgrund technischer Probleme. Die punktweise sehr hohen Sauerstoffzehrungen bei Säule 1 stammen alle aus Messungen kurz nach den Stillstandszeiten.

In Abbildung 30 wurde das O/Mn-Verhältnis (gezehrter Sauerstoff zu entferntem Mangan) pro Säule dargestellt. Zur Berechnung wurden der Sauerstoffverbrauch und das entfernte Mangan in mmol/l berechnet und in Verhältnis gesetzt. Nach einer Einarbeitungsphase ist zu erkennen, dass das Verhältnis in Phase 2 bei Säule 1 und 2 höher lag als bei Säule 3.

Um auf die Oxidationsstufe des Mangans als Feststoff (der in der Säule gebildete Rückspülschlamm) schließen zu können, wurde ergänzend das x aus MnO_x nach MURRAY et al. (1984) berechnet (vgl. Kap. 5.3.2, (14)). Zum O/Mn-Verhältnis musste dafür jeweils noch 1 addiert werden. Die x -Werte (vgl. Abbildung 31) können mit den im Laborversuch ermittelten MnO_x des Rückspülschlammes und Literaturangaben verglichen werden. Theoretisch sollten die Werte für x in Abbildung 31 maximal 2 für MnO_2 annehmen (für Proben aus reinem Mn(IV)), 1,5 für Mn(III) und 1 für Mn(II) (vgl. Kap. 5.3.2).

In der Einarbeitungszeit (bis Mitte Phase 2) lagen die Werte für x in der Regel zwischen 1 und 1,5 (gleichbedeutend mit Mangan als Mn(II) und Mn(III) vorliegend). Nach der Einarbeitungszeit lagen die x -Werte von Säule 3 weiterhin zwischen 1 und 1,5. Die Werte von Säule 2 lagen im Bereich von 1,3 bis 1,8, das heißt Mischformen von Mn(II), Mn(III) und Mn(IV) sind möglich. Die x -Werte für Säule 1 lagen tendenziell über 2, ergaben also zu hohe Werte.

In Phase 3 kam es zu einem konstanten Anstieg der x -Werte für Säule 3 (x war im Mittel 1,6; Mn(III) und Mn(IV)). Nach rund 200 Tagen Versuchszeit kam es zu x -Werten größer 2.

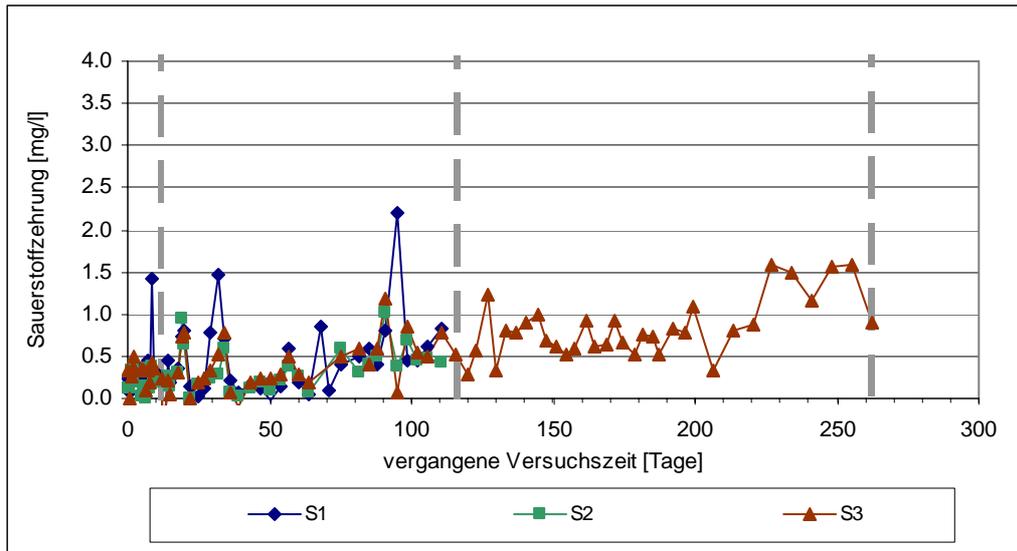


Abbildung 29 Sauerstoffzehrungen in den Säulen

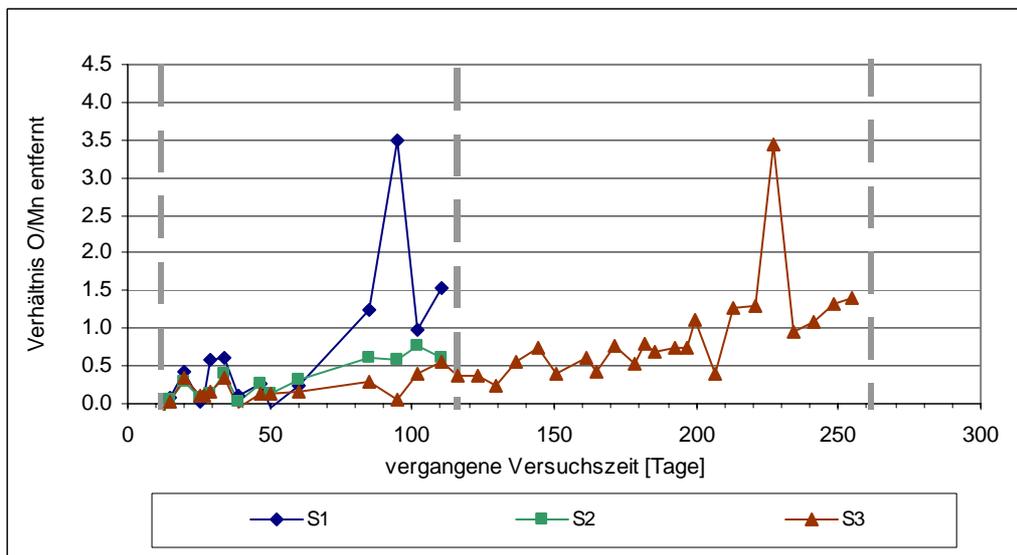


Abbildung 30 O/Mn-Verhältnis

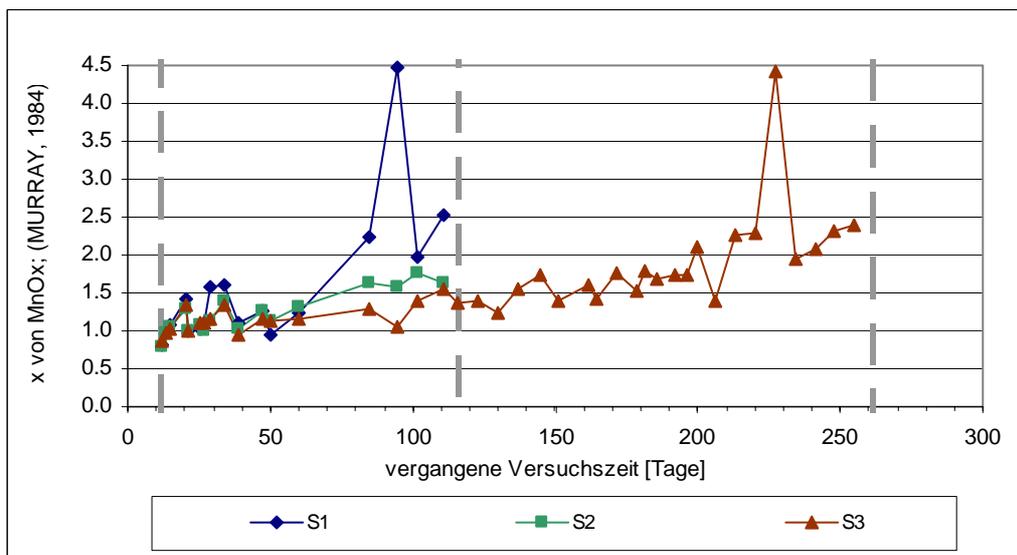


Abbildung 31 x aus MnO_x mit der Formel nach Murray et al. (1984) berechnet; (Vgl. Kap. 5.3.2, (18))

TIC-Gehalt

Im Vorversuch lagen die TIC-Gehalte im Ablaufwasser der Säulen weit unter dem TIC-Gehalt des Zulaufwassers. Vorallem bei Säule 1 und 2 waren die TIC-Werte mit 2 bis 3 mg/l sehr gering im Vergleich zum Zulauf der bei 19 mg/l lag. Säule 3 lag mit 12 mg/l in der Mitte. Die Kurven näherten sich in Folge unterschiedlich schnell der Zulauf-Kurve an. Die TIC-Gehalte in den Säulen waren meist etwas geringer als der des Zulaufes (vgl. Abbildung 32).

Das bedeutet, dass zu Beginn des Versuches Kohlenstoff in den Säulen zurückgehalten wurde.

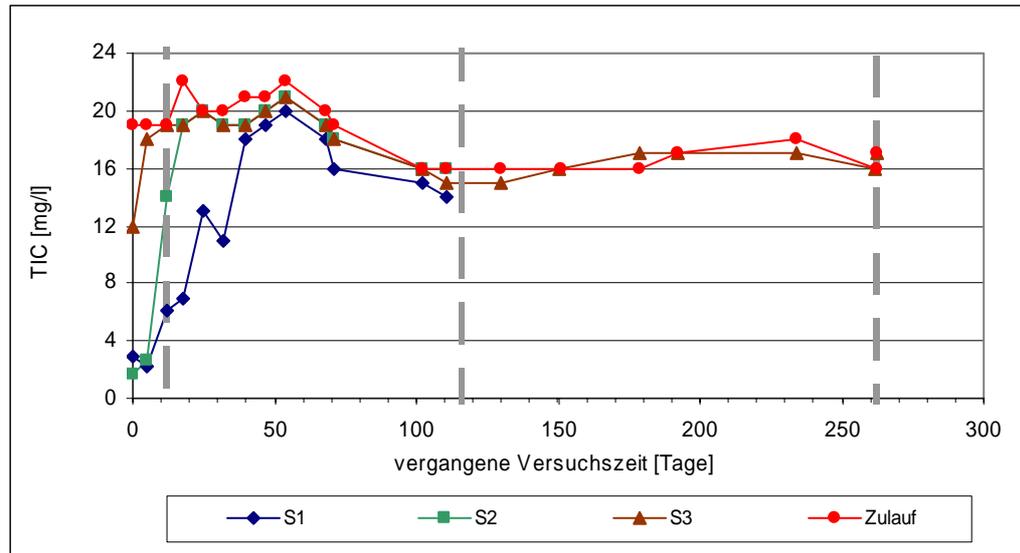


Abbildung 32 TIC-Gehalt im Zulauf und in den Abläufen der Säulen

Weitere Analysenergebnisse

Zu Beginn der Phase 1 (Vorversuch mit Leitungswasser) kam es bei Säule 1 und 2 zu einer Freisetzung von Kalzium (nur Säule 1), Kalium, Natrium, Silizium und Strontium. Säule 3 setzte keine Stoffe frei (vgl. Anhang Beilage 3).

Im Anhang sind die Diagramme von Ca, Mg, K, Na, Si, Sr, Sulfat und Chlorid dargestellt (vgl. Anhang Beilage 3). Es zeigten sich in Phase 2 und 3 in der Regel konstante Messwerte. Bei Natrium und Kalium kam es zu Beginn der Phase 2 zu erhöhten Werten in Zulauf und den Abläufen. Diese sind auf die schwankende Beschaffenheit des Leitungswassers zurückzuführen.

Die nicht dargestellten Parameter waren nur in Spuren vorhanden oder die Konzentrationen lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze und es kam zu keinen signifikanten Veränderungen nach Durchlaufen der Säulen.

Zusammenfassung

Hydrolit-Mn und Birm brachten schon nach weniger als 20 Tagen eine verringerte Entmanganungsleistung. Bei einem Zulauf von 5-6 mg/l Mangan und einer Aufenthaltszeit von 30 Minuten in den Säulen konnten nur 2 mg/l bzw. 3 mg/l entfernt werden. Das Filtermaterial Catalox erbrachte über die gesamte Versuchsdauer (Phase 2 und 3) eine vollständige Entmanganung (<0,01 mg/l Mangan).

Die Filtermaterialien Hydrolit-Mn und Birm wirkten alkalisch und erhöhten den pH-Wert des Zulaufwassers im Vorversuch beträchtlich. Nach einer Einarbeitungszeit näherten sich die pH-Werte in den Säulen dem des Zulaufes und verliefen bei Beschickung durch manganhaltiges

Wasser konstant etwas unterhalb des Zulauf-pHs. Das Filtermaterial Catalox verhielt sich indes pH-senkend. Bei Betrieb mit Manganwasser kam es relativ zu einer noch stärkeren pH-Senkung, welche durch Sorptions- und Oxidationsprozesse erklärbar wäre.

Der Sauerstoffverbrauch stieg mit der Versuchsdauer. Das O/Mn-Verhältnis (gezehrter Sauerstoff zu entferntem Mangan) verlief ebenfalls steigend. Während Phase 2 wies Säule 3 das geringste O/Mn-Verhältnis auf. Während Phase 3 stieg das O/Mn-Verhältnis mehr oder weniger kontinuierlich an.

Aus der TIC-Analyse geht hervor, dass zu Beginn des Versuches (Phase 1, Anfang Phase 2) Kohlenstoff in den Säulen zurückgehalten wurde.

Im Vorversuch (Phase 1) kam es zu einer Freisetzung von Kalzium, Kalium, Natrium, Silizium und Strontium durch die Filtermaterialien Hydrolit-Mn und Birm. Die Freisetzung war auch an erhöhter elektrischer Leitfähigkeit in Säule 1 und 2 bemerkbar. Bei Säule 3 (Catalox) wurde keine Freisetzung von Stoffen festgestellt. In Phase 2 und 3 blieben die Leitfähigkeit als auch das Redoxpotential nach Durchlaufen der Säulen weitgehend unverändert.

6.1.2 Masse des Schlammes pro Rückspülung im Verhältnis zur Menge des entfernten Mangans aus dem zugeströmten Rohwasser

Es war von Interesse, wie viel Schlamm sich in den Säulen im Zeitraum zwischen zwei Rückspülungen bildete. Von den Rückspülschlämmen aus drei Rückspülungen, wurden daher die Feststoffmassen bestimmt. Von den Rückspülungen RS/7 (nur Säule 3) und RS/15 (alle drei Säulen) wurden Sammelproben (vgl. Kap. 5.2.2, Rückspülproben) filtriert und anschließend getrocknet. Bei der RS/9 wurde die Trockenmasse von 5 l Proben, die zum Zeitpunkt der höchsten Schlammkonzentration während der Rückspülung entnommen wurden, bestimmt. Von Säule 1 und 2 konnte so der gesamte Schlamm erfasst werden. Von Säule 3 fehlt die Massenangabe des Schlammes, da nur ein Teil des Schlammes aufgefangen wurde (vgl. Tabelle 8).

Die Menge des zugeströmten Rohwassers pro Säule im Zeitraum, in dem sich der jeweilige Schlamm gebildet hatte (6 bis 7 Tage), wurde über die Durchflüsse in den Säulen abgeschätzt. Danach wurde die Manganmenge, die während dieses Zeitraumes in den Säulen entfernt wurde, berechnet. Schließlich wurde die Masse des Rückspülschlammes mit der Masse des entfernten Mangans in Verhältnis gesetzt (vgl. Tabelle 8).

Die bestimmten Massen der Rückspülschlämme lagen zwischen 0,7 bis 1,5 g. In Säule 1 (Hydrolit-Mn) bildete sich tendenziell weniger Schlamm und in Säule 3 (Catalox) tendenziell mehr. In Säule 1 wurden pro Woche rund 2 g Mangan entfernt, in Säule 2 3,5 bzw. 2,6 g und in Säule 3 7,8 bzw. 6,4 g. Bei Säule 3 entsprachen die entfernten Mengen an Mangan, der Manganbelastung durch das Rohwasser des Zulaufes.

Die Massen der gebildeten Schlämme in Verhältnis zum entfernten Mangan waren durchwegs gering. In Prozent machte die Masse des Schlammes von Säule 1 51 % bzw. 38 % vom entfernten Mangan aus, von Säule 2 jeweils 37 % und von Säule 3 weniger als 20 % aus.

Tabelle 8 Masse des Rückspülschlammes im Verhältnis zur Masse des entfernten Mangans (Zeitraum 6-7 Tage)

Rückspülung (Filtermaterial Säule)	Masse Rückspül- schlamm	Zugeströmtes Rohwasser	Mangangehalt Rohwasser	Mangan i. d. Säulen entfernt	Mangan- entfernung	Masse Schlamm/ Mangan- entfernung
	[g]	[l]	[mg/l]	[mg/l]	[g]	[%]
RS-S3/7 (Catalox)	1.5125	1420	5.5	5.5	7.8	19
RS-S1/9 (Hydrolit-Mn)	0.8956	1100	5.2	1.6	1.8	51
RS-S2/9 (Birm)	1.3016	1290	5.2	2.7	3.5	37
RS-S1/15 (Hydrolit-Mn)	0.6547	950	4.8	1.8	1.7	38
RS-S2/15 (Birm)	0.9629	1120	4.8	2.3	2.6	37
RS-S3/15 (Catalox)	1.0737	1300	4.8	4.9	6.4	17

6.1.3 Spezifische Oberfläche der Filtermaterialien und des Rückspülschlammes (BET-Analyse)

Es wurden die spezifischen Oberflächen der Filtermaterialien Hydrolit-Mn, Birm und Catalox im frischen Zustand mit Hilfe der BET-Analyse (vgl. Kap. 5.1.2) bestimmt. Außerdem wurde exemplarisch die spezifische Oberfläche eines Rückspülschlammes (Teilprobe entnommen aus Säule 3 bei der Rückspülung am 04.03.2009 (RS/7); gefriergetrocknet) bestimmt.

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der BET-Analyse zusammengestellt. Die spezifische Oberfläche des Manganschlammes nahm den größten Wert an (49,9 m²/g), gefolgt von Birm (12,24 m²/g), Catalox (6,56 m²/g) und schließlich Hydrolit-Mn (5,07 m²/g). Ein Vergleich mit Literaturangaben zeigte, dass das erhaltene Ergebnis für den Rückspülschlamm plausibel ist. SPARKS (2005) gibt für Mangan-(hydr-)oxide Werte von 5 bis 360 m²/g an. HEM (1981) nennt für Hausmannit (synthetisch) 48 m²/g und für Feitkechtit (synthetisch) 83-99 m²/g als spezifische Oberfläche.

Tabelle 9 Spezifische Oberflächen der Filtermaterialien und eines Rückspülschlammes (RS-S3/7); aus BET-Analyse

Feststoff	Spezifische Oberfläche (BET-Analyse; Absorption)	Spezifische Oberfläche (BET-Analyse; Desorption)	Spezifische Oberfläche (Mittelwert)
	[m ² /g]	[m ² /g]	[m ² /g]
Hydrolit-Mn	5.0	5.14	5.07
Birm	12.19	12.28	12.24
Catalox	6.49	6.63	6.56
Rückspülschlamm (RS-S3/7)	50.53	49.27	49.9

Für Überlegungen bezüglich des Säulenversuches bzw. der geplanten Filteranlagen waren die Angaben bezogen auf das Volumen von größerer Relevanz. Daher wurde für die

Filtermaterialien die spezifische Oberfläche über die Schüttdichte auf das Volumen bezogen. Dies ergab eine Oberfläche in m^2/cm^3 . Hier wies unter den Filtermaterialien Catalox die größte Oberfläche auf ($11,28 \text{ m}^2/\text{cm}^3$). Für Birm und Hydrolit ergaben sich etwas geringere Werte ($8,44$ bzw. $8,37 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) (vgl. Tabelle 10).

Tabelle 10 Spezifische Oberfläche der Filtermaterialien auf das Volumen bezogen

Feststoff	Schüttdichte (Herstellerangaben)	Schüttdichte (gem. Säulenversuche)	Oberfläche volumenbezogen (aus Herstellerangaben)	Oberfläche volumenbezogen (gem. Säulenversuche)
	[g/cm^3]	[g/cm^3]	[m^2/cm^3]	[m^2/cm^3]
Hydrolit-Mn	1.6	1.65	8.11	8.37
Birm	0.8	0.69	9.79	8.44
Catalox	1.89	1.72	12.40	11.28

6.1.4 Feststoffanalyse der Filtermaterialien (Massenbilanzen)

Die Ergebnisse aus den Königswasserauflösungen wurden über Massenbilanzen ausgewertet. Dafür war es notwendig für die nachgewiesenen Stoffe eine plausible Bindungsform zu finden. Die Elemente Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S und Si (Hauptbestandteile) wurden in die Massenbilanz aufgenommen; die restlichen Kationen (Schwermetalle; z.B. Arsen), kamen nicht oder nur in Spuren vor und fielen nicht ins Gewicht.

Grundannahmen für die Massenbilanzierung

Folgende Mineralphasen wurden für die Berechnung angenommen: Es wurde vermutet, dass Mangan als Mn(IV), gebunden in MnO_2 , oder als Mn(III), z.B. gebunden in MnOOH , vorlag. Aluminium und Eisen wurden als Hydroxide angenommen. Kalium, Magnesium und Natrium wurden als Bestandteil eines Silikates (z.B. Feldspat) angesetzt. Kalzium ging in die Berechnung als CaCO_3 (bei Hydrolit-Mn und Catalox) bzw. als CaO (bei Birm) ein. Schwefel wurde als Sulfat angesetzt und Silizium als Silikat.

Die Überlegungen, in welcher Form Kalzium bzw. Kohlenstoff vorlagen, gründeten auf die TIC-Gehalte der Feststoffe und die Herstellerangaben über die Stoffe selbst. Bei Hydrolit-Mn wurde für die Massenbilanz Kalzium in Form von CaCO_3 angenommen, da es sich um ein Kalkprodukt handelt. Die hohen Kalzium- und Magnesiumwerte stimmten damit überein. Die CS-Mat-Analyse (Gesamter Kohlenstoff, TOC, S) ergab einen hohen Kohlenstoffgehalt (8,5 %), dieser beruhte jedoch laut Analyse auf einem erhöhten TOC-Gehalt (7,6 %) und nicht, wie erwartet, auf einem hohen TIC-Gehalt. Da es sich um ein künstliches Produkt handelt, lassen die TOC-Ergebnisse auf andere organische Bestandteile schließen. Kalzium könnte auch als CaO vorliegen. In der Massenbilanzierung wurde angenommen, dass der Kohlenstoff anorganisch vorlag. Mit der Annahme, dass Kalzium als CaCO_3 auftrat, wurde nur ein Teil des Kohlenstoffes abgedeckt. Der Rest könnte als MgCO_3 oder MnCO_3 vorliegen.

Im Falle von Birm, das einen niedrigen TIC aufwies und als beschichteter Quarzsand gehandelt wurde, führte die Annahme von CaCO_3 zu einer Überschätzung des Kohlenstoffgehaltes. Daher wurde Kalzium für die Berechnung als CaO angesetzt. Dies schien plausibel, wo doch durch die Beschichtung des Filtermaterials der pH-Wert des Wassers erhöht wurde (vgl. Kap. 6.1.1). Catalox hingegen wies sowohl niedrige TIC-Werte als auch niedrige Kalzium-Werte auf. Mit CaCO_3 kam es zu einer guten Übereinstimmung beider Werte.

Die Schwefelwerte aus der CS-MAT-Analyse, als auch aus dem Königswasseraufschluss, fielen für alle Materialien durchwegs gering aus.

Ergebnisse aus der Massenbilanzierung (zweiter KWA)

Pro Filtermaterial wurden zwei Königswasseraufschlüsse durchgeführt. Tabelle 11 beinhaltet die Massenbilanzen, die mit den Analyseergebnissen des zweiten Aufschlusses berechnet wurden, da diese bezüglich der Mangangehalte plausibler waren. Außerdem wurden bei diesem Aufschluss die Massen der Rückstände mitbestimmt (vgl. Kap. 6.1.5, Tabelle 13).

Laut den Ergebnissen des zweiten KWA besteht *Hydrolit-Mn* zu 18 % aus Kalzium, zu 9 % aus Magnesium, zu 5 % aus Mangan, zu jeweils 1 % aus Eisen und Aluminium und kaum Silizium (vgl. obere Zeile „Masse Kationen“ in Tabelle 11). Unter der Annahme, dass Kalzium als CaCO_3 vorliegt, würde das 61 % der Gesamtmasse entsprechen (sh. Zeile „Massenanteil gesamt“ in Tabelle 11) (auf Unklarheiten bezüglich des Kohlenstoffgehaltes wurde bereits hingewiesen). Insgesamt konnten 73 % der Gesamtmasse über die Massenbilanz nachgewiesen werden. Der nicht mit aufgeschlossene Rückstand im Filter war weiß und machte 28 % der eingewogenen Masse aus. In Summe ergaben sich rund 100 %.

Birm enthält laut der zweiten Analyse 6 % Mangan, 3 % Kalzium, 2 % Aluminium und 1 % Eisen. Von Silizium wurde weniger als ein Prozent nachgewiesen. Lediglich 21 % der Gesamtmasse der Feststoffprobe konnten über die Massenbilanz nachgewiesen werden. Der Rückstand im Filter war jedoch außerordentlich hoch (77%) und war weiß. Der Rückstand bestand vermutlich aus nicht säurelöslichen Siliziumoxiden (SiO_2). In Summe (Nachweis des säurelöslichen Anteils und Rückstand) ergaben sich 98 %.

Catalox besteht fast zur Hälfte aus Mangan (47 %). Unter der Annahme, dass Mangan als Mangandioxid vorliegt, würde das einen Massenanteil von 87 % des aufgeschlossenen Feststoffes ausmachen. Weitere Komponenten des Manganerzes waren Eisen (3 %), Aluminium (2 %) und Kalium (1 %). Über den Königswasseraufschluss konnten 85 % der eingewogenen Masse nachgewiesen werden. Zusammen mit 19 Massen-% Rückstand, dessen Farbe braun war, ergab das 104 %.

Tabelle 11 Massenbilanzen des zweiten KWA der Filtermaterialien Hydrolit-Mn, Birm und Catalox (Die Spalten Masseanteil gesamt und Massenanteil Kationen wurden auf den aufgeschlossenen (säurelöslichen) Anteil bezogen)

Zusammensetzung von HYDROLIT- MN										
Masse Kationen	g/kg	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si
		8.2	177.3	9.7	3.2	91.3	48.5	0.5	4.0	2.7
angenommene Bindungsform		AlOOH	CaCO ₃	FeOOH	KO _{0.5} (Silikat)	MgO (Silikat)	MnOOH	NaO _{0.5} (Silikat)	SO ₄ ⁻	SiO ₂ (Silikat)
Molmasse Element	g/mol	27.0	40.1	55.9	39.1	24.3	54.9	23.0	32	28.1
Molmasse Anionen	g/mol	33.0	60.0	33.0	8.0	16.0	33.0	8.0	64	32.0
Molmasse Molekül	g/mol	60.0	100.1	88.9	47.1	40.3	87.9	31.0	96	60.1
Menge	mol/kg	0.30	4.42	0.17	0.08	3.76	0.88	0.02	0.12	0.10
Masse gesamt	g/kg	18.22	442.59	15.43	3.85	151.42	77.65	0.67	11.98	5.77
Massenanteil gesamt	%	2.50	60.83	2.12	0.53	20.81	10.67	0.09	1.65	0.79
Massenanteil Kationen	%	2.37	51.33	2.81	0.93	26.43	14.04	0.14	1.16	0.78
Summe Masse gesamt	g/kg	727.58								
Summe Masse Kationen	g/kg	345.40								
nachgewiesen	%	73								

Zusammensetzung von BIRM										
Masse Kationen	g/kg	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si
		16.3	32.2	7.4	2.1	2.8	58.9	2.3	1.9	3.6
angenommene Bindungsform		AlOOH	CaO	FeOOH	KO _{0.5} (Silikat)	MgO (Silikat)	MnOOH	NaO _{0.5} (Silikat)	SO ₄ ⁻	SiO ₂ (Silikat)
Molmasse Element	g/mol	27.0	40.1	55.9	39.1	24.3	54.9	23.0	32	28.1
Molmasse Anionen	g/mol	33.0	16.0	33.0	8.0	16.0	33.0	8.0	64	32.0
Molmasse Molekül	g/mol	60.0	56.1	88.9	47.1	40.3	87.9	31.0	96	60.1
Menge	mol/kg	0.60	0.80	0.13	0.05	0.12	1.07	0.10	0.06	0.13
Masse gesamt	g/kg	36.22	45.05	11.77	2.53	4.64	94.30	3.10	5.69	7.70
Massenanteil gesamt	%	17.17	21.35	5.58	1.20	2.20	44.69	1.47	2.70	3.65
Massenanteil Kationen	%	12.78	25.25	5.80	1.65	2.20	46.20	1.80	1.49	2.82
Summe Masse gesamt	g/kg	211.00								
Summe Masse Kationen	g/kg	127.50								
nachgewiesen	%	21								

Zusammensetzung von CATALOX										
Masse Kationen	g/kg	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si
		15.1	1.8	30.7	8.3	0.0	465.6	0.4	1.6	2.2
angenommene Bindungsform		AlOOH	CaCO ₃	FeOOH	KO _{0.5} (Silikat)	MgO (Silikat)	MnO ₂	NaO _{0.5} (Silikat)	SO ₄ ⁻	SiO ₂ (Silikat)
Molmasse Element	g/mol	27.0	40.1	55.9	39.1	24.3	54.9	23.0	32	28.1
Molmasse Anionen	g/mol	33.0	60.0	33.0	8.0	16.0	32.0	8.0	64	32.0
Molmasse Molekül	g/mol	60.0	100.1	88.9	47.1	40.3	86.9	31.0	96	60.1
Menge	mol/kg	0.56	0.04	0.55	0.21	0.00	8.48	0.02	0.05	0.08
Masse gesamt	g/kg	33.56	4.49	48.82	10.00	0.00	736.99	0.54	4.79	4.71
Massenanteil gesamt	%	3.98	0.53	5.79	1.18	0.00	87.33	0.06	0.57	0.56
Massenanteil Kationen	%	2.87	0.34	5.84	1.58	0.00	88.57	0.08	0.30	0.42
Summe Masse gesamt	g/kg	843.89								
Summe Masse Kationen	g/kg	525.70								
nachgewiesen	%	84								

In Tabelle 12 wurden die Mangengehalte der Filtermaterialien im Vergleich dargestellt. Die Massen-% beziehen sich auf den gesamten Feststoff, das heißt auf den aufgeschlossenen und auf den nicht löslichen Anteil (Rückstand).

Tabelle 12 Mangengehalte im Vergleich (bezogen auf die eingewogene Feststoffmasse; entspricht aufgeschlossen und Rückstand)

		Hydrolit-Mn	Birm	Catalox
Mn	Massen-%	4.9	5.9	46.6
MnOOH	Massen-%	7.8	9.4	-
MnO ₂	Massen-%	-	-	73.7

Vergleich erster und zweiter Königswasseraufschluss und Kontrolle über Rückstände und eine alternative Methode (Reduktion mit Kaliumiodid)

Der erste Aufschluss ergab für alle Kationen außer Mangan vergleichbare Werte. Bezüglich der Mangengehalte der Materialien wichen die Analyseergebnisse des ersten und des zweiten Aufschlusses beträchtlich voneinander ab und widersprachen sich. Beim ersten KWA ergaben sich Mangananteile von 24 % für Hydrolit-Mn, von 44 % für Birm und von nur 5 % für Catalox (vgl. Tabelle 13).

Aufgrund der Ergebnisse aus dem ersten KWA wurde vermutet, dass sich Mangandioxid (MnO₂) mit Königswasser, nicht aufschließen lässt und so Mangan, das in dieser Form gebunden ist, über einen KWA nicht oder nur teilweise nachweisbar ist. Der niedrige Mangengehalt von Catalox

wäre so begründbar gewesen. Daher wurden die Feststoffproben mit einer alternativen Methode (Reduktion mit Kaliumiodid; vgl. Kap. 5.3.2) gelöst und auf Mangan analysiert. Außerdem wurde nochmals ein KWA (zweiter Aufschluss), diesmal mit besonderer Berücksichtigung der Rückstände, in Auftrag gegeben. Die Masse der Rückstände, die bei der Filtration der mit Königswasser und Wärme (Mikrowelle) behandelten Proben im Filter zurückblieben, wurde bestimmt (vgl. Kap. 6.1.5, Abbildung 33 a) - c) und Tabelle 13).

Die Mangananteile, die sich aus der Reduktion der Feststoffe mit Kaliumiodid ergaben, bekräftigten die Annahme, dass sich Mangan gebunden in MnO_2 nicht zuverlässig über einen KWA nachweisen lässt. Über die Reduktion ließen sich 46 % Mangan in Catalox nachweisen. Bei Hydrolit-Mn und Birm jedoch war bei dieser Methode nur 5 bzw. 4 % nachweisbar.

Die Analyseergebnisse des zweiten Königswasseraufschlusses stimmten jedoch hinsichtlich der Mangananteile, die sich für die Filtermaterialien ergaben, mit den Ergebnissen aus der Kaliumiodid-Reduktion überein. Die Abweichungen zwischen den Ergebnissen betragen 1 bis 2 %. Die Betrachtung der Rückstände des zweiten Königswasseraufschlusses zeigte, dass sich Catalox entgegengesetzt der Erwartungen am besten von den drei untersuchten Filtermaterialien aufschließen ließ. Vom ersten Königswasseraufschluss gibt es keine genauen Angaben zu den Rückständen (vgl. Kap. 6.1.5, Tabelle 13).

6.1.5 Beschaffenheit der Rückspülschlämme (Massenbilanzen)

Annahmen und Ergebnisse

Die untersuchten Rückspülschlämme stammten von drei Rückspülungen zu verschiedenen Zeitpunkten während der 2. Versuchsphase (Anfang, Mitte, Ende; vgl. Kap. 5.2.3). Insgesamt wurden 9 Königswasseraufschlüsse durchgeführt. Bei den Aufschlüssen von RS/9 (Mitte Phase 2) wurde die Masse des Rückstandes im Filter bestimmt. Außerdem lagen für RS/9 auch Mangengehalte, die über Reduktion der Schlämme mit Kaliumiodid erhalten wurden, vor (vgl. Kap. 5.3.2). Bei den Rückspülproben RS/9 konnten jeweils rund 70 % über den KWA (Massenbilanz) nachgewiesen werden und rund 40 % verblieben als Rückstand. In Summe ergibt dies rund 110 %. Die Abweichungen von 100 % sind zulässig, da bei der Auswertung des KWA über eine Massenbilanzierung Annahmen bezüglich der Bindungsformen der nachgewiesenen Kationen getroffen werden. Dadurch kann es zu einer Über- oder Unterschätzung der Masse kommen. Die Farbe der Rückstände war jeweils eierschalfarben. Die Mangananteile lagen bei allen Schlämmen der RS/9 bei 8 bis 9 % und stimmten mit den Ergebnissen aus der Kaliumiodid-Reduktion sehr gut überein (vgl. Abbildung 33 d) – f) und Tabelle 13).

Folgende Mineralphasen wurden für die Massenbilanzen der Rückspülschlämme angenommen: Mangan wurde im Rückspülschlamm als Mn(III), z.B. gebunden in $MnOOH$, erwartet. Aluminium und Eisen wurden ebenfalls als Hydroxide angenommen. Kalium, Magnesium und Natrium wurden hier als sorbiert angesetzt. Kalzium ging in die Berechnung als $CaCO_3$ ein. Der Gehalt an Kohlenstoff wurde im Falle der Rückspülschlämme mit dieser Annahme meist leicht überschätzt. Schwefel wurde als Sulfat (SO_4) angesetzt und Silizium als Silikat (vgl. Massenbilanzen im Anhang Beilage 4).

Die TIC-Gehalte der Schlämme als Feststoffe lagen etwas unterhalb der Kohlenstoffgehalte, die sich unter beschriebener Annahme ergeben würden; ein Teil des Kalziums lag vermutlich sorbiert oder als CaO vor. Bei der ersten Rückspülung (RS/1b) lagen die TIC-Werte der Rückspülschlämme der Säulen 1 und 2 bei 7,4 % und 5,2 %. Bei der letzten Rückspülung der Phase 2 (RS/15) wurde beim Rückspülschlamm der Säule 1 ein TOC-Gehalt von 8,8 % und ein TIC von 1,0 % bestimmt. Beim Schlamm aus Säule 2 lag der gesamte Kohlenstoffgehalt unter

einem Prozent. Dies gilt auch für die Schlämme aus Säule 3 von beiden Rückspülungen. Von RS/9 wurden die TIC-Gehalte nicht bestimmt.

Die Massenbilanzen aller neun Rückspülschlämme sind im Anhang (Beilage 4) dargestellt. Eine Zusammenstellung bezüglich der Mangangehalte, der nachgewiesenen Gesamtmasse und der Rückstände gibt Tabelle 13.

Veränderung des Schlammes mit fortlaufender Versuchsdauer

Die Analyseergebnisse zur Beschaffenheit der Rückspülschlämme zu drei verschiedenen Zeitpunkten (RS/1b Anfang, RS/9 Mitte, RS/15 Ende Phase 2; vgl. Kap. 5.2.3) wurden miteinander verglichen.

Bei Säule 1 zeigte der Vergleich eine tendenzielle Abnahme von Aluminium und Kalzium. Der Eisengehalt der Schlämme stieg etwas an, der Magnesiumgehalt nahm ebenfalls zu. Der Mangangehalt des Rückspülschlammes in Säule 1 nahm hingegen mit fortschreitender Versuchsdauer um mehr als zwei Drittel ab.

Der Vergleich für Säule 2 zeigte eine sehr deutliche Abnahme von Aluminium, Kalzium und Mangan im Rückspülschlamm.

Bei Säule 3 ergab sich ebenfalls eine starke Abnahme von Aluminium im Rückspülschlamm. Kalzium-, Magnesium- und Eisenwerte waren schwankend und ließen keine Tendenz erkennen. Auch die Mangangehalte unterschieden sich untereinander stark und ließen ebenfalls keine Aussagen über Tendenzen zu.

Für Kalium, Natrium, Schwefel und Silizium waren die Werte so gering, dass kein Vergleich angestellt wurde.

Unterschiede in der Beschaffenheit der Rückspülschlämme in Bezug auf das jeweilige Filtermaterial in der Säule aus der der Schlamm entnommen wurde und im Kontext mit dem Zulaufwasser

Alle drei Filtermaterialien weisen in ihrer Zusammensetzung einen nennenswerten Anteil von Aluminium und Eisen auf (vgl. Kap. 6.1.4). Im Zulauf und den Abläufen der Säulen wurde weder Aluminium noch Eisen nachgewiesen ($<0,05$ mg/l Aluminium bzw. $<0,01$ mg/l Eisen). Die hohen Aluminiumgehalte der Rückspülschlämme aller drei Säulen zu Beginn der Phase 2 sind durch anfängliche Freisetzung von Aluminium von den Filtermaterialoberflächen und Sorption an dem im Filterbett gebildeten Schlamm zu erklären. Die Eisenanteile in den Rückspülschlämmen dürften ebenfalls auf die Zusammensetzung der Filtermaterialien zurückzuführen sein. Die Schlämme von Säule 2 weisen hohe Aluminiumwerte auf und die Schlämme von Säule 3 die höchsten Aluminium- und Eisenwerte. Die Beschichtung von Birm besteht zu einem hohen Anteil aus Aluminiumverbindungen und die Nebenbestandteile des Manganerzes Catalox sind Eisen und Aluminium. In den Schlämmen der letzten Rückspülung in Phase 2 wurde Aluminium nur mehr in sehr geringen Mengen nachgewiesen.

Der Kalzium- und Magnesiumgehalt war bei den Schlämmen aus Säule 1 durchwegs am höchsten, auch hier ist der Zusammenhang zum Filtermaterial deutlich zu erkennen. Hydrolit-Mn ist ein Karbonatprodukt und setzte schon im Vorversuch Kalzium frei (vgl. Kap. 6.1.4 und Kap. 6.1.1). Das Zulaufwasser beinhaltete ebenfalls Kalzium und Magnesium in hohen Konzentrationen und die Abläufe aus den Säulen wiesen in etwa dieselben Konzentrationen auf (vgl. Kap. 5.2.2, Tabelle 6).

Die anfänglich höheren Mangananteile in den Rückspülschlämmen der Säulen 1 bis 3 (14 %, 17 % und 38 %) sind vermutlich durch die hohe Manganbelastung zu Beginn der Phase 2 (vgl. Kap. 6.1.1) zu erklären. Bei den Schlämmen von Säule 1 und 2 nimmt der Mangangehalt mit der Zeit auf 4 % bzw. 3 % ab. Dies geht mit der geringeren Mangankonzentration des Zulaufs, als auch mit der abnehmenden Reinigungsleistung der beiden Säulen (vgl. Kap. 6.1.1) einher. In Säule 3 (Catalox) hingegen wurde das Mangan im Zulaufwasser stets vollständig entfernt. Die Schlämme aus Säule 3 weisen höhere Mangangehalte auf (von 9 bis 57 %). Die starken Schwankungen sind vermutlich zufallsbedingt. Um sichere Aussagen treffen zu können, müsste der Probenumfang erweitert werden.

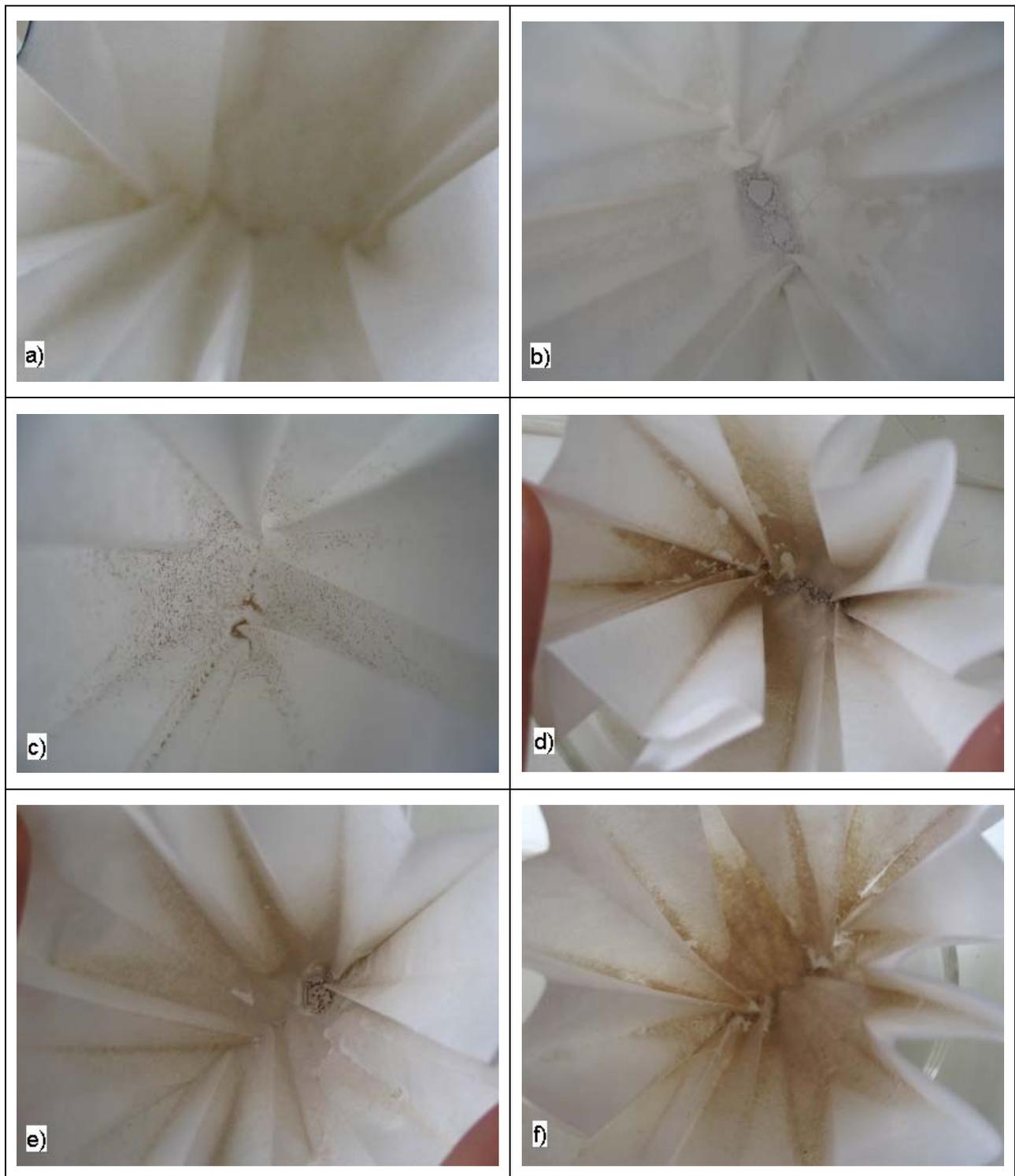


Abbildung 33 a) bis c) Rückstände der Feststoffe die beim Filtrieren des zweiten Königswasseraufschlusses im Filter zurückblieben; d) bis f) Rückstände der Rückspülschlamm (RS/9), die beim Filtrieren des Königswasseraufschlusses im Filter zurückblieben

a) Hydrolit-Mn, b) Birm, c) Catalox, d) Rückspülschlamm aus Säule 1 (RS-S1/9), e) Rückspülschlamm aus Säule 2 (RS-S2/9), f) Rückspülschlamm aus Säule 3 (RS-S3/9)

Tabelle 13 Zusammenstellung der Ergebnisse aus den Königswasseraufschlüssen der Filtermaterialien und der Rückpülschlämme; Mn-Werte aus KWA und KI-Reduktion; Angaben zu den Rückständen;

	Feststoff	Berechnung mit Mn-Wert aus ...	Einwaage		Mangan im aufgeschlossenen Feststoff nachgewiesen		Gesamt im aufgeschlossenen Feststoff nachgewiesen (Bindungsformen)		Rückstand im Filter (KWA); entspricht nicht-löslichem Anteil des Feststoffes		Summe Gesamt aufgeschlossen (Bindungsformen) + Rückstand			
			[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]		
Filtermaterialien	Säule 1	Hydrolit	1. KWA	0.6087	100	0.1452	24	0.5885	97	?				
		Hydrolit	KI-Reduktion	0.6087	100	0.0243	4	0.3946	65					
	Säule 2	Birm	1. KWA	0.3312	100	0.1452	44	0.2702	82	?				
		Birm	KI-Reduktion	0.3312	100	0.0149	5	0.0614	19					
	Säule 3	Catalox	1. KWA	0.4864	100	0.0225	5	0.0974	20	nicht vollst. aufgelöst				
		Catalox	KI-Reduktion	0.4864	100	0.2237	46	0.4155	85					
	Rückpülschlämme	Säule 3 Hydrolit-Mn	RS-S1/1b	KWA	0.1926	100	0.0274	14	0.2048	106	nicht vollst. aufgelöst			
			RS-S1/9	KWA	0.2849	100	0.0222	8	0.1942	68	0.1160	41	0.3102	109
			RS-S1/15	KI-Reduktion	0.2849	100	0.0188	7	0.1882	66				
Säule 2 Birm		RS-S2/1b	KWA	0.3147	100	0.1352	47	0.2450	84	0.0558	19	0.3008	104	
		RS-S2/9	KI-Reduktion	0.2903	100	0.1335	46	0.2424	84					
		RS-S2/15	KWA	0.2903	100	0.1335	46	0.2424	84					
Säule 3 Catalox		RS-S3/1b	KWA	0.1981	100	0.0330	17	0.1865	94	nicht vollst. aufgelöst				
		RS-S3/9	KWA	0.1981	100	0.0231	8	0.1981	68	0.1248	43	0.3229	111	
		RS-S3/15	KI-Reduktion	0.1981	100	0.0192	7	0.1918	66					
Säule 3 Catalox	RS-S3/1b	KWA	0.2962	100	0.0096	3	0.0323	11	nicht vollst. aufgelöst					
	RS-S3/9	KWA	0.2022	100	0.0774	38	0.1671	83	nicht vollst. aufgelöst					
	RS-S3/15	KI-Reduktion	0.2022	100	0.0275	9	0.2079	70	0.1251	42	0.3330	113		
Säule 3 Catalox	RS-S3/9	KI-Reduktion	0.2958	100	0.0237	8	0.2017	68						
	RS-S3/15	KWA	0.0715	100	0.0410	57	0.0715	100	nicht voll. aufgelöst					

6.1.6 Vergleich von frischem und eingearbeitetem Filtermaterial (Catalox)

Nach sechs Monaten Versuchsdauer wurde eingearbeitetes Filtermaterial für die zweite Reihe der Sorptionsversuche (vgl. Kap. 5.4.1) aus den Säulen entnommen. Folgende Unterschiede waren beim Filtermaterial Catalox mit freiem Auge erkennbar: Das frische Material war matt schwarz und kantig. Eingearbeitet war es glänzender und teilweise mit einer bräunlichen Schicht überzogen. Die Kanten waren abgerundet. Vereinzelt waren kleine Kongregationen von Körnern (aus oberem Bereich der Säule) und weiße Körner zu finden (vgl. Abbildung 34).

Der Unterschied zwischen eingearbeiteten und frischen Material war bei Catalox am deutlichsten sichtbar. Bei den Filtermaterialien Hydrolit-Mn und Birm war mit freiem Auge kaum ein Unterschied erkennbar. Stellenweise war die Beschichtung abgegangen.

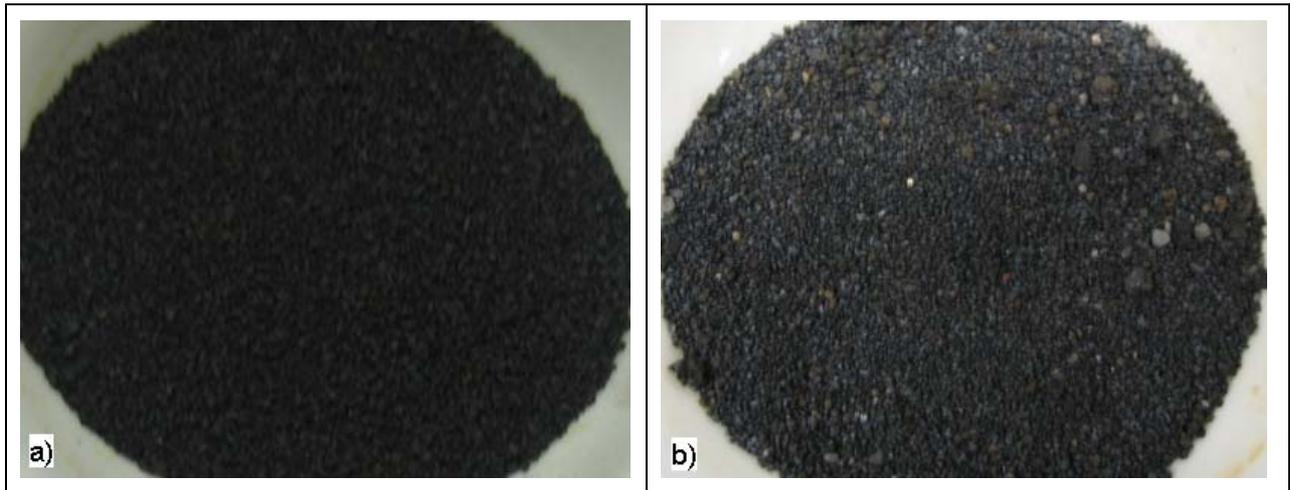


Abbildung 34 zeigt das Filtermaterial Catalox in trockenem Zustand a) frisch und b) eingearbeitet (nach 6 Monaten Versuchsdauer; oberer Bereich der Säule); Korngröße ca. 0,4-0,8 mm (vgl. Kap.5.2.1, Tabelle 4 und Abbildung 13)

Das Filtermaterial Catalox wurde im frischen und im eingearbeiteten Zustand durch ein Mikroskop (Ortholux II von Leitz) angesehen und fotografiert. Die entstandenen Fotos (vgl. Abbildung 35) veranschaulichen die Unterschiede in der Oberflächenmorphologie der Körner.

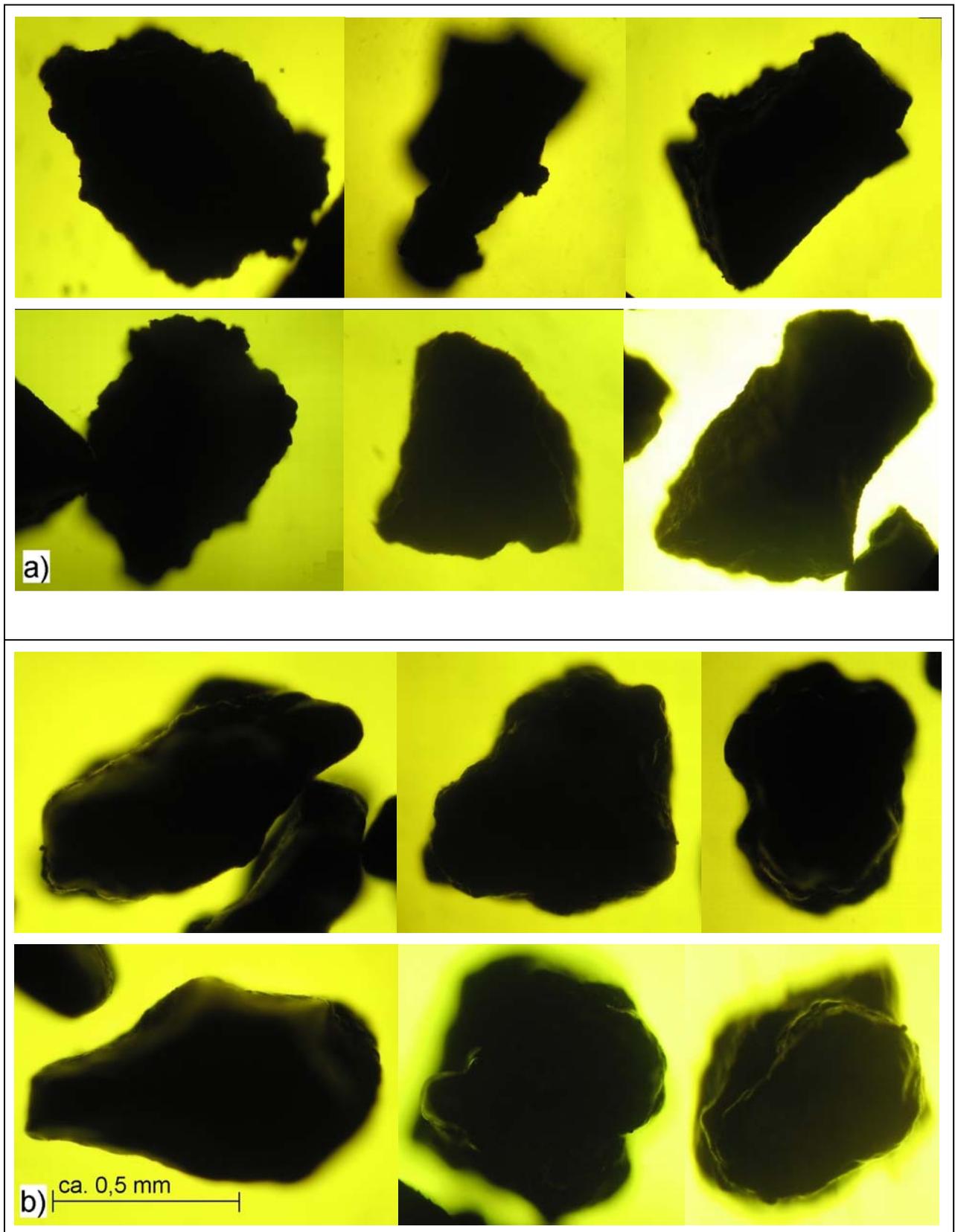


Abbildung 35 Mikroskopische Aufnahmen (Leitz Ortholux II); Unterschiede in der Morphologie zwischen frischem und eingearbeitetem Catalox; a) frisch; b) eingearbeitet (6 Monate); Korngröße ca. 0,4-0,8 mm

6.2 Bestimmung der Oxidationsstufen des Mangans im Rückspülschlamm (Iodometrische Methode)

Aufgrund der niedrigen Sauerstoffzehrungen, die beim Technikumsversuch zu Beginn der Phase 2 gemessen wurden (vgl. Kap. 6.1.1, Abbildung 27 und Abbildung 29), wurde ein Versuch durchgeführt, mit dessen Hilfe die Oxidationsstufen des Mangans im Rückspülschlamm bestimmt werden konnten. Der Versuch wurde in Anlehnung an die Iodometrische Methode gemäß MURRAY et al. (1984) durchgeführt (vgl. Kap. 5.3).

Pro untersuchten Feststoff wurde dafür zweimal eine Lösung mit Kaliumiodid hergestellt, die die Reduktion desselben zufolge hatte. Eine Lösung wurde anschließend titriert (aus der Titration ergab sich die Menge der an der Reaktion beteiligten Elektronen) und aus der zweiten Lösung wurde eine ICP-Probe zur Bestimmung des Mangangehaltes entnommen. Die aus der Titration bestimmte Menge der Elektronen dividiert durch zwei bzw. vier entspricht der Menge des Sauerstoffs (O nimmt 2 Elektronen auf bzw. O₂ 4 Elektronen) der für die Oxidation des Mangans zur Bildung des vorliegenden Feststoffes benötigt wurde und im Feststoff (Manganerz Catalox, Rückspülschlamm) gebunden ist. Die Menge der Elektronen und den Gesamt Mangangehalt des Feststoffes benötigt man um das x des MnO_x nach der Formel von MURRAY et al. (1984) zu berechnen (Kap. 5.3.2).

Auswertung des Versuches

Der Verbrauch des Titrers (Natriumthiosulfat 0,1 mol/l), der bei der Titration aufgenommen wurde, wurde mit dem Korrekturfaktor, der sich aus der Kalibrierung ergab, multipliziert. Danach wurde mit Hilfe des korrigierten Titerverbrauches die Menge der an der Reaktion beteiligten Elektronen $n(e^-)$ berechnet: Die Menge an verbrauchtem Natriumthiosulfat (0,1 mol/l) wurde in mmol umgerechnet, diese entsprechen der Menge der Elektronen (vgl. Tabelle 14).

Tabelle 14 Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Titration

Material	Eingangsdaten	Kalibrierung Titer mit 5ml Iod [ml]	Korrekturfaktor [-]	Titerverbrauch abgelesen [ml]	Titerverbrauch korrigiert [ml]	$n(e^-)$ mmol
Filtermaterial Catalox (MnO ₂)	10 mg Feststoff 30 ml KI (4molar) 1 ml H ₂ SO ₄ (1:5) Reaktionszeit 30 min	5.15	0.9709	2.57	2.50	0.25
RS-S1/9 (aus Säule 1; Hydrolit-Mn)	50 mg Feststoff 30 ml KI (4molar) 1 ml H ₂ SO ₄ (1:5) Reaktionszeit 30 min	5.16	0.9690	1.66	1.61	0.161
RS-S2/9 (aus Säule 2; Birm)	50 mg Feststoff 35 ml KI (4molar) 1 ml H ₂ SO ₄ (1:5) Reaktionszeit 30 min	5.15	0.9709	1.41	1.37	0.137
RS-S3/9 (aus Säule 3; Catalox)	50 mg Feststoff 30 ml KI (4molar) 1 ml H ₂ SO ₄ (1:5) Reaktionszeit 30 min	5.16	0.9690	1.75	1.70	0.17

Die Mangankonzentrationen, die sich aus der ICP-Analyse ergaben, wurden auf die Probenmenge (100 ml) bezogen um den Gesamt mangangehalt des gelösten Feststoffes zu

erhalten. Danach erfolgte die Umrechnung auf mmol mit dem Massengewicht von Mangan (54,94 mg/mmol) (vgl. Tabelle 15).

Tabelle 15 Zusammenstellung der Ergebnisse aus dem ICP-Aufschluss

Material	Eingangsdaten	Mn-Konzentration [mg/l]	Mn in Feststoffprobe enthalten [mg]	Mn in Feststoffprobe enthalten [mmol]
Filtermaterial Catalox (MnO ₂)	10 mg Feststoff 30 ml KI (4molar) 1 ml H ₂ SO ₄ (1:5) auf 100 ml aufgefüllt Reaktionszeit 20-30 min	46	4.6	0.084
RS-S1/9 (aus Säule 1; Hydrolit-Mn)	50 mg Feststoff 30 ml KI (4molar) 1 ml H ₂ SO ₄ (1:5) auf 100 ml aufgefüllt Reaktionszeit 20-30 min	33	3.3	0.060
RS-S2/9 (aus Säule 2; Birm)	50 mg Feststoff 35 ml KI (4molar) 1 ml H ₂ SO ₄ (1:5) auf 100 ml aufgefüllt Reaktionszeit 20-30 min	33	3.3	0.060
RS-S3/9 (aus Säule 3; Catalox)	50 mg Feststoff 30 ml KI (4molar) 1 ml H ₂ SO ₄ (1:5) auf 100 ml aufgefüllt Reaktionszeit 20-30 min	40	4.0	0.073

Die Menge der Elektronen und der Gesamt Mangengehalt der Proben wurden nun mit der Formel ((14); vgl. Kap. 5.3.2) nach MURRAY et al. (1984) in Relation gesetzt. Die berechneten Werte für x aus MnO_x sind alle größer 2 (vgl. Tabelle 16).

Bei der Annahme, dass das Filtermaterial Catalox zu 100 % aus MnO₂ besteht, müsste x gleich 2 sein (Maximalwert). Eine Einwaage von 10 mg würde 0,115 mmol Mn entsprechen und sollte bei der Titration höchstens 0,230 mmol ergeben ($n(e^-)$). Bei den Rückspülproben müsste x kleiner 2 sein, da nicht von einer vollständigen Oxidation zu MnO₂ ausgegangen wird, sondern vornehmlich zu Mn-Hydroxiden mit Mn(III).

Aufgrund der Überbestimmung der x -Werte, wurde zur Korrektur Catalox (Annahme MnO₂) als Standard festgelegt ($x=2$). Die Differenz zwischen dem berechneten x für Catalox und dem theoretischen x aus MnO₂ beträgt 0,49. Alle berechneten x -Werte wurden um die Differenz von 0,49 korrigiert (vgl. Tabelle 16 letzte Spalte).

Tabelle 16 Ergebnisse für x von MnO_x

Material	aus Titration	aus ICP Aufschluss	x von MnO _x (nach MURRAY, 1984)	x von MnO _x korrigiert (max. 2)
	$n(e^-)$	n (Mn)		
Catalox (MnO ₂)	0.25	0.084	2.49	2.00
RS-S1/9	0.161	0.06	2.34	1.85
RS-S2/9	0.137	0.06	2.14	1.65
RS-S3/9	0.17	0.073	2.16	1.67

In Tabelle 17 wurden Beispiele für Oxidationsprodukte von Mangan zusammengestellt (vgl. Kap. 4.3.3). Außerdem wurden die Oxidationsstufen in denen Mangan in den jeweiligen Verbindungen vorliegt und der x -Wert von MnO_x der sich daraus ergibt dargestellt.

Die korrigierten x -Werte aus dem Versuch weisen darauf hin, dass es sich bei den untersuchten Rückspülschlämmen um eine Mischform aus Mn(III) und Mn(IV) handeln könnte.

Tabelle 17 Beispiele für Oxidationsprodukte von Mangan

Name	Chem. Formel	Oxidationsstufe Mn	x aus MnO_x
Hausmannit	Mn_3O_4	Mn(II), Mn(III)	1.33
Feitkechtit	$\beta MnOOH$	Mn(III)	1.5
Manganit	$\gamma MnOOH$	Mn(III)	1.5
Manganoxid	MnO_2	Mn(IV)	2

6.3 Sorptionsversuche

In Hinblick auf die drei Filtermaterialien bestand die Aufgabe, Sorptionsversuche zur Kinetik von Mangan durchzuführen. Aussagen über die Sorptionskapazitäten der Materialien können anhand der dabei erworbenen Daten nicht getroffen werden.

6.3.1 Eluationsversuche

Die Eluationsversuche, die im Rahmen der Vorversuche (Bestimmung des Verhältnisses der Feststoffeinwaage zum Lösungsvolumen; Methodenentwicklung zum Arbeiten ohne Sauerstoff; vgl. Kap. 5.4.2) durchgeführt wurden, ergaben, dass bei Zugabe von $Na_2S_2O_4$ das Filtermaterial Catalox Mangan freisetzte (vgl. Tabelle 18, Spalten Mn^{2+} -Zugabe und Mn^{2+} -Start; P5 und P7). Ohne Zugabe von $Na_2S_2O_4$ wurde hingegen kein Mangan freigesetzt (vgl. Tabelle 18; P8 und P11). Die ICP-Analyse zeigte auch, dass es zu keiner signifikanten Freisetzung schädlicher Schwermetalle kam. Mit den Materialien Hydrolit-Mn und Birm wurde dieser Versuch nicht durchgeführt.

Tabelle 18 Eluationsversuche mit frischem Catalox (jeweils 50 g Einwaage)

Probe	Material	N_2 -Begasung	$Na_2S_2O_4$	pH einstellen	Mn^{2+} -Zugabe	Mn^{2+} Start [mg/l]
P5	Catalox	mit	mit	mit	6 mg/l	24.5
P7	Catalox	mit	mit	mit	ohne	26.6
P8	Catalox	ohne	ohne	ohne	ohne	0
P11	Catalox	mit	ohne	mit	ohne	0

6.3.2 Sorptionskinetik bei vermindertem Sauerstoffgehalt im Vergleich mit Sorptionskinetik nahezu sauerstofffrei

Blindwerte

Für die Versuchsreihen mit 6 mg/l Mn und 36 mg/l Mn wurden jeweils, mit vermindertem Sauerstoffgehalt und nahezu sauerstofffrei, Blindwertkurven aus Proben ohne Filtermaterial erstellt (vgl. Abbildung 36). Werden die Differenzen zwischen Anfangs- und Endkonzentrationen von Mangan in Lösung gebildet, erhält man Anhaltswerte, ob und wie viel

Mangan durch homogene Oxidation gefällt wurde. Wird dieser Wert auf die Anfangskonzentrationen bezogen, erhält man die Manganoxidation in % (vgl. Abbildung 37).

Beim Versuch mit 5-6 mg/l Mn bei vermindertem Sauerstoffgehalt wurden während sechs Stunden Schüttelzeit 2 % des Mangans in Lösung oxidiert. Bei einer nahezu sauerstofffreien Durchführung des Versuches wurde während 6 Stunden keine Oxidation (0 %) festgestellt. Während 24 Stunden (nahezu sauerstofffrei) kam es zu einer Oxidation von 6 %.

Bei einer erhöhten Mangan-Anfangskonzentration (37,4 mg/l Mn, verminderter Sauerstoffgehalt; 31,5 mg/l Mn, nahezu sauerstofffrei) wurden nach 6 Stunden 3 % (verminderter Sauerstoff; interpoliert) bzw. 8 % (nahezu sauerstofffrei) weniger Mangan in Lösung gemessen. Nach 24 Stunden konnten 23 % (verminderter Sauerstoff; interpoliert) bzw. 15 % (nahezu sauerstofffrei) Oxidation festgestellt werden.

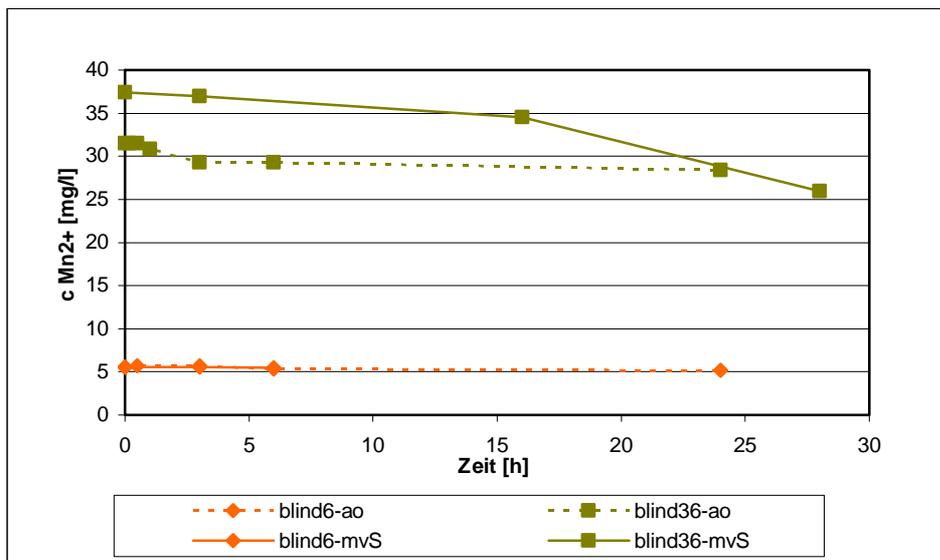


Abbildung 36 Mangankonzentration in Lösung in Abhängigkeit von der Schütteldauer; Blindproben ohne Filtermaterial bei vermindertem Sauerstoffgehalt (mvS; durchgezogene Linien) und nahezu sauerstofffrei (ao; gestrichelte Linien);

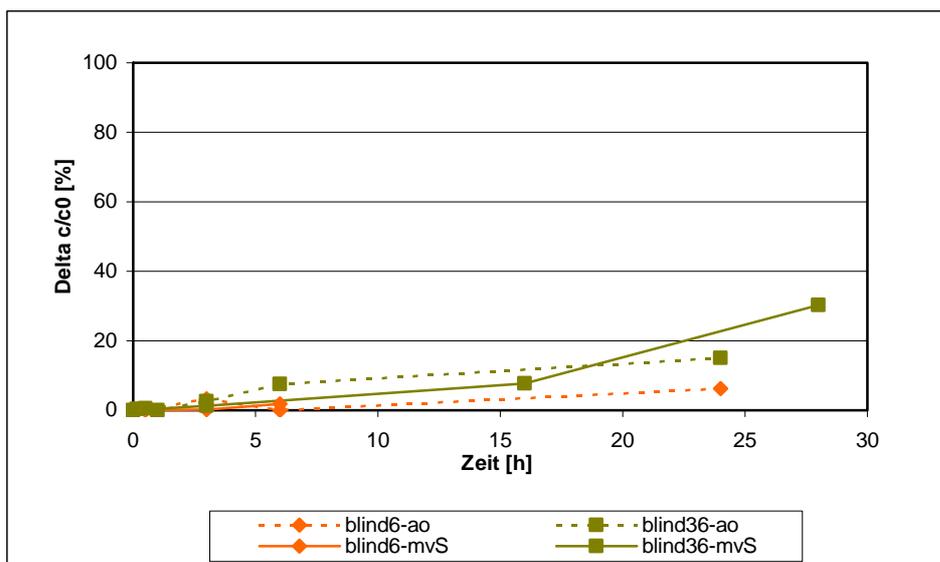


Abbildung 37 Homogene Manganoxidation in Prozent in Abhängigkeit von der Schütteldauer

Die Ergebnisse der Blindwerte zeigten, dass die homogene Oxidation beim Versuch mit 5-6 mg/l Mangan bei beiden Versuchsdurchführungen vernachlässigbar ist. Bei erhöhten Mangankonzentrationen (30-36 mg/l) fällt diese sehr wohl ins Gewicht (dies gilt vor allem für den Versuch mit vermindertem Sauerstoff) und ist bei der Darstellung der Sorptionskinetik mit einzubeziehen (Oxidation von Sorptionkurve abziehen). Aufgrund des homogen gebildeten MnO_x , wird die Oxidation zunehmend heterogen (Autokatalyse) und die Kurve knickt aus (vgl. Abbildung 36, Kurve blind36-mvS und Kap. 4.3.2, Abbildung 9 b).

Allgemein formuliert, tritt eine homogene Oxidation umso eher bei höheren Mangankonzentrationen, längerer Schütteldauer und vor allem bei mehr verfügbarem Sauerstoff auf. Die Ergebnisse des Blindwertversuches bekräftigen, dass die Versuchsdurchführung der zweiten Versuchsserie (nahezu sauerstofffrei) hinsichtlich der weitgehenden Verminderung des Sauerstoffgehalts tatsächlich erfolgreich war und eine gute Methode zur Abbildung von Sorption darstellt.

Sorptionskinetik bei vermindertem Sauerstoffgehalt

Die Versuche zur Sorptionskinetik bei vermindertem Sauerstoffgehalt (frische Filtermaterialien) zeigten deutliche Unterschiede zwischen den Filtermaterialien. Werden die Mangankonzentrationen in der Lösung gegen die Schütteldauer aufgetragen, sind die unterschiedlichen Kurvenverläufe klar erkennbar (vgl. Abbildung 38; durchgezogene Linien). Bei einer Anfangskonzentration von 5,3 mg/l Mangan konnte mit dem Filtermaterial Catalox schon nach drei Stunden Schüttelzeit ein Restmangangehalt kleiner 0,01 mg/l erreicht werden (entspricht einer nahezu 100%igen Manganentfernung; vgl. Abbildung 39). Die Kurve fällt sehr steil ab, nach 10 Minuten wurden schon 45 % der Mangan-Anfangskonzentration entfernt. Beim Filtermaterial Birm wurde eine Manganentfernung von nahezu 100 % nach sechs Stunden Schütteln erreicht; nach zehn Minuten wurden 26 % entfernt. Die Abnahme der Mangankonzentration in der Lösung durch das Filtermaterial Hydrolit-Mn verläuft deutlich langsamer. Nach sechs Stunden wurden 94 % des gelösten Mangans entfernt; nach zehn Minuten wurden 8 % entfernt. Es ist anzumerken, dass die Mangan-Anfangskonzentrationen bei den Versuchen mit Hydrolit etwas höher lagen als bei Birm und Catalox (Hydrolit durchschnittlich 5,65 mg/l Mn; Birm 5,54 mg/l Mn; Catalox 5,30 mg/l Mn). Daher erfolgte die Normierung in % in Abbildung 39.

Sorptionskinetik nahezu sauerstofffrei

Vergleicht man die Ergebnisse mit vermindertem Sauerstoffgehalt mit den Ergebnissen von den Versuchen zur Sorptionskinetik die nahezu sauerstofffrei und mit eingearbeiteten Filtermaterialien durchgeführt wurden (Abbildung 38 und Abbildung 39; gestrichelte Linien), erkennt man, dass die Kurven anfangs ähnlich, doch bald deutlich flacher verlaufen, wenn der Versuch ohne Sauerstoff durchgeführt wird. Es kam bei keinem der untersuchten Materialien zu einer vollständigen Entfernung von Mangan, auch nicht nach 24 Stunden Versuchsdauer.

Die Unterschiede der Materialien hinsichtlich ihrer Sorptionseigenschaften zeigten sich auch bei der Versuchsdurchführung nahezu sauerstofffrei. Auch hier erfolgte die Sorption von Mangan durch Catalox am schnellsten, gefolgt von Birm und am langsamsten durch Hydrolit-Mn. Der Mangangehalt in Lösung betrug bei Versuchen mit Catalox nach drei Stunden 0,65 mg/l (entspricht 87 %iger Entfernung bzw. Sorption). Nach sechs Stunden wurden 89 % (interpolierter Wert) und nach 24 Stunden 94 % sorbiert. Nach zehn Minuten waren bereits 64 %

des Mangans sorbiert. Bei Birm kam es nach sechs bzw. 24 Stunden zu einer Sorption von 70 bzw. 80 %. Nach zehn Minuten waren 34 % des Mangans entfernt. Für Hydrolit-Mn ergaben sich Werte von 64 % nach sechs Stunden und 84 % nach 24 Stunden. Nach zehn Minuten Schüttelzeit war der Mangangehalt in der Lösung um knapp 4 % reduziert (vgl. Abbildung 38 und Abbildung 39).

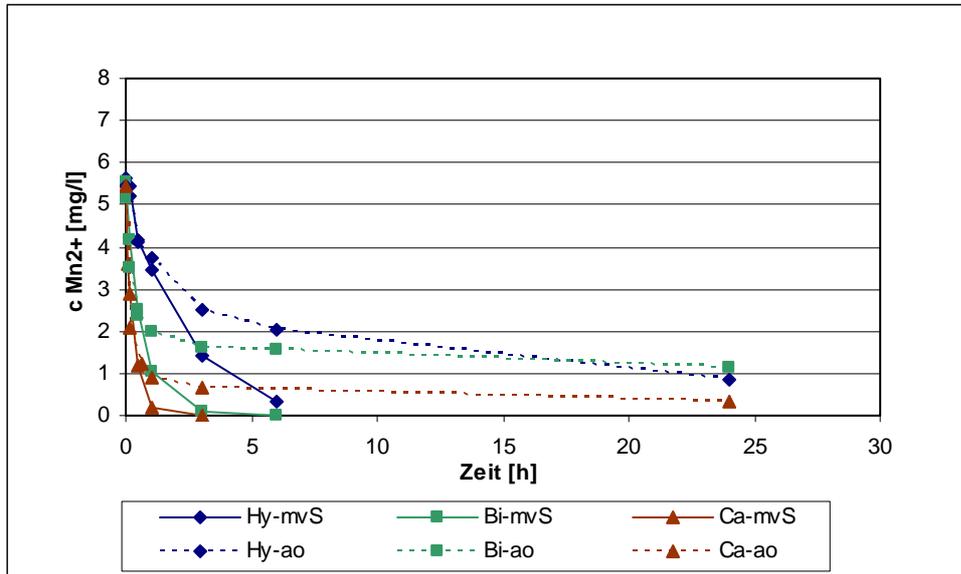


Abbildung 38 Mangankonzentration in Lösung in Abhängigkeit von der Schütteldauer; Sorptionskinetik der Filtermaterialien Hydrolit-Mn (Hy), Birm (Bi) und Catalox (Ca) bei vermindertem Sauerstoffgehalt (mvS; durchgezogene Linien) und nahezu sauerstofffrei (ao; gestrichelte Linien); m=1g, V=180 ml (mvS) bzw 160 ml (ao), c₀= 5-6 mg/l Mangan

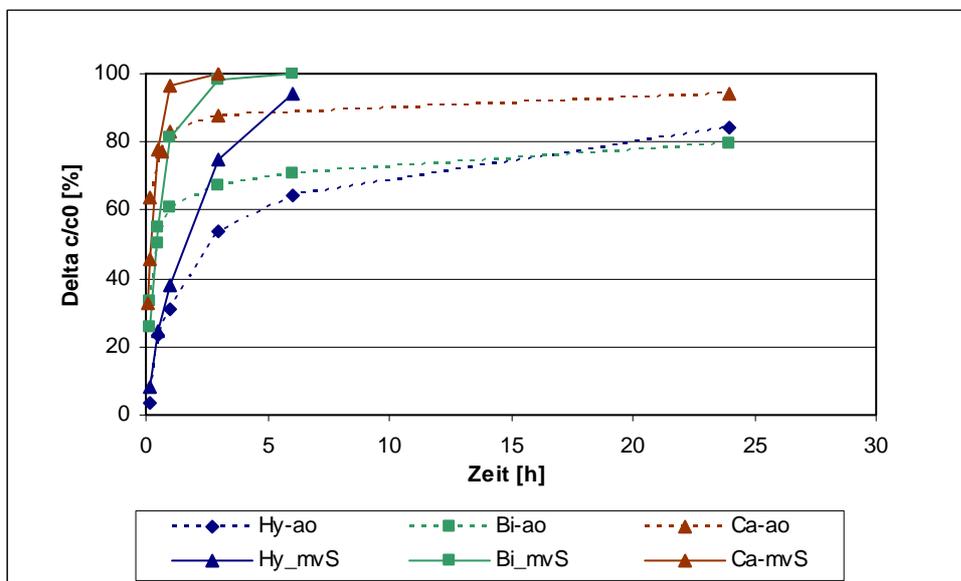


Abbildung 39 Manganentfernung in Prozent in Abhängigkeit von der Schütteldauer (Differenz der Anfangskonzentration und der Endkonzentration des Mangan in Lösung, entspricht entferntem bzw. sorbiertem Mangan, im Verhältnis zur Anfangskonzentration); Filtermaterialien: Hydrolit-Mn (Hy), Birm (Bi) und Catalox (Ca)

Sorptionskinetik von Catalox bei erhöhter Mangankonzentration

Abbildung 40 zeigt die Versuchsergebnisse mit einer erhöhten Mangan-Anfangskonzentration für das Filtermaterial Catalox bei vermindertem Sauerstoffgehalt (lila durchgezogene Linie) bzw. unter nahezu sauerstofffreien Bedingungen (lila gestrichelte Linie). Bei Start-Konzentrationen von 36,7 mg/l Mangan (mit vermindertem Sauerstoffgehalt) bzw. 31,2 mg/l Mangan (nahezu sauerstofffrei) wurden nach zehn Minuten 12 % bzw. 13 % des Mangans entfernt, nach drei Stunden 52 % bzw. 34 % und nach 24 Stunden 81% (interpoliert) bzw. 61 % (vgl. Abbildung 41). Der etwas ungleichmäßige Verlauf der Kurve (Abbildung 40; gestrichelt), ist auf Schwankungen der Startkonzentration von Mangan zurückzuführen.

Die roten Kurven (Abbildung 40 und Abbildung 41) ergaben sich aus der Korrektur der Messwerte um den Anteil der homogenen und infolge autokatalytischen Oxidation, der durch Blindwertproben ermittelt wurde und bei hohen Mangankonzentrationen nicht zu vernachlässigen ist. Je länger die Schütteldauer war, umso mehr wirkte an der gemessenen Manganentfernung die Oxidation mit. Die korrigierten Kurven lassen eine Grenze der Sorptionskapazität von Catalox erkennen. Diese liegt bei rund 60 % (Versuch mit vermindertem Sauerstoffgehalt) bzw. bei rund 50 % (Versuch nahezu sauerstofffrei).

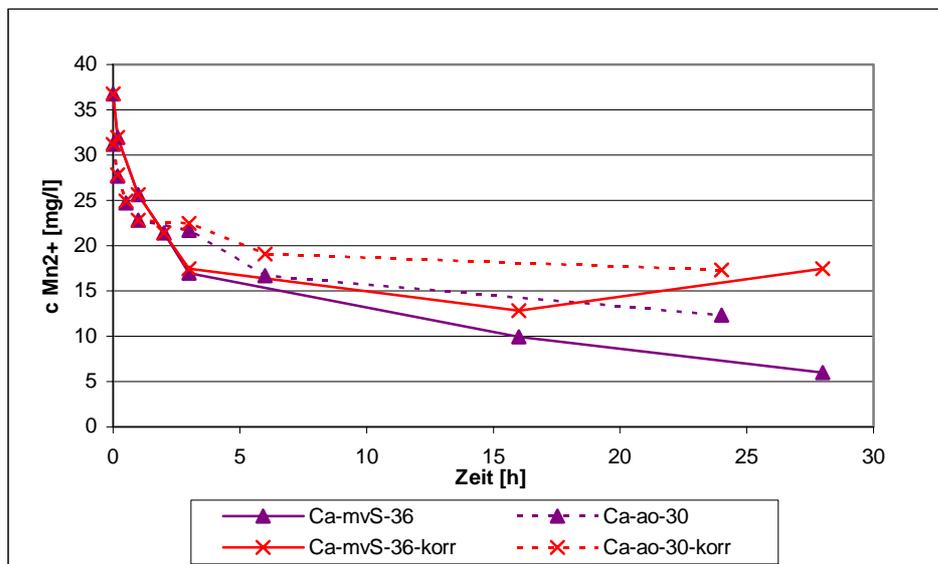


Abbildung 40 Mangankonzentration in Lösung in Abhängigkeit der von Schütteldauer; Sorptionskinetik des Filtermaterials Catalox (Ca) bei vermindertem Sauerstoffgehalt (mvS; durchgezogene Linien) und nahezu sauerstofffrei (ao; gestrichelte Linien); $m=1\text{g}$, $V=180\text{ ml}$ (mvS) bzw. 160 ml (ao), $c_0=36,7$ bzw. $31,2\text{ mg/l}$ Mangan; Die lila Linien stellen die Messwerte dar, die roten Linien wurden mittels der Blindwerte (homogene Oxidation) korrigiert.

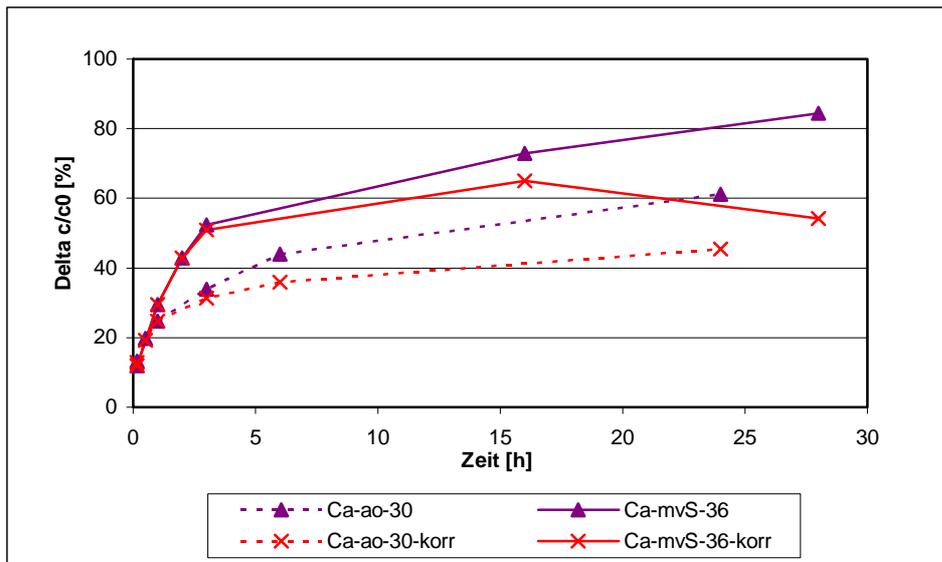


Abbildung 41 Manganentfernung in Prozent in Abhängigkeit der von Schütteldauer (Differenz der Anfangskonzentration und der Endkonzentration des Mangan in Lösung, entspricht entferntem bzw. sorbiertem Mangan, im Verhältnis zur Anfangskonzentration); lila Linien: aus Messwerten; rote Linien: um Anteil der homogenen Oxidation (Blindwerte) korrigiert; Filtermaterial: Catalox (Ca)

In Abbildung 42 wurde im Vergleich die Manganentfernung in % von Catalox bei einer Konzentration von 30-40 mg/l (korrigierte Werte; entnommen aus Abbildung 41) und von 5-6 mg/l Mangan (entnommen aus Abbildung 39) dargestellt. Bei erhöhter Mangankonzentration verliefen die Kurven zu Beginn deutlich flacher und die Sorptionskapazität wurde eindeutig erreicht.

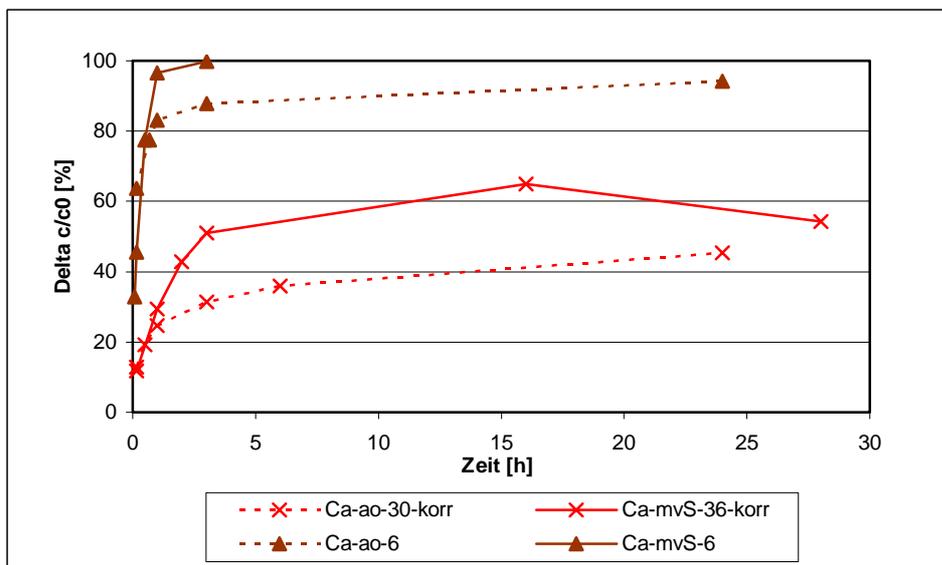


Abbildung 42 Vergleich der Manganentfernung (Sorption) in Prozent durch Catalox (Ca) in Prozent bei zwei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen (5-6 mg/l und 31,2 bzw. 36,7 mg/l Mangan) in Abhängigkeit der Schütteldauer

Desorption des sorbierten Mangans von der Oberfläche der Filtermaterialien

Ausgewählte Proben aus der Versuchreihe, die nahezu ohne Sauerstoff durchgeführt wurde, wurden mit einer Bariumchloridlösung behandelt, um das sorbierte Mangan wieder von den Oberflächen der untersuchten Filtermaterialien zu desorbieren. Aus den Analyseergebnissen, die sich daraus ergaben, wurde berechnet, wie viel Mangan aus der jeweiligen Probe desorbiert wurde (in mmol). Außerdem wurde die Differenz zwischen Start- und End-Mangangehalt gebildet. Diese zeigte, wie viel Mangan insgesamt während des Schüttelversuches entfernt wurde. Das entfernte Mangan wurde über das Massengewicht von Mangan und das Probenvolumen ebenfalls in mmol Mn umgerechnet (vgl. Tabelle 19).

Es wurde die Differenz zwischen dem desorbierten Manganwert und dem aus der Lösung entfernten Mangan gebildet (vgl. Tabelle 19).

- Differenz gleich Null: Desorption = Entmanganung (Beweis, dass die Manganentfernung vollständig auf Sorption zurückzuführen ist)
- Differenz positiv: Desorption > Entmanganung (Material hatte schon vorher Mangan sorbiert; zusätzliche Manganfreisetzung von Oberfläche des Filtermaterials)
- Differenz negativ: Desorption < Entmanganung (Es konnte nicht alles wieder desorbiert werden; als Grund wurde angenommen, dass ein Teil (Differenz) schon weiter oxidiert wurde; heterogene, katalytische Oxidation)

Tabelle 19 Auswertung der Analyseergebnisse des Desorptionversuches und Berechnung der Differenz zwischen Desorption und Entmanganung

Filtermaterial	Probe	Schüttelzeit	Start	Ende	Entmanganung =Δ(Start-Ende) (Probenvolumen 160 ml)	Entmanganung (in 160 ml Probenvolumen)	Desorption (Probenvol. 100 ml)	Desorption (in 100 ml Probenvol.)	Differenz= Δ(Desorption- Entmanganung)	Differenz (bezogen auf Entmanganung)
		[h]	[mg/l Mn]	[mg/l Mn]	[mg/l Mn]	[mmol Mn]	[mg/l Mn]	[mmol Mn]	[mmol Mn]	[%]
Hydrolit	P19	24	5.49	0.86	4.63	0.0135	6.43	0.0117	-0.0018	-13
Birm	P26	3	4.9	1.61	3.29	0.0096	10.2	0.0186	0.0090	94
Catalox	(P38)	0.17	5.68	2.06	3.62	0.0105	1.83	0.0033	-0.0072	(-68)
Catalox	(P37)	0.67	5.36	1.21	4.15	0.0121	2.2	0.0040	-0.0081	(-67)
Catalox	P33	1	5.4	0.91	4.49	0.0131	12	0.0218	0.0088	67
Catalox	(P36)	3	5.37	0.65	4.72	0.0137	2.1	0.0038	-0.0099	(-72)
Catalox	P32	24	5.41	0.31	5.1	0.0149	3.61	0.0066	-0.0083	-56
Catalox	P44	0.17	31.9	27.8	4.1	0.0119	14	0.0255	0.0135	113
Catalox	P40	0.5	30.8	24.9	5.9	0.0172	19.5	0.0355	0.0183	107
Catalox	P43	1	30.3	22.8	7.5	0.0218	15.2	0.0277	0.0058	27
Catalox	P39	3	32.8	22.5	10.3	0.0300	20.4	0.0371	0.0071	24
Catalox	P41	24	31.7	17.3	14.4	0.0419	17.8	0.0324	-0.0095	-23

Die in Tabelle 19 dargestellten Ergebnisse ließen keine eindeutigen Schlüsse zu. Ein Teil der Proben wies negative Werte, also katalytisch oxidierte Anteile auf. Die Werte von P36, 37 und 38 (hohe positive Prozentwerte) waren jedoch gesondert zu betrachten, da diese Proben im 100 ml Messkolben nicht angesäuert wurden, d.h. eventuell ein Teil des desorbierten Mangans im Sammelkolben oxidierte. Die positiven Werte fielen teils höher als die negativen aus. Da eingearbeitete Filtermaterialien (vgl. Kap. 5.4.1; Mangan wurde schon in den Säulen sorbiert) verwendet wurden und die Filtermaterialien an sich schon anteilig Mangan beinhalten (vgl. Kap.6.1.4), ist es durchaus vorstellbar, dass durch Bariumchlorid auch Mangan desorbiert wurde, das schon vor dem Schüttelversuch an der Oberfläche der Materialien gebunden war.

Die Probenreihe P44-P41 (vgl. Tabelle 19, fett; Catalox, ca. 30 mg/l Mn Startkonzentration; die Endkonzentration wurden über die Blindwerte korrigiert; vgl. Blindwerte) ließ eine Tendenz erkennen, dass mit fortschreitender Versuchsdauer die katalytische Oxidation zunimmt.

Veränderung der pH-Werte in Zusammenhang mit den TIC-Gehalten

Bei der ersten Versuchsserie zu Sorptionskinetik (verminderter Sauerstoffgehalt; frisches Filtermaterial) kam es zu starken vom jeweiligen Filtermaterial abhängigen pH-Wert Veränderungen (vgl. auch Kap. 6.1.1).

Bei der zweiten Versuchsreihe (nahezu sauerstofffrei) wurde eingearbeitetes Filtermaterial verwendet (vgl. Kap. 5.4.1). Der pH-Wert wurde zu Beginn und Ende jedes Schüttelversuches gemessen. Durch die Sorptionsprozesse sank der pH-Wert der Lösung (vgl. Kap. 4.3.1), wie erwartet, etwas ab. Je länger die Schütteldauer, d. h. je mehr Mn^{2+} aus der Lösung sorbiert wurde, desto niedriger war der pH-Wert am Ende. Um eine Vorstellung von der Pufferkapazität der Lösung vor und nach den Schüttelversuchen zu bekommen, wurde bei einigen Proben ebenfalls der TIC-Gehalt bestimmt. Die TIC-Gehalte lagen durchwegs um 6 mg/l und zeigten keine signifikanten Veränderungen vor und nach dem Schüttelvorgang.

Unter der Annahme, dass die Austauschplätze an den Oberflächen der Filtermaterialien mit H^+ -Ionen belegt sind, kommt es bei der Sorption von Mn^{2+} zur Freisetzung von je zwei H^+ -Ionen (vgl. Kap. 4.3.1, (6)). Es wurden die pH-Werte, die sich unter dieser Annahme am Ende der Versuche ohne eine Karbonatpufferwirkung einstellen würden, berechnet (vgl. Tabelle 20). Die so berechneten pH-Werte lagen weit unter den tatsächlich gemessenen End-pH-Werten. Das bedeutet, dass die Freisetzung der H^+ -Ionen und der damit verbundene pH-Abfall vom Karbonatpuffer des verwendeten Wassers gepuffert wurde.

Tabelle 20 Berechnung des theoretischen End-pH-Wertes infolge von Sorption von Mn^{2+} und Freisetzung von H^+ -Ionen ohne Karbonatpufferwirkung; Im Vergleich der gemessene End-pH-Wert.

Filtermaterial	Probe	Schüttelzeit	Mn^{2+} Start	Mn^{2+} Ende	$Mn^{2+}_{sorb}=\Delta$ (Start-Ende)	Mn^{2+}_{sorb}	$2 \cdot Mn^{2+}_{sorb} =$ freigesetzte H^+	pH-Start	$[H^+]$ Start	$[H^+]$ Ende ohne Karbonat-Puffer	pH-Ende ohne Karbonat-Puffer	pH-Ende gemessen
		[h]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mol/l]	10^x [mol/l]		10^x [mol/l]	10^x [mol/l]		
Hydrolit	P18	0.17	5.38	5.19	0.19	0.000003	-5.16	8.95	-8.95	-5.16	5.16	8.93
Hydrolit	P17	0.5	5.41	4.14	1.27	0.000023	-4.34	9.02	-9.02	-4.34	4.34	8.92
Hydrolit	P16	1	5.41	3.74	1.67	0.000030	-4.22	8.98	-8.98	-4.22	4.22	8.83
Hydrolit	P20	3	5.4	2.51	2.89	0.000053	-3.98	8.84	-8.84	-3.98	3.98	8.42
Hydrolit	P24	6	5.62	2.02	3.6	0.000066	-3.88	8.82	-8.82	-3.88	3.88	8.36
Hydrolit	P19	24	5.49	0.86	4.63	0.000084	-3.77	8.84	-8.84	-3.77	3.77	8.2
Birm	P23	0.17	5.24	3.48	1.76	0.000032	-4.19	8.8	-8.8	-4.19	4.19	8.62
Birm	P22	0.5	4.79	2.37	2.42	0.000044	-4.06	8.72	-8.72	-4.06	4.06	8.39
Birm	P21	1	5.02	1.98	3.04	0.000055	-3.96	8.81	-8.81	-3.96	3.96	8.36
Birm	P26	3	4.9	1.61	3.29	0.000060	-3.92	8.74	-8.74	-3.92	3.92	8.1
Birm	P25	6	5.3	1.56	3.74	0.000068	-3.87	8.74	-8.74	-3.87	3.87	8.12
Birm	P27	24	5.67	1.15	4.52	0.000082	-3.78	8.9	-8.9	-3.78	3.78	8.05
Catalox	P38	0.17	5.68	2.06	3.62	0.000066	-3.88	8.91	-8.91	-3.88	3.88	8.33
Catalox	P37	0.67	5.36	1.21	4.15	0.000076	-3.82	8.8	-8.8	-3.82	3.82	7.91
Catalox	P33	1	5.4	0.91	4.49	0.000082	-3.79	8.85	-8.85	-3.79	3.79	8.04
Catalox	P36	3	5.37	0.65	4.72	0.000086	-3.76	8.9	-8.9	-3.76	3.76	7.95
Catalox	P32	24	5.41	0.31	5.1	0.000093	-3.73	8.9	-8.9	-3.73	3.73	7.59
Catalox	P44	0.17	31.9	27.7	4.2	0.000076	-3.82	8.76	-8.76	-3.82	3.82	8.14
Catalox	P40	0.5	30.8	24.7	6.1	0.000111	-3.65	8.7	-8.7	-3.65	3.65	7.91
Catalox	P43	1	30.3	22.8	7.5	0.000137	-3.56	8.69	-8.69	-3.56	3.56	7.85
Catalox	P39	3	32.8	21.7	11.1	0.000202	-3.39	8.66	-8.66	-3.39	3.39	7.49
Catalox	P42	6	29.8	16.7	13.1	0.000238	-3.32	8.7	-8.7	-3.32	3.32	7.71
Catalox	P41	24	31.7	12.3	19.4	0.000353	-3.15	8.8	-8.8	-3.15	3.15	7.79

Tabelle 21 zeigt die theoretische Auswirkung auf die Ca^{2+} -Endkonzentrationen, wenn angenommen wird, dass die Feststoffoberflächen mit Ca^{2+} anstelle von H^+ beladen wären; d.h. dass pro sorbiertem Mn^{2+} ein Ca^{2+} in Lösung geht. Die theoretische Ca^{2+} -Zunahme ist nur gering, im Vergleich zu den bereits vorhandenen Ca^{2+} -Konzentration. Eine Änderung der Ca^{2+} -Konzentration aufgrund von Sorptionsprozessen ist daher messtechnisch schwierig zu erfassen.

Tabelle 21 Theoretische Ca^{2+} -Endkonzentration in Lösung im Falle einer Freisetzung von Ca^{2+} -Ionen von der Oberfläche des Filtermaterials bei Sorption von Mn^{2+}

Filtermaterial	Probe	Schüttelzeit	Mn^{2+} Start	Mn^{2+} Ende	$\text{Mn}^{2+}_{\text{sorb}} = \Delta$ (Start-Ende)	$\text{Mn}^{2+}_{\text{sorb}} =$ freigesetzte Ca^{2+}	freigesetzte Ca^{2+}	Ca^{2+} Start	Ca^{2+} Ende	Ca^{2+} Ende wenn Ca^{2+} freigesetzt
		[h]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mmol/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Hydrolit	P18	0.17	5.38	5.19	0.19	0.003	0.14	194	192	194
Hydrolit	P17	0.5	5.41	4.14	1.27	0.023	0.93	192	187	193
Hydrolit	P16	1	5.41	3.74	1.67	0.030	1.22	192	192	193
Hydrolit	P20	3	5.4	2.51	2.89	0.053	2.11	198	189	200
Hydrolit	P24	6	5.62	2.02	3.6	0.066	2.63	209	196	212
Hydrolit	P19	24	5.49	0.86	4.63	0.084	3.38	194	181	197
Birm	P23	0.17	5.24	3.48	1.76	0.032	1.28	200	198	201
Birm	P22	0.5	4.79	2.37	2.42	0.044	1.77	188	189	190
Birm	P21	1	5.02	1.98	3.04	0.055	2.22	195	191	197
Birm	P26	3	4.9	1.61	3.29	0.060	2.40	207	194	209
Birm	P25	6	5.3	1.56	3.74	0.068	2.73	200	206	203
Birm	P27	24	5.67	1.15	4.52	0.082	3.30	194	188	197
Catalox	P38	0.17	5.68	2.06	3.62	0.066	2.64	138	137	141
Catalox	P37	0.67	5.36	1.21	4.15	0.076	3.03	131	133	134
Catalox	P33	1	5.4	0.91	4.49	0.082	3.28	136	127	139
Catalox	P36	3	5.37	0.65	4.72	0.086	3.44	144	135	147
Catalox	P32	24	5.41	0.31	5.1	0.093	3.72	131	134	135
Catalox	P44	0.17	31.9	27.7	4.2	0.076	3.06	129	130	132
Catalox	P40	0.5	30.8	24.7	6.1	0.111	4.45	149	136	153
Catalox	P43	1	30.3	22.8	7.5	0.137	5.47	134	134	139
Catalox	P39	3	32.8	21.7	11.1	0.202	8.10	135	140	143
Catalox	P42	6	29.8	16.7	13.1	0.238	9.56	139	137	149
Catalox	P41	24	31.7	12.3	19.4	0.353	14.15	134	143	148

Die oben getroffenen Annahmen sind alle stark vereinfacht und dienen dazu, ein Gefühl zu bekommen, welche Auswirkungen es hätte, wenn ein Prozess ausschlaggebend wäre bzw. wenn man einen Prozess in den Vordergrund stellt und abgekoppelt vom übrigen System betrachtet.

7. Interpretation und Diskussion der Ergebnisse

Empfehlung eines Filtermaterials aufgrund der durchgeführten Tests

Aufgrund des Säulenversuches, stellte sich eindeutig heraus, dass das Manganerz Catalox das bestgeeignete Filtermaterial für die katalytische Entmanganung von Wässern basierend auf der chemischen Zusammensetzung des Grubenwassers von Vang Danh ist (vgl. Kap. 6.1.1). Als einziges der getesteten Filtermaterialien erzielte es über die gesamte Versuchsdauer hinweg, eine vollständige Manganentfernung der ungewöhnlich hohen Manganfrachten von durchschnittlich ca. 5-6 mg/l Mangan. Für die Filtermaterialien Birm und Hydrolit hingegen waren die Mangankonzentrationen zu hoch und sie erbrachten lediglich eine Entfernungsleistung von rund 2-3 mg/l. Dies entspricht in etwa der Leistung, auf die sie ausgelegt sind und daher vornehmlich für die Trinkwasseraufbereitung verwendet werden (vgl. Kap. 5.2.1).

Prozesse im Filterbett der Technikumssäulen zur katalytischen Entmanganung (Schwerpunkt Säule 3 (Catalox))

1. Sorptionsprozesse und Abschätzung der OH-Gruppen/cm²

Es stellt sich die Frage, ob die gute Entfernungsleistung vor allem auf die guten Sorptionseigenschaften von Catalox (vgl. Kap. 6.3.2) zurückzuführen ist oder auf die gesamte katalytische Wirkung des Manganerzes. TAKEMATSU (1979) untersuchte die Sorption von Übergangsmetallen an Manganoxiden, Eisenoxiden und silikatischen Mineralien. Die Ergebnisse zeigten, sowohl dass Mn(II) am besten an Manganoxidoberflächen sorbiert wird, als auch, dass Manganoxide bezüglich der getesteten Metalle eine hohe bzw. die höchste Affinität zu Mn(II) besitzen. Aus der Versuchserklärung geht jedoch nicht klar hervor, ob die Versuche unter Sauerstoffabschluss durchgeführt wurden.

Bestimmt man mit Hilfe der spezifischen Oberfläche der Filtermaterialien (vgl. Kap. 6.1.3) und der Anzahl der OH-Gruppen pro Flächeneinheit die Anzahl der OH-Gruppen pro Gramm Filtermaterial bzw. die vorhandenen Sorptionsplätze in den Säulen (Volumen 8,8 l; 14,4 kg Hydrolit-Mn; 6,0 kg Birm; 15,1 kg Catalox; vgl. Kap. 5.2.2), ergeben sich für Catalox, je nach Annahme der Anzahl der OH-Gruppen, die in Tabelle 22 zusammengestellten Werte. Für Hydrolit-Mn und Birm ergeben sich bei der Annahme von 2×10^{14} OH-Gruppen/cm² (SCHINDLER, 1981; zit. in STUMM und MORGAN, 1996) $1,014 \times 10^{19}$ bzw. $2,450 \times 10^{19}$ OH-Gruppen/cm² und $7,301 \times 10^{22}$ bzw. $7,350 \times 10^{22}$ verfügbare Sorptionsplätze für Mangan in Säule 1 bzw. 2. Bei allen Berechnungen wurde angenommen, dass bei der Sorption von Mn²⁺ je zwei OH-Gruppen benötigt werden (vgl. Kap. 4.3.1).

Tabelle 22 Angaben aus der Fachliteratur für die Oberflächendichte von OH-Gruppen auf Metalloxiden. Daraus resultierende OH-Gruppen pro Gramm Catalox bzw. verfügbare Plätze für Mangan in Säule 3; spezifische Oberfläche von Catalox ist 6,56 m²/g.

Literatur	Oberflächendichte OH-Gruppen (Literatur)	OH-Gruppen pro Gramm CATALOX	Verfügbare Plätze für Mn ²⁺ in Säule 3 (15,1 kg Catalox; Mn ²⁺ braucht je zwei OH-Gruppen)
	OH-Gruppen / cm ²	OH-Gr./g	Plätze
typisches Metalloxid (SCHINDLER, 1981 zit. in STUMM & MORGAN, 1996)	2E+14	1.312E+19	9.906E+22
	5E+14	3.280E+19	2.476E+23
	1.2E+15	7.872E+19	5.943E+23
γ-FeOOH (SUNG & MORGAN, 1981)	8.4E+14	5.510E+19	4.160E+23
β-MnO ₂ (COUGHLIN & MATSUI, 1976)	5.951E+15	3.904E+20	2.947E+24

Zum Vergleich zu den Literaturangaben wurde die Oberflächendichte der OH-Gruppen der drei untersuchten Filtermaterialien aus den Ergebnissen der Sorptionsversuche (nahezu sauerstofffrei; vgl. Kap. 6.3.2) berechnet (vgl. Tabelle 23). Die Anzahl der OH-Gruppen pro cm², die erhalten wird, ist abhängig von der Schüttelzeit und der Startkonzentration von Mangan des Sorptionsversuches.

Tabelle 23 Oberflächendichte der OH-Gruppen auf den Filtermaterialien bestimmt über Sorptionsversuche

Sorptionsversuch (nahezu sauerstofffrei)	HYDROLIT-MN: Oberflächendichte OH-Gruppen	BIRM: Oberflächendichte OH-Gruppen	CATOLOX: Oberflächendichte OH-Gruppen
	OH-Gruppen / cm ²	OH-Gruppen / cm ²	OH-Gruppen / cm ²
c ₀ =5-6 mg/l; m=1g; V=160 ml; Schüttelzeit 1 h	1.155E+14	8.705E+13	2.401E+14
c ₀ =5-6 mg/l; m=1g; V=160 ml; Schüttelzeit 24 h	3.203E+14	1.294E+14	2.727E+14
c ₀ =32 mg/l; m=1g; V=160 ml; Schüttelzeit 1 h	-	-	4.01E+14
c ₀ =32 mg/l; m=1g; V=160 ml; Schüttelzeit 24 h	-	-	7.7E+14

Der Vergleich zwischen Literaturangaben und den aus Sorptionsversuchen bestimmten Werten für die OH-Gruppen-Dichte zeigt gute Übereinstimmungen. Für Catalox scheint 7,7x10¹⁴ ein plausibler Wert zu sein (vgl. Tabelle 23). Dieser Wert ergibt sich aus dem Sorptionsversuch, bei dem die Kapazitätsgrenze von Catalox erreicht wurde, das heißt alle Sorptionsplätze besetzt

waren und entspricht in etwa den Angaben für typische Metalloxide (SCHINDLER, 1981, zit. in STUMM und MORGAN, 1996) bzw. für γ -FeOOH (SUNG und MORGAN, 1981) (vgl. Tabelle 22). Für Hydrolit-Mn und Birm ergeben sich Werte von $3,2 \times 10^{14}$ bzw. $1,3 \times 10^{14}$ OH-Gruppen/cm² (vgl. Tabelle 23). Diese ergeben sich ebenfalls aus dem Bereich der Kapazitätsgrenze der Materialien und entsprechen einer geringen Oberflächendichte von OH-Gruppen bei Metalloxiden (SCHINDLER, 1981, zit. in STUMM und MORGAN, 1996) (vgl. Tabelle 22).

Die von COUGHLIN und MATSUI (1976) bestimmte Oberflächendichte von OH-Gruppen für Pyrolusit (β -MnO₂), der chemisch dem Manganerz Catalox am ehesten entspricht, erscheint im Vergleich sehr hoch (Tabelle 22). Dies ist vermutlich auf die Reinheit des Manganoxides als auch auf andere Versuchsverhältnisse zurückzuführen (190 mg/l Mn; 1 g Feststoff/l).

Tabelle 24 zeigt die Versuchszeiten in Tagen, während dieser die Entmanganung theoretisch allein durch Adsorption in den Säulen 1 bis 3 gewährleistet sein müsste. Die angegebenen Werte gelten bei einer Manganbelastung des Zulaufwassers von 6 bzw. 10 mg/l Mangan (vgl. Kap. 6.1.1; Abbildung 23) und einem Durchfluss je Säule entsprechend Versuchsphase 2 des Säulenversuches (vgl. Kap. 5.2.2). Für die Berechnung wurden die Werte für die OH-Gruppen/cm², die sich aus den Sorptionsversuchen ergaben, herangezogen (1h und 24h Schüttelzeit; vgl. Tabelle 23).

Tabelle 24 Versuchsdauer in Tagen, über die theoretisch eine Entmanganung durch reine Adsorption in den Säulen möglich ist.

	HYDROLIT-MN: Säule 1 Q=110 ml/min 1,2 - $3,2 \times 10^{14}$ OH-Gr./cm ²	BIRM: Säule 2 Q=130 ml/min 0,9 - $1,3 \times 10^{14}$ OH-Gr./cm ²	CATALOX: Säule 3 Q=150 ml/min 4,0- $7,7 \times 10^{14}$ OH-Gr./cm ²
	Tage	Tage	Tage
Zulauf: 6 mg/l Mn	4-11	3-4	14-27
Zulauf: 10 mg/l Mn	2-7	2	8-16

Sieht man Tabelle 24 im Kontext mit Abbildung 23 und Abbildung 29 (vgl. Kap. 6.1.1; Mangangehalt und Sauerstoffzehrung), kann man die zu Beginn des Versuches sehr niedrige Sauerstoffzehrung mit anfänglich vorherrschenden Sorptionsprozessen im Filterbett erklären. Des Weiteren kann auch das tendenziell geringere O/Mn-Verhältnis in Säule 3 (Catalox; Abbildung 30) durch die höhere Sorptionskapazität des Filtermaterials begründet werden. Die über die gesamte Versuchsdauer von 252 Tagen (vgl. Kap. 5.2) erbrachte Entmanganungsleistung von Catalox, ist auf die katalytische Wirkung des Filtermaterials, das heißt auf Sorptions- und Oxidationsprozesse zurückzuführen.

Auch die Ergebnisse der Sorptionsversuche veranschaulichen den großen Unterschied zwischen reiner Sorption (Versuche nahezu sauerstofffrei) und Entfernung von Mangan durch Sorption gekoppelt mit Oxidation (Versuche mit vermindertem Sauerstoffgehalt) (vgl. Kap.6.3.2; Abbildung 38).

COUGHLIN und MATSUI (1976) führten Experimente zur autokatalytischen Oxidation, zur katalytischen Oxidation, katalysiert durch Metalloxide (einschließlich verschiedenste Formen von Manganoxiden), und zur Sorption von Mn(II) an den unterschiedlichen Metalloxiden durch. SUNG und MORGAN (1981), und auch DAVIES und MORGAN (1989) konnten ebenfalls

durch ihre Studien, die Bedeutung der oberflächenkatalysierten Oxidation bei der Entfernung von Mn(II) bestätigen.

2. Oxidationsprozesse im Filterbett

Die geringen Mengen an Schlamm, die bei den Rückspülungen ausgetragen wurden, in Zusammenhang mit der Menge des entfernten Mangans, weisen darauf hin, dass ein Teil des Mangans im Filterbett verblieben ist. Besonders gering war das Verhältnis der Schlammmenge zu entferntem Mangan bei Säule 3 (Catalox). Hier wurde rund 1 g Schlamm auf 6 g entferntes Mangan gewonnen. Dies ergibt ein Verhältnis kleiner 20 % (vgl. Kap.6.1.2). Zusätzlich zu den an sich schon geringen Mengen an Schlamm kommt, dass der Mangangehalt der Schlämme ebenfalls gering war (9 - 57 %; vgl. Kap. 6.1.5). Da bei Säule 3 hohe Rückspülgeschwindigkeiten bis 68 m/h zum Einsatz kamen (vgl. Kap. 5.2.2), ist es auszuschließen, dass der Schlamm aufgrund zu geringer Rückspülgeschwindigkeiten nicht ausgetragen werden konnte. Vielmehr ist anzunehmen, dass sich auf der Oberfläche des Filtermaterials eine Manganhydroxidschicht bildete und das Filtermaterial entgegen anfänglicher Befürchtungen nicht verbraucht wird, sondern wie bei STEVENSON (1997), LAMM (1976) und RATHSACK (1995) beschrieben, wächst (vgl. Kap. 4.4.2).

Beobachtungen bezüglich einer visuellen Veränderung des eingearbeiteten Filtermaterials im Vergleich zum frischen Material gehen mit dieser Annahme einher (vgl. Kap. 6.1.6).

Die Theorie von GRAVELAND (1971 und 1975, zit. in BOHM 1991 bzw. GROTH und CZEKALLA, 2004) besagt, dass der katalytisch wirksame Festkörper $MnO_x \cdot zH_2O$, ein nicht vollständig oxidiertes Reaktionsprodukt ist, wobei x zwischen 1,3 und 1,5 liegt. Durch die unvollständig oxidierte Oberfläche besitzt das Reaktionsprodukt die Eigenschaft, den Elektronentransport zwischen Mn(II) und molekularem Sauerstoff zu begünstigen. Kommt es, z.B. durch Zugabe von chemischen Oxidationsmitteln, zur vollständigen Oxidation der Oberfläche (MnO_2), besitzt diese zwar starke Sorptionseigenschaften, verliert jedoch ihre katalytische Wirkung. BOHM (1991), der sich mit der mikrobiell unterstützten chemikalienlosen Entmanganungsfiltration beschäftigte, hielt fest, dass dieser Ansatz lediglich für Aufbereitungsmethoden ohne Wirksamkeit manganoxidationsfördernder Mikroorganismen anwendbar ist. Exakte Bestimmungen der Oxidationsstufen der gebildeten Manganoxidfiltermaterialbeläge scheiterten bei BOHM (1991) an einer geeigneten Beprobungsmethode. Untersuchungen bezüglich der Spülabwässer, deuteten darauf hin, dass sich im Filterbett MnO_x mit $x=1,5$ bildete, welches weiter zu $x=1,8$ aufoxidierte. Da bei der Entmanganung nicht mit der Bildung exakt stöchiometrischer Oxide zu rechnen ist, geht BOHM (1991) davon aus, dass alle Manganoxide $x < 2$ katalytische Eigenschaften, wie GRAVELAND (1971, zit. in BOHM 1991) sie beschreibt, besitzen.

Die Prozesse in Säule 3 (Catalox) könnten somit folgendermaßen verstanden werden: Nach einer Einarbeitungszeit, wo vor allem Sorptionsprozesse zur Entmanganung führten, bildete sich durch Oxidationsprozesse eine MnO_x -Beschichtung um die Körner, welche Mn(II) weiter sorbierte und gleichzeitig oxidationsfördernd wirkte, wodurch es zu einer ständigen Neubildung von Sorptionsplätzen für Mn(II) kam. Ein Teil des oxidierten Mangans konnte in Form von losen Schlammflocken bei den Rückspülungen ausgetragen werden.

3. Abschätzung der Oxidationsprodukte

Es wurde versucht die Oxidationsprodukte, die sich in den Säulen gebildet haben und zu einem Teil durch Rückspülungen ausgetragen wurden, aufgrund von Beobachtungen in der

Fachliteratur und dem selbst durchgeführten Versuch, zur Bestimmung des O/Mn-Verhältnisses (vgl. Kap. 6.2), abzuschätzen (vgl. auch Theorieteil Kap. 4.3.3). Die Versuchsbedingungen, die in der Literatur beschrieben werden, unterscheiden sich zum Teil untereinander und von den Bedingungen in den für die vorliegende Arbeit betriebenen Säulen. Einig sind sich alle Autoren bezüglich der Relevanz von Mn(III) bei der Oxidation von Mn(II).

COUGHLIN und MATSUI (1976) beschreiben den Effekt des pH-Wertes auf den O-Gehalt des Oxidationsproduktes. Tendenziell besitzt ein Oxidationsprodukt einen höheren O-Gehalt, wenn es bei niedrigem pH gebildet wird. So wurde bei einer Lösung mit einem Startmangengehalt von rund 100 mg/l und pH 8,5 eine Probe zu 100 % MnO₂ (Mn(IV)) erhalten (x aus MnO_x=2), bei pH 9 eine Probe zu 70 % MnO₂ (Mn(IV)) und 30 % Mn₂O₃ (Mn(III)) ($x=1,84$) und bei pH 9,5 bestand das Oxidationsprodukt zu 15 % aus MnO₂ und 85 % Mn₂O₃ ($x=1,58$). Das Vorhandensein von Mn(III), verstärkt in frischen Fällungsprodukten, konnte über verschiedene Methoden nachgewiesen werden.

HEM (1981) beschäftigte sich mit dem Einfluss der Temperatur auf das Fällungsprodukt und die Oxidationsrate. Bei einer Temperatur von 37°C kommt es zu einer Bildung von Hausmannit (Mn₃O₄; $x=1,33$; mittlere Oxidationsstufe von Mn = 2,67) und bei einer Temperatur nahe 0°C zu einer Bildung von Feitknechtit (Mn₂O₃ bzw. β -MnOOH; $x=1,5$; mittlere Oxidationsstufe von Mn = 3). Als Grund dafür nennt HEM (1981) die höhere Energiebarriere zur Bildung der Kristallstruktur von Hausmannit, weshalb es bei niedrigen Temperaturen bevorzugt zur Bildung von Feitknechtit kommt. Bei Temperaturen zwischen 10 und 20°C, welche in etwa dem Temperaturbereich des Zulaufwassers im Technikumsversuch entsprechen (vgl. Kap. 6.1.1), kommt es laut HEM (1981) zu einer unvorhersehbaren Mischung, wobei der Anteil von Feitknechtit bei 10°C ≥ 50 % ausmacht. Auch die Oxidationsrate ist stark temperaturbeeinflusst. Je höher die Temperatur, desto höher war die Oxidationsrate; dies zeigte sich vor allem für Hausmannit.

HEM und LIND (1983) kamen zum Schluss, dass das Initialprodukt einer Oxidation von Mangan eine metastabile Festphase mit einer Oxidationsnummer $\leq +3$ ist. Das stabilste dieser Oxide ist γ -MnOOH (Manganit), das am wenigsten stabile β -MnOOH (Feitknechtit). Bei 25°C und pH 9 entsteht Hausmannit als Initialprodukt, welcher über einen zweistufigen Kreisprozess (Disproportionierung oder Protonierung von Hausmannit in ein höheres Oxidationsprodukt und Mn²⁺ und nochmalige Oxidation von Mn²⁺ zu Hausmannit etc.) zu Manganit (γ -MnOOH) umgewandelt wird. γ -MnOOH ist das wahrscheinlichste Alterungsprodukt, da die Umwandlung zu MnO₂ sehr viel langsamer ist und außerdem durch die Bildung von γ -MnOOH behindert wird. Einhergehend mit HEM (1981) kommt es bei 0°C und einem pH von 8,5 zur Bildung von Feitknechtit (β -MnOOH), wobei hier eine Umwandlung zu MnO₂ wahrscheinlicher ist. Bei niedrigen Temperaturen und einem pH von 9, kann es zu einer direkten Bildung von γ -MnOOH kommen. Aufgrund der Stabilität von γ -MnOOH, ist eine Umwandlung zu MnO₂ sehr unwahrscheinlich.

MURRAY et al. (1985) bestätigt eine Initialbildung von Hausmannit bei pH 9 und 25°C und beschreibt einen 8-monatigen Alterungsprozess, der über Feitknechtit als Zwischenprodukt zu einer vollständigen Umwandlung zu Manganit führte (vgl. Kap. 4.3.3, Abbildung 10).

Die mit Hilfe der Iodometrischen Methode bestimmten O/Mn-Verhältnisse der Rückspülschlämme (RS/9) und des Filtermaterials Catalox waren zu hoch (>2 ; vgl. Kap. 6.2). Die Relationen zwischen den x von Catalox und den x der Rückspülschlämme weisen jedoch darauf hin, dass es sich bei den untersuchten Rückspülschlämmen um eine Mischform aus Mn(III) und Mn(IV) handeln könnte.

Zum Zeitpunkt der Probenahme von RS/9 betrug die Temperatur des Zulaufwassers etwa 10°C und der pH 8,8. Nach HEM (1981) und HEM und LIND (1983) hätte dies zu einer Bildung von einer Mischung von Hausmannit, Feitknechtit und unter Umständen, aufgrund des pH-Wertes, Manganit kommen müssen. Wobei es nach HEM und LIND (1983) weiter zu einer Umwandlung zu Manganit bzw. MnO_2 hätte kommen können. Es ist fraglich, wie sehr eine Umwandlung im Zeitraum von einer Woche ins Gewicht fällt, da MURRAY et al. (1985) eine 8-monatige Umwandlung beobachtete. Die x-Werte, die COUGHLIN und MATSUI (1976) bei pH 9 ermittelt haben, stimmen in etwa mit dem auf Catalox standardisierten x-Wert vom Rückspülschlamm von Säule 1 (vgl. Kap. 6.2, Tabelle 16) von 1,85 überein. Die Versuchssituationen sind jedoch recht unterschiedlich (Startkonzentrationen etwa 5 mg/l versus 100 mg/l). Außerdem gibt es zwischen COUGHLIN und MATSUI (1976) und den anderen zitierten Autoren keine Übereinstimmung hinsichtlich dieser Fragestellung. Ist jedoch eine teilweise Umwandlung von Feitknechtit zu MnO_2 während einer Woche möglich, ist es vorstellbar, dass aufgrund der relativ tiefen Temperaturen zum Zeitpunkt der Probenahme, Werte für $x > 1,5$ bestimmt wurden. Während der Sommermonate, waren die Werte für x aufgrund der Temperaturen bis 22°C vermutlich niedriger ($< 1,5$).

Mit Sicherheit kann festgestellt werden, dass es in den Säulen hauptsächlich zur Bildung von Mn(III) kommt und unter Umständen zur teilweisen Umwandlung zu Mn(IV). Von einer direkten Oxidation zu MnO_2 (Mn(IV) ist nicht auszugehen.

Für die Filteranlage in Vietnam ist aufgrund der örtlichen höheren Temperaturen primär mit einer Bildung von Hausmannit zu rechnen, wobei sich die hohen Temperaturen positiv auf die Oxidationsrate auswirken dürften (HEM, 1981).

Zusammensetzung der Filtermaterialien (KWA) und Auswirkungen auf die Wasser- und Schlammbeschaffenheit

Die Königswasseraufschlüsse der Filtermaterialien spiegelten die Zusammensetzung der natürlichen Komponenten der Feststoffe bzw. die Angaben über das Grundkorn und die Beschichtung gut wieder (vgl. Kap. 6.1.4). Bei Hydrolit (Kalkprodukt) wurde erwartungsgemäß ein hoher Kalzium- und Magnesiumanteil festgestellt. Bei Birm bestätigte der hohe unlösliche Anteil die Angaben, dass als Grundkorn Quarzsand verwendet wurde und der nachgewiesene Mangan- und Aluminiumgehalt stimmte mit Angaben über die Beschichtung überein. Mangan (47 %) bzw. MnO_2 (74 %) als Hauptbestandteil von Catalox konnte ebenfalls bestätigt werden.

Zu Stoffausträgen aus den Säulen 1 und 2 kam es nur in der Vorversuchsphase. Bei Säule 3 (Catalox) wurden keine Stoffausträge festgestellt. Es wurden bei keiner der Säulen Schwermetalle freigesetzt. (vgl. Kap. 6.1.1 und GFI, 2009).

Kohlenstoff wurde hingegen zu Beginn des Versuches in allen drei Säulen zurückgehalten (vgl. Kap. 6.1.1, Abbildung 32). Bei Fortschreiten des Versuches kam es jedoch zu immer geringerer bzw. keiner weiteren Karbonatfällung in den Säulen. Bei Catalox (Säule 3) dürfte keine Verblockungsgefahr bestehen, da hier der Rückhalt auch zu Beginn sehr gering ausfiel und nach wenigen Tagen der TIC-Gehalt dem TIC-Gehalt des Zulaufes entsprach. Außerdem ist es aufgrund der pH-senkenden Eigenschaften von Catalox (vgl. Kap. 6.1.1, Abbildung 24) nicht zu erwarten, dass der pH-Wert des Kalk-Kohlesäure-Gleichgewichts überschritten wird, wodurch es zu Kalziumkarbonatausscheidung kommen würde (vgl. Kap. 4.4.2).

Die pH-senkende Eigenschaft von Catalox (vgl. Kap. 6.1.1; Abbildung 24) kann im Falle einer Einleitung in den Vorfluter als positiv betrachtet werden, da es den hohen pH-Wert des Zulaufwassers durch die pH-Senkung an natürliche Verhältnisse angleicht. Hydrolit-Mn und

Birm wirken alkalisch. Hohe pH-Werte fördern zwar Sorptionsprozesse (vgl. Kap. 4.3.1), jedoch weist Catalox die deutlich besseren Sorptionseigenschaften auf (vgl. Kap. 6.3.2).

Unterschiede bezüglich der Beschaffenheit der Rückspülschlämme aus den drei Säulen konnten teilweise auf die Filtermaterialien zurückgeführt werden (vgl. Kap. 6.1.5).

Bemerkungen zu den angewendeten und entwickelten Methoden

Die Methodenfindung zur Durchführung der Sorptionsversuche ohne Einfluss von Sauerstoff war erfolgreich (vgl. Kap. 6.3.2). Die Versuchsdurchführung nahezu sauerstofffrei stellt eine geeignete Methode zu Darstellung von Sorptionsprozessen dar. Dies konnte durch Blindwertproben bewiesen werden. Vor allem bei Konzentrationen im Bereich von 5-6 mg/l, wirkt sich der Restsauerstoff in der Probe nur minimal aus und kann vernachlässigt werden. Bei höheren Mangankonzentrationen, ist eine Korrektur über die Blindwerte vorzunehmen. Der Vergleich zwischen den Versuchsdurchführungen nahezu sauerstofffrei und mit vermindertem Sauerstoffgehalt, zeigt auch, dass sich der Aufwand zur Optimierung der Durchführung lohnte, da wichtige Erkenntnisse gewonnen werden konnten.

Ein Grund für die zu hohen O/Mn-Verhältnisse (vgl. Kap. 6.2), könnte der Eisenanteil der untersuchten Proben sein (MURRAY et al., 1984). Dieser wurde durch die Feststoffanalysen nachgewiesen (vgl. Kap. 6.1.4 und 6.1.5). Da Fe (III) wie Mangan (III; IV) Iodid zu Iod oxidiert, ergeben sich bei der Titration zu hohe Werte für n(e-). Korrigiert man die Werte n(e-) um die Eisenanteile der untersuchten Materialien, fallen diese etwas geringer, jedoch dennoch größer 2 aus. Ein weiterer Grund für die Überbestimmung könnte die Verwendung von getrocknetem Probenmaterial sein. Bei getrockneten Proben wurden teilweise höhere O/Mn-Verhältnisse beobachtet, als bei nassen Proben desselben Feststoffes (MURRAY et al., 1984). COUGHLIN und MATSUI (1976) erhielten bei für eine Stunde bei 180°C getrockneten Proben O/Mn-Verhältnisse größer 2.

Die Königswasseraufschlüsse der Filtermaterialien brachten gute Ergebnisse (vgl. Kap. 6.1.4; 6.1.5). Zur Bestimmung des Mangangehaltes erwies sich der KWA als geeignet, aber als nicht immer zuverlässig. Zu empfehlen ist bei der Durchführung eines KWA auf jeden Fall die Massebestimmung der Rückstände, um diese in die Bilanz einfließen zu lassen. Auch die Farbe des Rückstandes kann aufschlussreich sein. Sollte es zu Unstimmigkeiten bezüglich des Mangangehaltes kommen, kann ein Kontrollwert über eine Reduktion mit Kaliumiodid erhalten werden. Allenfalls ist der KWA zu wiederholen.

8. Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsprojektes „*Exemplarische Behandlung von Bergbauwässern im Labor- und Technikumsmaßstab am Beispiel eines Bergbaustandortes in Vietnam (Vang Danh)*“, wurden am GFI GmbH Dresden die Versuche zur Diplomarbeit durchgeführt und diese erstellt. Ziel des Projektes ist es eine Grubenwasserreinigungsanlage (GWRA) in einem Kohleabbaugebiet im Nordosten Vietnams zu dimensionieren und zu errichten. Die Aufgabe des GFI liegt dabei in der Ermittlung der verfahrenstechnischen Grundlagen für die Bemessung der Anlage über Labor- und Technikumsversuche. Die zu reinigenden Abwässer führen hohe Eisen- und Mangankonzentrationen (50 mg/l Fe; 11 mg/l Mn) und große Mengen an suspendiertem Kohlestaub. Die vietnamesischen Grenzwerte für Industrieabwässer von 5 mg/l Fe und 1 mg/l Mn sind einzuhalten.

Die vorliegende Diplomarbeit befasst sich mit der Entmanganung der vietnamesischen Grubenwässer über katalytische Sandfilter ohne Zugabe von Oxidationsmitteln. Die Entmanganung stellt verfahrenstechnisch die letzte Stufe des Reinigungsprozesses dar. Die besondere Herausforderung liegt in der ungewöhnlich hohen Mangankonzentration von 6 mg/l Restmanganengehalt nach der Enteisungsstufe.

Im Zuge der Arbeit wurden drei Filtermaterialien (*Hydrolit-Mn*, *Birm* und *Catalox*), die üblicherweise für die Trinkwasseraufbereitung verwendet werden, getestet. Hydrolit-Mn und Birm sind katalytisch beschichtete Materialien und Catalox ist ein natürlich vorkommendes Manganerz mit dem Hauptbestandteil MnO_2 . Es wurde ein Technikumsversuch zur katalytischen Entmanganung im Filterbett, in Form eines Säulenversuches durchgeführt. Die Dimensionen der Säulen betragen 1,65 m Länge und 10,65 cm Durchmesser. Die Länge des Filterbettes betrug 1 m. Der Versuchsbeginn war am 6.1.2009 und Versuchsende am 28.9.2009. Die Gesamtdauer des Versuches beträgt 266 Tage, davon waren 252 Tage Betrieb mit Manganwasser (Versuchsphase 2 und 3). Die ersten 14 Tage wurde ein Vorversuch mit Leitungswasser durchgeführt (Versuchsphase 1).

Im Regelbetrieb wurden die Säulen mit manganhaltigem Wasser durchströmt. Die Filtergeschwindigkeit betrug während Versuchsphase 1 und 2 2 m/h und während Phase 3, wo nur noch Säule 3 (Catalox) betrieben wurde, 4 m/h. Dies ergab eine Aufenthaltszeit von 30 bzw. 15 Minuten. Das Manganwasser wurde eigens auf der Basis von Leitungswasser angemischt und entsprach mit 6 mg/l Mangan dem vietnamesischen Bemessungswasser nach dem Reinigungsprozess vor der Entmanganung. Es wurden regelmäßig Beprobungen des Zulaufs und der Abläufe der Säulen vorgenommen: pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential und Sauerstoffgehalt wurden sofort gemessen. Der Manganengehalt wurde vorerst halbquantitativ mit Mangan-Teststäbchen bestimmt. Die quantitativen Wasseranalysen wurden im Labor mittels ICP- IC- und TIC-Analytik durchgeführt. Die Säulen wurden ein- bis zweimal wöchentlich rückgespült, um den im Filterbett gebildeten Manganschlamm auszutragen und Verbackungen in den Säulen zu vermeiden.

Zusätzlich zu dem Langzeitversuch wurden Laborversuche hinsichtlich der Filtermaterialien und den in den Säulen gebildeten Manganschlamm (Rückspülschlamm) durchgeführt. Die Oxidationsstufen des Mangans im Rückspülschlamm wurden nach der iodometrischen Methode nach MURRAY et al. (1984) bestimmt. Mit den Filtermaterialien wurden Sorptionsversuche zur Sorptionskinetik von Mangan durchgeführt. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche und eine Feststoffanalyse der Filtermaterialien und der Rückspülschlamm wurden in Auftrag gegeben (BET-Analyse; Königswasseraufschluss (KWA)).

Die Analyseergebnisse des Säulenversuches ergaben bei Säule 1 und 2 (Hydrolit-Mn und Birm) schon nach 16 bzw. 18 Tagen einen Mangandurchbruch. Die Mangankonzentration in den Abläufen der Säulen 1 und 2 lagen in weiterer Folge bei einem Zulauf von 5-6 mg/l Mangan und einer Aufenthaltszeit von 30 Minuten bei 3 bis 4 mg/l Mn bzw. bei 2 bis 3 mg/l Mn. Bei Säule 3 (Catalox) betrug der Mangangehalt des Ablaufes über die gesamte Versuchsdauer von 252 Tagen bei einer Aufenthaltszeit von 30 bzw. 15 Minuten stets <0,01 mg/l Mn.

Der pH-Wert des durch die Säulen geförderten Wassers wies vor allem zu Beginn starke Veränderungen durch die Filtermaterialien auf. Hydrolit-Mn und Birm wirkten alkalisch, Catalox hingegen pH-senkend. Der Zulauf-pH lag zwischen 8 und 9. Die elektrische Leitfähigkeit und das Redoxpotential blieben konstant und weitgehend unverändert. Die elektrische Leitfähigkeit lag bei rund 1500 - 1600 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ und das Redoxpotential zwischen 400-500 mV.

Die Differenzen zwischen Sauerstoffgehalt des Zulaufes und der Abläufe lagen etwa die ersten 50 Tage unter 0,5 mg/l. Danach war ein Anstieg des Sauerstoffverbrauches zu erkennen. Bei Säule 3 (Catalox) war während Phase 3 ein Anstieg des Sauerstoffverbrauches auf ca. 1 mg/l mit Maximalwerten größer 1,5 mg/l zu verzeichnen. Das Verhältnis von verbrauchtem Sauerstoff zu entferntem Mangan war bei Säule 3 (Catalox) am geringsten und stieg mit der Versuchsdauer.

Die TIC-Gehalte in den Abläufen der Säulen lagen mit 2 (Säule 1), 3 (Säule 2) und 12 mg/l (Säule 3) zu Beginn des Versuches unter dem TIC-Gehalt des Zulaufwassers (19 mg/l). Im Laufe des Versuches näherten sie sich dem TIC-Gehalt des Zulaufwassers an.

Zu Beginn der Phase 1 (Vorversuch mit Leitungswasser) kam es bei Säule 1 und 2 zu einer Freisetzung von Ca (nur Säule 1), K, Na, Si und Sr. Säule 3 setzte keine Stoffe frei. In Phase 2 und 3 zeigten sich bezüglich Ca, Mg, K, Na, Si, Sr, Sulfat und Chlorid in der Regel konstante Messwerte. Es kam zu keiner Freisetzung von Schwermetallen.

Die Massen der Schlämme, die sich im Laufe einer Woche in den Säulen bildeten und bei der Rückspülung ausgetragen wurden, betrugen in etwa 1 g bei einer Manganbelastung von etwa 7 g Mangan. Das Verhältnis der Schlammmassen zum entfernten Mangan lag durchwegs unter 50 %. Bei Säule 3 (Catalox) war es am geringsten und war < 20 %.

Die BET-Analyse ergab für die Filtermaterialien folgende spezifische Oberflächen: 5,07 m^2/g (Hydrolit-Mn), 12,24 m^2/g (Birm) und 6,56 m^2/g (Catalox). Berücksichtigt man die sehr unterschiedlichen Schüttdichten der Materialien (1,65 g/cm^2 ; 0,69 g/cm^3 ; 1,72 g/cm^3), erhält man folgende Oberflächen pro cm^3 : 8,37 m^2/cm^3 (Hydrolit-Mn), 8,44 m^2/cm^3 (Birm) und 11,28 m^2/cm^3 (Catalox). Die BET-Analyse einer Rückspülschlammprobe ergab 49,9 m^2/g .

Aus den KWA der Filtermaterialien ergaben sich die folgenden Zusammensetzungen: Hydrolit-Mn besteht zu 18 % aus Ca, 9 % Mg, 5 % Mn und zu jeweils 1 % aus Fe und Al. CaCO_3 macht somit 61 % der Gesamtmasse aus. Birm besteht zu 77 % aus säureunlöslichen Siliziumoxiden, zu 6 % aus Mn, 3 % Ca und 2 % Fe und Al. Catalox besteht zu 47 % aus Mn, 3 % Fe, 2 % Al und 1 % K. Das ergibt einen MnO_2 -Anteil von 87 % des aufgeschlossenen Feststoffes bzw. 74 % der gesamten Einwaage. Es waren Zusammenhänge in der Beschaffenheit der Rückspülschlammprobe und des jeweiligen Filtermaterials zu erkennen. Der Mn-Gehalt der Rückspülschlammprobe lag zwischen 4-57 %.

Die Bestimmung der Oxidationsstufen des Mangans im Rückspülschlamm, ergab für alle untersuchten Feststoffe Werte für x aus $\text{MnO}_x > 2$. Die auf Catalox, welches als Standard hergenommen wurde (MnO_2 ; $x=2$), bezogenen, das heißt korrigierten x-Werte der Rückspülschlammprobe betrugen 1,85 (Säule 1), 1,65 (Säule 2) und 1,67 (Säule 3).

Die Sorptionsversuche zur Sorptionskinetik wurden mit zwei unterschiedlichen Methoden („mit vermindertem Sauerstoffgehalt“: Start 0 mg/l O₂, Ende meist 4-6 mg/l O₂; „nahezu sauerstofffrei“: Start 0 mg/l O₂, Ende <1 mg/l O₂) durchgeführt. Durch Blindwertproben konnte abgesichert werden, dass die Versuchsdurchführung „nahezu sauerstofffrei“ eine geeignete Methodik zur Darstellung von Sorptionsprozessen ist.

Die zwei Versuchsdurchführungen zeigten starke Unterschiede. *Versuchsdurchführung mit vermindertem Sauerstoffgehalt* (Startkonzentration 5-6 mg/l Mn): Bei Catalox erfolgte eine nahezu 100%ige Manganentfernung (<0,01 mg/l Mn) nach 3 h, bei Birm nach 6 h. Bei Hydrolit-Mn erfolgte nach 6 h ein 94%ige Entfernung. Nach 10 min waren bei Catalox 45 %, bei Birm 26 % und bei Hydrolit-Mn 8 % des Mangans in Lösung entfernt. *Versuchsdurchführung nahezu sauerstofffrei* (5-6 mg/l Mn): Bei Catalox wurden nach 10 min, 6h und 24h 64 %, 89 % und 94 % des Mangans sorbiert, bei Birm 34 %, 70 % und 80 % und bei Hydrolit-Mn 4 %, 64 % und 84 %.

Bei den Sorptionsversuchen mit Catalox bei Startkonzentrationen von 30-40 mg/l Mn wurde die Sorptionskapazitätsgrenze mit ca. 50 % Entfernungsleistung erreicht (nahezu sauerstofffrei).

Die Ergebnisse der verschiedenen Versuche zueinander in Beziehung gesetzt, brachten die nachstehenden Schlussfolgerungen:

- (1) Die Auswertung des Säulenversuches zeigte deutlich, dass das Filtermaterial Catalox das bestgeeignete Filtermaterial für die katalytische Entmanganung von Wässern, deren Chemie dem Bemessungswasser der vietnamesischen Grubenwässer entspricht, darstellt. Catalox erbrachte als einziges der getesteten Materialien, eine vollständige Entmanganung der ungewöhnlich hohen Manganfrachten von 5-6 mg/l über die gesamte Versuchsdauer von 252 Tagen. Die Filtermaterialien Hydrolit-Mn und Birm brachten schon nach weniger als 20 Tagen eine verringerte Entmanganungsleistung.
- (2) Im Vorversuch kam es zu Stoffausträgen aus den Säulen 1 (Hydrolit-Mn) und Säule 2 (Birm). Bei Säule 3 (Catalox) wurden keine Stoffausträge festgestellt. Es wurden bei keiner der Säulen Schwermetalle freigesetzt.
- (3) Der Kohlenstoffrückhalt zu Beginn des Versuches lässt auf eine Karbonatausscheidung in den Säulen schließen. Bei Fortschreiten des Versuches kam es jedoch zu immer geringeren bzw. keiner weiteren Karbonatfällung. Bei Säule 3 (Catalox) dürfte keine Verblockungsgefahr bestehen, da der TIC nach kurzer Zeit dem des Zulaufes entsprach.
- (4) Die Filtermaterialien Hydrolit-Mn und Birm wirkten alkalisch und erhöhten den pH-Wert des Zulaufwassers im Vorversuch beträchtlich. Das Filtermaterial Catalox verhielt sich indes pH-senkend. Die pH-senkende Eigenschaft von Catalox kann im Falle einer Einleitung in den Vorfluter als positiv betrachtet werden, da es den hohen pH-Wert des Zulaufwassers durch die pH-Senkung an natürliche Verhältnisse angleicht. Außerdem besteht durch die pH-Senkung durch Catalox keine Gefahr, dass es im Filter zu Karbonatausscheidungen kommt und die katalytische Wirkung des Filtermaterials dadurch verringert wird.
- (5) Die Feststoffanalysen (KWA) der Filtermaterialien spiegelten die Zusammensetzung der natürlichen Komponenten der Feststoffe bzw. die Angaben über das Grundkorn und die Beschichtung gut wieder. Mangan (47 %) bzw. MnO₂ (74 %) als Hauptbestandteil von Catalox konnte bestätigt werden.
- (6) Die BET-Analyse ergab für Birm die größte spezifische Oberfläche (m²/g). Dies steht jedoch in Zusammenhang mit der geringen Schüttdichte von Birm. Die Sorptionsversuche

zeigten, dass Catalox unter den untersuchten Filtermaterialien die besten Sorptionseigenschaften aufweist.

Aus den Ergebnissen der Sorptionsversuche konnten mit Hilfe der spezifischen Oberfläche der Materialien die OH-Gruppen/cm² der Filtermaterialien bestimmt werden. Mit $7,7 \times 10^{14}$ OH-Gruppen/cm² besitzt Catalox die höchste OH-Gruppendichte unter den drei Filtermaterialien (Hydrolit-Mn: $3,2 \times 10^{14}$ OH-Gruppen/cm²; Birm: $1,3 \times 10^{14}$ OH-Gruppen/cm²).

(7) Die Dauer, über welche die Entmanganung durch reine Sorption, bei den gegebenen Rahmenbedingungen in den Säulen, theoretisch möglich wäre, beträgt für Säule 3 (Catalox) maximal 27 Tage, für Säule 1 (Hydrolit-Mn) 11 und für Säule 2 (Birm) 4 Tage.

Die zu Beginn des Versuches sehr geringe Sauerstoffzehrung in den Säulen kann somit durch anfänglich vorherrschende Sorptionsprozesse im Filterbett erklärt werden. Des Weiteren kann das tendenziell geringere Verhältnis zwischen verbrauchtem Sauerstoff zu entferntem Mangan in Säule 3 (Catalox) durch die höhere Sorptionskapazität des Filtermaterials begründet werden.

Die Entmanganungsleistung der Filtermaterialien über die gesamte Versuchsdauer (255 Tage), ist auf die katalytische Wirkung der Filtermaterialien, das heißt auf Sorptions- und Oxidationsprozesse zurückzuführen.

(8) Das oxidierte Mangan wurde in Form von Manganhydroxidflocken durch Rückspülungen aus den Säulen ausgetragen. Die geringen Mengen an Schlamm in Zusammenhang mit der Menge des entfernten Mangans, weisen darauf hin, dass das Filtermaterial entgegen anfänglicher Befürchtungen nicht verbraucht wurde, sondern wuchs. Es ist anzunehmen, dass sich durch die Oxidation eine MnO_x-Beschichtung ($x < 2$) um die Körner bildete, welche Mn(II) weiter sorbierte und gleichzeitig oxidationsfördernd wirkte, wodurch es zu einer ständigen Neubildung von Sorptionsplätzen für Mn(II) kam.

(9) Anhand der Ergebnisse des Versuches zur Bestimmung der Oxidationsstufen des Mangans im Rückspülschlamm und Angaben aus der Fachliteratur, kann festgestellt werden, dass es in den Säulen hauptsächlich zur Bildung von Mn(III) kam und unter Umständen zu einer teilweisen Umwandlung zu Mn(IV). Von einer direkten Oxidation zu MnO₂ (Mn(IV)) ist nicht auszugehen.

9. Ausblick

Aufbauend auf den Ergebnissen, die sich im Zuge der Diplomarbeit ergaben, wären noch folgende Untersuchungen interessant: Die Durchführung eines Massenvergleichs zwischen eingebautem und ausgebautem Filtermaterial nach Ausbau und Trocknung der Filtermaterialien. Hier könnte, falls der Verlust an Filtermaterial durch Einbau, Rückspülungen, Probenahmen und Ausbau nicht zuviel ausmacht, ein weiterer Nachweis für das Wachsen des Filtermaterials zu finden sein. Außerdem könnte ein KWA mit eingearbeitetem Filtermaterial (Catalox) durchgeführt werden und die Ergebnisse mit dem KWA des frischen Materials verglichen werden. Hier wäre ein Unterschied bezüglich des Mangangehaltes interessant. Eine Kontrolle mit Hilfe einer KI-Reduktion wäre hier auf jeden Fall zu empfehlen (vgl. Kap. 6.1.4).

Um eine konkrete Aussage bezüglich der im Filterbett gebildeten Schlämme zu erhalten, müssten diese unter einem Transmissions-Elektronenmikroskop untersucht werden. Außerdem könnte eine nochmalige Bestimmung der Oxidationsstufe des Mangans im Rückspülschlamm nach der iodometrischen Methode vorgenommen werden.

Ergänzende Modellierungen in PHREEQC wären ebenfalls von Interesse. Mit diesen wäre es möglich zu erfassen, welche Spezies von Mangan sich unter den Rahmenbedingungen, die in den Säulen herrschten, theoretisch (thermodynamisch begründet) bilden konnten.

Der Technikumsversuch zu katalytischen Entmanganung im Filterbett wird momentan am GFI GmbH Dresden weiter betrieben. Säule 3 mit dem Filtermaterial Catalox durchläuft die Versuchsphase 4 mit einer Aufenthaltszeit des manganhaltigen Wassers von 7,5 Minuten. Dies entspricht einer nochmaligen Halbierung der Aufenthaltszeit bzw. Verdoppelung des Durchflusses gegenüber Versuchsphase 3. Des Weiteren sind auch noch genauere Untersuchungen hinsichtlich der Auswirkung des pH-Wertes im Zulauf, der Aufenthaltszeit und der Mangankonzentration geplant.

Aufgrund wirtschaftlicher Gründe, kam die Überlegung auf, ein lokal vorkommendes Manganerz zu testen und bei entsprechender Reinigungsleistung für die Entmanganungsfilter in Vang Danh heranzuziehen. Parallel zum Versuch zu Catalox läuft daher am GFI Dresden auch ein Versuch mit einem manganhaltigen Erz, das in Vietnam abgebaut wird.

Aus Kostengründen wäre es auch überlegenswert eine Mischung aus Catalox und Quarzsand anzuwenden. Nach einer Einarbeitungszeit, in der die Entmanganung auf der katalytischen Wirkung von Catalox basieren würde, wäre schließlich durch die Bildung einer Oxidschicht um die Körner der gesamte Sand katalytisch wirksam (vgl. Kap. 4.4.2). Dass sich ein Manganoxidbelag durch die Prozesse im Filterbett bildet, wurde durch die vorliegende Arbeit bestätigt.

10. Literaturverzeichnis

APPELO, C. A. J., POSTMA, D. (1993): Geochemistry, groundwater and pollution; A. A. Balkema, Rotterdam, Brookfield

BAM (2005): Homepage der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung; Referenzverfahren, Präzisionsbestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption, aufgerufen am 04.02.2010 unter

http://www.bam.de/de/fachthemen/referenzverfahren/referenzverfahren_medien/402de.pdf

BGBI. I (2001): 973-974; Deutsche Trinkwasserverordnung, JURIS GmbH, BUNDESMINISTERIUM DER JUSTIZ (2010); aufgerufen am 25.02.2010 unter:

http://bundesrecht.juris.de/trinkwv_2001/anlage_3_37.html

BGBI. II (304/2001): Österreichische Trinkwasserverordnung, BUNDESKANZLERAMT ÖSTERREICH (2010), aufgerufen am 25.02.2010 unter:

<http://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20001483>

BOHM, L. (1991): Optimierung der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration; Dissertation an der Fakultät für Bau-, Wasser- und Forstwesen der Technischen Universität Dresden

COUGHLIN, R. W; MATSUI (1976): Catalytic Oxidation of Aqueous Mn(II). Journal of Catalysis, Vol. 41, pp. 108-123

DAVIES, S. H. R.; MORGAN, J. J (1989): Manganese (II) Oxidation Kinetics on Metal Oxide Surfaces. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 129, No. 1, pp. 63-77

DWD (98/83/EC): Drinking Water Directive, Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption; aufgerufen am 25.02.2010 unter:

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:DE:PDF>

GFI (2009): Exemplarische Behandlung von Bergbauwässern im Labor- und Technikumsmaßstab am Beispiel eines Bergbaustandortes in Vietnam (Vang Danh), Bericht zum Arbeitsstand 2. Halbjahr 2009.

GROTH, P.; CZEKALLA, C. (2004): Enteisenung und Entmanganung. Auf CD-ROM aus Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren; Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Bd.

6, S 478-516; Herausgeber: DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.; Oldenbourg Industrieverlag GmbH München Wien

HEM, J. D (1981): Rates of manganese oxidation in aqueous systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 45, pp. 1369-1374

HEM, J. D.; LIND, C. J. (1983): Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 47, pp. 2037-2046

HOBBY, R.; GIMBEL, R. (2004): Adsorption. Aus Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren; Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Bd. 6, S 274-314; Herausgeber: DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.; Oldenbourg Industrieverlag GmbH München Wien

JANDER, G.; BLASIUS E. (2005): Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum; 15. neu bearbeitete Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart

KURTZ, S.; BILEK, F.; SCHLENSTEDT, J.; KOCHAN, H.-J. (2009): Treating Mine Water contaminated with Iron, Manganese and high solid Carbon Loads under Tropical Conditions. Paper presented at Securing the Future and 8th ICARD, June 23-26, 2009, Skellefteå, Sweden

LAMM, G. (1976): Adsorptiv-autokatalytische Entmanganung von Grund- und Oberflächengewässern. *Wasserwirtschaft-Wassertechnik WWT* 8/76, pp. 274-280

LOTTERMOSER, B. G. (2003): *Mine Wastes*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg

MARTIN, S. C. (2005): Precipitation and Dissolution of Iron and Manganese Oxides. In: GRASSIAN, V. H. (2005): *Environmental Catalysis*. CRC Press, Boca Raton

MORGAN, J. J. (1967): Chemical Equilibria and Kinetic Properties of Manganese in Natural Waters. Aus *Principles and Applications of Water Chemistry*; Herausgeber: FAUST, S. D und HUNTER, J. V.; John Wiley & Sons, Inc.

MORTIMER, C. E. (1996): *Chemie: Das Basiswissen der Chemie; mit Übungsaufgaben*. 6. völlig neubearb. Auflage, Georg Thieme Verlag

MURRAY, J. W.; BALISTRIERI, L. S.; PAUL, B. (1984): The oxidation state of manganese in marine sediments and ferromanganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 48, pp. 1237-1247

MURRAY, J. W.; DILLARD, J. G.; GIOVANOLI, R.; MOERS, H.; STUMM, W. (1985): Oxidation of Mn(II): Initial mineralogy, oxidation state and ageing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 49, pp. 463-470

RATHSACK, U. (1995): Wasseraufbereitung durch Filtration - Die Entmanganungsfiltration (Teil 1). *Wasserwirtschaft-Wassertechnik WWT* 3/95, pp. 23-30

ROQUES, H. (1996): *Chemical Water Treatment*; VCH Publishers Inc.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. (1999): *Adsorption by Powders and Porous Solids*; Academic Press

SCHEFFER, F.; SCHACHTSCHABEL, P. (1998): *Lehrbuch der Bodenkunde*; 14., neu bearbeitete und erweiterte Auflage von SCHACHTSCHABEL, P., BLUME, H.-P., BRÜMMER, G., HARTGE, K. H. & SCHWERTMANN, U.; Ferdinand Enke Verlag.

SIGG, L.; STUMM, W. (1991): *Aquatische Chemie*; 2. durchgesehene Auflage; B. G. Teubner Verlag Stuttgart und Verlag der Fachvereine Zürich

SPARKS, D. L. (2005): *Metal and Oxyanion Sorption on Naturally Occurring Oxide and Clay Mineral Surfaces*. In: GRASSIAN, V. H. (2005): *Environmental Catalysis*. CRC Press, Boca Raton

STEVENSON, D. G. (1997): *Water Treatment Unit Processes*, Imperial College Press

STUMM, W.; MORGAN, J. J. (1996): *Aquatic Chemistry*, 3. Auflage; John Wiley & Sons, Inc.

SUNG, W.; MORGAN, J. J. (1981): Oxidative removal of Mn(II) from solution catalysed by the γ -FeOOH (lepidocrocite) surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 45, pp. 2377-2383

TAKEMATSU, N. (1979): Sorption of Transition Metals on Manganese and Iron Oxides, and Silicate Minerals. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, Vol. 35, pp. 36-42

VOIGT, H.-J. (1990): *Hydrogeochemie*; Springer-Verlag

WHO (2006): World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*, third edition, incorporating first and second addenda; Chapter 12, Chemical fact sheets; aufgerufen am 04.02.2010 unter: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/GDW12rev1and2.pdf

11. Anhang

Beilage 1 Das abgeleitete Bemessungswasser für den Volumenstrom Grubenwasser für das Jahr 2008 im Vergleich mit den einzuhaltenden Grenzwerten und dem bisherigen Bemessungswasser (aus GFI, 2009)	90
Beilage 2 Körnungslinien der Filtermaterialien Hydrolit-Mn, Birm und Catalox (erstellt am GFI-Labor).....	91
Beilage 3 Ergänzende Diagramme zur Auswertung des Langzeitversuches: Ca, Mg, K, Na, Si, Sr, Sulfat und Chlorid	92
Beilage 4 Massenbilanzen der Rückspülschlämme aus den drei Säulen von drei verschiedenen Rückspülungen (Anfang, Mitte und Ende Versuchsphase 2)	94

Anhang

Beilage 1 Das abgeleitete Bemessungswasser für den Volumenstrom Grubenwasser für das Jahr 2008 im Vergleich mit den einzuhaltenden Grenzwerten und dem bisherigen Bemessungswasser (aus GFI, 2009)

Messparameter	Einheit	+120		+122dong		+122tay		+130		+135		Neues Bemessungswasser (Mischungsrechnung) *3	Vietnamesische Standards für Industrieab-wässer (TCVN 5945:2005-B)	Vergleichswerte: altes Bemessungswasser vom Mai 2007
		Mittelwert 2008	Standard-abweichung 2008											
Temperatur	°C	26.1	2.4	24.3	1.9	25.3	2.0	26.3	2.8	23.6	2.6	24.7		-
pH	-	6.3	1.2	5.9	1.0	6.8	0.5	7.6	0.6	6.3	0.3	6.5	5,5-9	5.8
el. Leitfähigkeit	µS/m	904	366	698	154	1252	84	724	273	1370	180	1100		1233
TSS *	mg/l	17	11	49	57	55	61	76	53	117	50	72	100	180.3
TS	mg/l	612	401	697	297	1518	320	950	700	1442	1052	1206		-
O ₂	mg/l	7.7	0.7	7.6	0.5	7.7	0.3	8.9	0.8	6.2	1.1	7.3		3.8
COD *	mg/l	31	23	84	90	196	113	57	25	190	143	147	80	110
BOD ₅ *	mg/l	11	8	30	32	73	43	20	9	71	53	54	50	42.9
Sulfat	mg/l	350	268	446	110	683	132	321	228	886	502	641		723.8
Mn	mg/l	2.4	3.1	8.1	0.9	8.7	1.0	2.4	2.5	16.7	12.0	10.1	1	11.4
Al	mg/l	0.7	0.8	1.9	1.7	2.4	2.7	1.4	1.3	1.6	1.7	1.8		13.9
Pb	mg/l	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-	0.0025	0.0021	0.0053	0.0045	0.002	0.5	0.011
Cd	mg/l	0.0003	0.0001	0.0012	0.0007	0.0011	0.0011	< 0.0002	-	0.0041	0.0051	0.002	0.02	0.0078
As	mg/l	0.004	0.004	0.003	0.002	0.004	0.004	0.007	0.008	0.020	0.019	0.009	0.1	0.0035
Hg	mg/l	< 0.0002	-	< 0.0002	-	< 0.0002	-	< 0.0002	-	< 0.0002	-	< 0.0002	0.01	0.00032
Fe gesamt	mg/l	0.66	0.47	40.0	22.6	17.5	5.8	16.5	10.9	173.0	169.4	68.7	5	50
Fe-tot (gelöst)	mg/l	0.50	0.20	35.6	14.2	1.65	1.22	0.52	0.78	66.8	72.0	28.9		-
Fe (II)	mg/l	0.13	0.23	28.6	17.1	0.90	1.27	0.08	0.15	70.2	88.5	28.1		42.6
Fe (III) *2	mg/l	0.52	-	11.45	-	16.61	-	16.40	-	102.73	-	40.7		7.4
DOC	mg/l	1.2	0.6	1.8	1.4	1.5	1.2	1.6	1.1	2.8	1.2	2.0		1.8
TOC	mg/l	2.6	1.4	11.4	12.4	2.3	2.6	0.2	0.0	4.2	2.1	4.8		1.8
TIC	mg/l	29.5	7.9	11.1	0.1	16.0	6.7	27.2	8.9	20.7	8.9	18.2		10.1
Chlorid	mg/l	9.7	1.1	11.1	1.0	9.8	0.2	11.0	0.6	14.6	5.8	11.6		61.5
NH ₄ -N	mg/l	0.83	1.01	2.67	1.93	1.80	2.31	0.70	0.53	3.83	6.98	2.46		-
NO ₃ -N	mg/l	0.64	0.55	0.14	0.17	0.26	0.15	1.64	1.87	0.34	0.25	0.39		2.6 (NO ₃)
NO ₂ -N	mg/l	0.02	0.01	0.13	0.26	0.01	0.005	0.04	0.05	0.03	0.03	0.05		0.028 (NO ₂)
P gesamt	mg/l	0.13	0.16	0.04	0.02	0.08	0.10	0.17	0.19	0.13	0.10	0.10		0.05
o-PO ₄	mg/l	0.10	0.15	0.02	0.02	0.03	0.03	0.09	0.08	0.05	0.05	0.04		-
Ba	mg/l	0.13	-	0.04	-	0.06	-	0.18	-	0.07	0.02	0.07		0.044
Ca	mg/l	100.4	52.6	64.8	5.4	121.1	11.5	110.8	47.1	145.6	37.2	113.9		108.5
Co	mg/l	0.02	-	0.17	-	0.14	-	0.00	-	0.17	0.04	0.14		0.35
Cr	mg/l	0.006	0.006	0.006	0.005	0.008	0.000	0.012	0.003	0.014	0.006	0.009		0.012
Cu	mg/l	0.002	0.001	0.014	0.011	0.003	0.001	0.005	0.004	0.011	0.008	0.008		0.013
K	mg/l	4.35	1.67	3.97	2.59	3.83	0.81	5.54	1.51	4.35	1.10	4.19		46.4
Mg	mg/l	42.3	21.6	61.9	14.6	109.7	13.0	40.1	19.5	122.7	55.0	93.0		91.2
Na	mg/l	4.6	1.0	3.3	0.3	4.3	1.3	6.0	4.4	5.9	1.7	4.7		4.6
Ni	mg/l	1.30	2.20	0.31	0.09	0.29	0.12	0.02	0.01	0.33	0.24	0.36		0.45
Si	mg/l	1.79	0.20	2.90	0.41	3.03	0.36	2.27	0.82	2.16	1.04	2.59		5.8
Sr	mg/l	0.33	-	0.73	-	0.14	-	0.13	-	0.10	0.04	0.27		0.08
Zn	mg/l	0.07	0.07	0.74	0.43	0.31	0.36	0.03	0.00	0.48	0.44	0.41		1.7
Volumenstrom	m³/h	43	26	135	49	200	42	48	45	188	11	615		

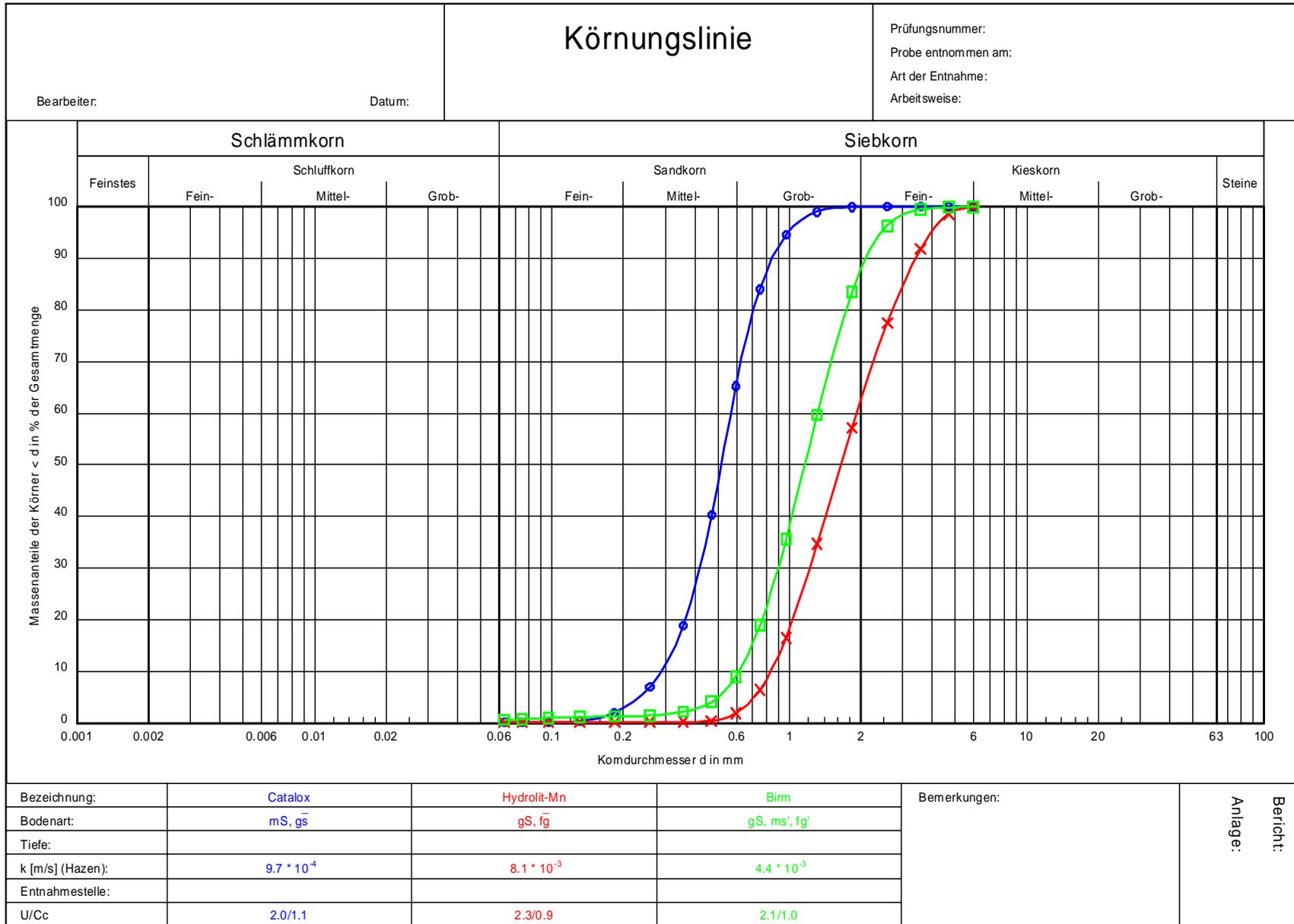
* vietnamesische Methode für Oberflächengewässer

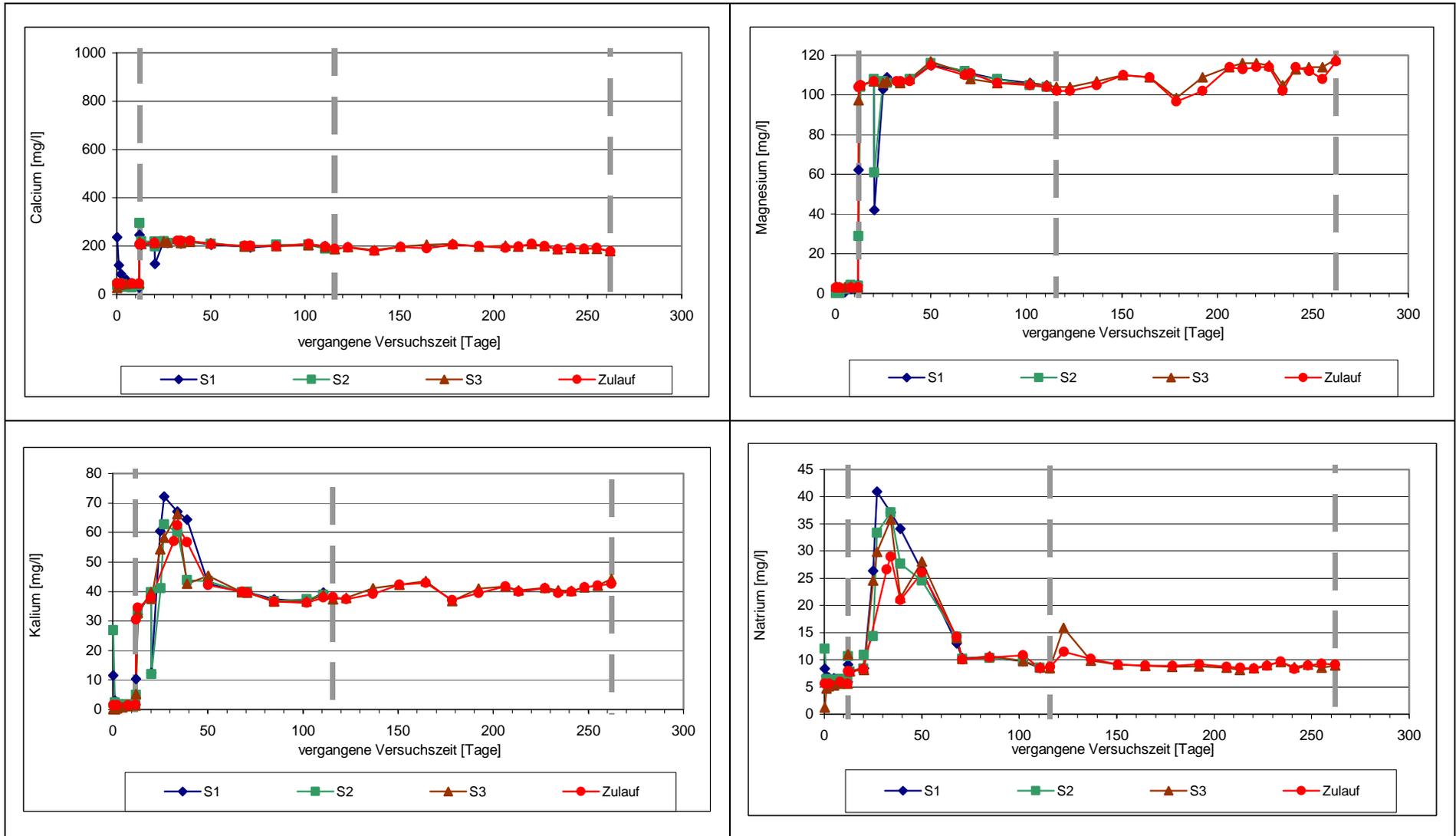
*2 Berechnung Fe(III) = Fe gesamt - Fe(II)

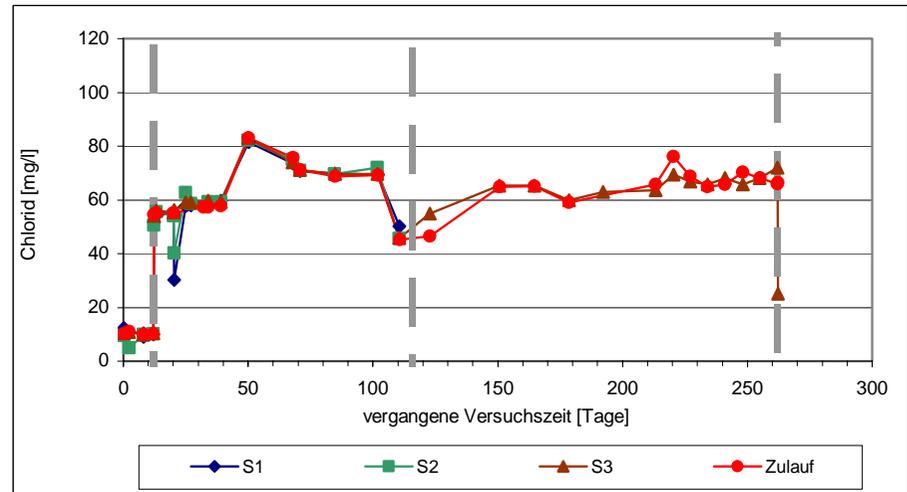
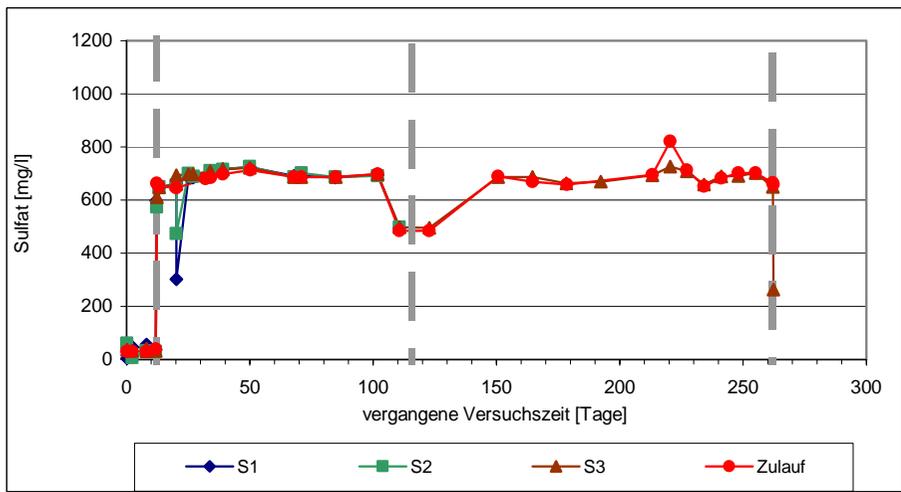
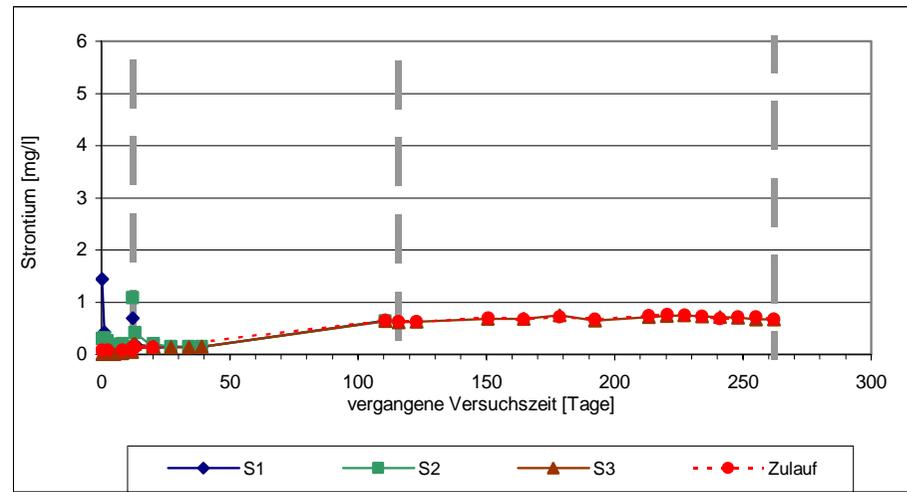
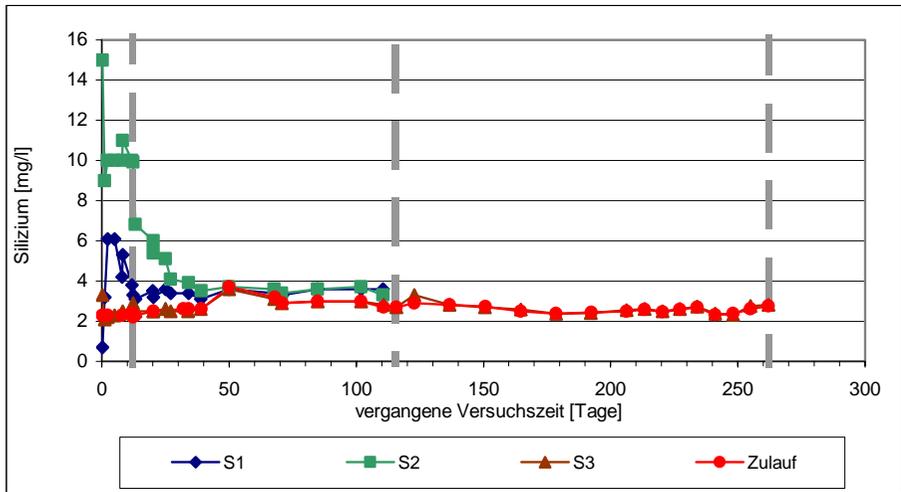
*3 Ionenbilanzfehler = 4.45 % gemäß PHREEQC-Kontrollrechnung

Anhang

Beilage 2 Körnungslinien der Filtermaterialien Hydrolit-Mn, Birm und Catalox (erstellt am GFI-Labor)







Beilage 4 Massenbilanzen der Rückspülschlämme aus den drei Säulen von drei verschiedenen Rückspülungen (Anfang, Mitte und Ende Versuchsphase 2)

Beilage 4a Massenbilanzen des KWA der Rückspülschlämme RS/1b aus den drei Säulen; die Rückspülproben stammen aus der ersten Rückspülung der Phase 2 des Langzeitversuches

Zusammensetzung von Rückspülschlamm Säule 1 - Hydrolit (RS-S1/1b)										
Masse Kationen	g/kg	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si
		9.9	305.5	3.5	0.9	8.7	142.2	0.9	7.8	2.5
angenommene Bindungsform		AlOOH	CaCO ₃	FeOOH	KO _{0.5} (sorbiert)	MgO (sorbiert)	MnOOH	NaO _{0.5} (sorbiert)	SO ₄ ⁻ (als CaSO ₄ -)	SiO ₂ (Silikat)
Molmasse Element	g/mol	27.0	40.1	55.9	39.1	24.3	54.9	23.0	32	28.1
Molmasse Anionen	g/mol	33.0	60.0	33.0	8.0	16.0	33.0	8.0	64	32.0
Molmasse Molekül	g/mol	60.0	100.1	88.9	47.1	40.3	87.9	31.0	96	60.1
Menge	mol/kg	0.37	7.62	0.06	0.02	0.36	2.59	0.04	0.24	0.09
Masse gesamt	g/kg	22.00	762.61	5.57	1.08	14.43	227.68	1.21	23.35	5.35
Massenanteil gesamt	%	2.07	71.72	0.52	0.10	1.36	21.41	0.11	2.20	0.50
Massenanteil Kationen	%	2.05	63.39	0.73	0.19	1.81	29.51	0.19	1.62	0.52
Summe Masse gesamt	g/kg	1063.27								
Summe Masse Kationen	g/kg	481.90								
nachgewiesen	%	106								

Zusammensetzung von Rückspülschlamm Säule 2 - Birm (RS-S2/1b)										
Masse Kationen	g/kg	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si
		20.7	235.0	6.5	1.4	1.5	166.7	1.5	5.2	4.6
angenommene Bindungsform		AlOOH	CaCO ₃	FeOOH	KO _{0.5} (sorbiert)	MgO (sorbiert)	MnOOH	NaO _{0.5} (sorbiert)	SO ₄ ⁻ (als CaSO ₄ -)	SiO ₂ (Silikat)
Molmasse Element	g/mol	27.0	40.1	55.9	39.1	24.3	54.9	23.0	32	28.1
Molmasse Anionen	g/mol	33.0	60.0	33.0	8.0	16.0	33.0	8.0	64	32.0
Molmasse Molekül	g/mol	60.0	100.1	88.9	47.1	40.3	87.9	31.0	96	60.1
Menge	mol/kg	0.77	5.86	0.12	0.04	0.06	3.04	0.07	0.16	0.16
Masse gesamt	g/kg	46.00	586.62	10.34	1.69	2.49	266.90	2.02	15.57	9.84
Massenanteil gesamt	%	4.89	62.31	1.10	0.18	0.26	28.35	0.21	1.65	1.05
Massenanteil Kationen	%	4.67	53.04	1.47	0.32	0.34	37.62	0.34	1.17	1.04
Summe Masse gesamt	g/kg	941.46								
Summe Masse Kationen	g/kg	443.10								
nachgewiesen	%	94								

Zusammensetzung von Rückspülschlamm Säule 3 - Catalox (RS-S3/1b)										
Masse Kationen	g/kg	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si
		24.4	39.0	20.7	4.6	0.0	383.0	1.4	3.3	5.3
angenommene Bindungsform		AlOOH	CaCO ₃	FeOOH	KO _{0.5} (sorbiert)	MgO (sorbiert)	MnOOH	NaO _{0.5} (sorbiert)	SO ₄ ⁻ (als CaSO ₄ -)	SiO ₂ (Silikat)
Molmasse Element	g/mol	27.0	40.1	55.9	39.1	24.3	54.9	23.0	32	28.1
Molmasse Anionen	g/mol	33.0	60.0	33.0	8.0	16.0	33.0	8.0	64	32.0
Molmasse Molekül	g/mol	60.0	100.1	88.9	47.1	40.3	87.9	31.0	96	60.1
Menge	mol/kg	0.90	0.97	0.37	0.12	0.00	6.98	0.06	0.10	0.19
Masse gesamt	g/kg	54.22	97.35	32.92	5.54	0.00	613.22	1.89	9.88	11.34
Massenanteil gesamt	%	6.56	11.78	3.98	0.67	0.00	74.21	0.23	1.20	1.37
Massenanteil Kationen	%	5.07	8.10	4.30	0.95	0.00	79.51	0.29	0.69	1.10
Summe Masse gesamt	g/kg	826.36								
Summe Masse Kationen	g/kg	481.70								
nachgewiesen	%	83								

Beilage 4b Massenbilanzen des KWA der Rückspülschlämme RS/9 aus den drei Säulen; die Rückspülproben stammen aus einer Rückspülung in der Mitte der Phase 2 des Langzeitversuches

Zusammensetzung von Rückspülschlamm Säule 1 - Hydrolit (RS-S1/9)										
Masse Kationen	g/kg	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si
		13.2	162.5	9.1	4.4	51.9	77.8	0.9	4.9	0.2
angenommene Bindungsform		AlOOH	CaCO ₃	FeOOH	KO _{0.5} (sorbiert)	MgO (sorbiert)	MnOOH	NaO _{0.5} (sorbiert)	SO ₄ ⁻ (als CaSO ₄ -)	SiO ₂ (Silikat)
Molmasse Element	g/mol	27.0	40.1	55.9	39.1	24.3	54.9	23.0	32	28.1
Molmasse Anionen	g/mol	33.0	60.0	33.0	8.0	16.0	33.0	8.0	64	32.0
Molmasse Molekül	g/mol	60.0	100.1	88.9	47.1	40.3	87.9	31.0	96	60.1
Menge	mol/kg	0.49	4.05	0.16	0.11	2.14	1.42	0.04	0.15	0.01
Masse gesamt	g/kg	29.33	405.64	14.47	5.30	86.07	124.57	1.21	14.67	0.43
Massenanteil gesamt	%	4.30	59.50	2.12	0.78	12.63	18.27	0.18	2.15	0.06
Massenanteil Kationen	%	4.06	50.02	2.80	1.35	15.97	23.95	0.28	1.51	0.06
Summe Masse gesamt	g/kg	681.70								
Summe Masse Kationen	g/kg	324.90								
nachgewiesen	%	68								

Zusammensetzung von Rückspülschlamm Säule 2 - Birm (RS-S2/9)										
Masse Kationen	g/kg	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si
		17.0	163.7	9.6	4.3	43.7	79.5	1.0	4.7	0.0
angenommene Bindungsform		AlOOH	CaCO ₃	FeOOH	KO _{0.5} (sorbiert)	MgO (sorbiert)	MnOOH	NaO _{0.5} (sorbiert)	SO ₄ ⁻ (als CaSO ₄ -)	SiO ₂ (Silikat)
Molmasse Element	g/mol	27.0	40.1	55.9	39.1	24.3	54.9	23.0	32	28.1
Molmasse Anionen	g/mol	33.0	60.0	33.0	8.0	16.0	33.0	8.0	64	32.0
Molmasse Molekül	g/mol	60.0	100.1	88.9	47.1	40.3	87.9	31.0	96	60.1
Menge	mol/kg	0.63	4.08	0.17	0.11	1.80	1.45	0.04	0.15	0.00
Masse gesamt	g/kg	37.78	408.64	15.27	5.18	72.47	127.29	1.35	14.07	0.00
Massenanteil gesamt	%	5.54	59.91	2.24	0.76	10.63	18.66	0.20	2.06	0.00
Massenanteil Kationen	%	5.26	50.60	2.97	1.33	13.51	24.57	0.31	1.45	0.00
Summe Masse gesamt	g/kg	682.04								
Summe Masse Kationen	g/kg	323.50								
nachgewiesen	%	68								

Zusammensetzung von Rückspülschlamm Säule 3 - Catalox (RS-S3/9)										
Masse Kationen	g/kg	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si
		14.0	162.0	8.7	4.2	49.8	92.9	0.7	5.2	0.2
angenommene Bindungsform		AlOOH	CaCO ₃	FeOOH	KO _{0.5} (sorbiert)	MgO (sorbiert)	MnOOH	NaO _{0.5} (sorbiert)	SO ₄ ⁻ (als CaSO ₄ -)	SiO ₂ (Silikat)
Molmasse Element	g/mol	27.0	40.1	55.9	39.1	24.3	54.9	23.0	32	28.1
Molmasse Anionen	g/mol	33.0	60.0	33.0	8.0	16.0	33.0	8.0	64	32.0
Molmasse Molekül	g/mol	60.0	100.1	88.9	47.1	40.3	87.9	31.0	96	60.1
Menge	mol/kg	0.52	4.04	0.16	0.11	2.05	1.69	0.03	0.16	0.01
Masse gesamt	g/kg	31.11	404.39	13.84	5.06	82.59	148.74	0.94	15.57	0.43
Massenanteil gesamt	%	4.43	57.55	1.97	0.72	11.75	21.17	0.13	2.22	0.06
Massenanteil Kationen	%	4.15	47.97	2.58	1.24	14.75	27.51	0.21	1.54	0.06
Summe Masse gesamt	g/kg	702.67								
Summe Masse Kationen	g/kg	337.70								
nachgewiesen	%	70								

Beilage 4c Massenbilanzen des KWA der Rückspülschlämme RS/15 aus den drei Säulen; die Rückspülproben stammen aus der letzten Rückspülung der Phase 2 des Langzeitversuches

Zusammensetzung von Rückspülschlamm Säule 1 - Hydrolit (RS-S1/15)										
Masse Kationen	g/kg	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si
		0.2	183.0	9.2	2.9	99.4	38.0	1.0	3.7	1.3
angenommene Bindungsform		AlOOH	CaCO ₃	FeOOH	KO _{0.5} (sorbiert)	MgO (sorbiert)	MnOOH	NaO _{0.5} (sorbiert)	SO ₄ ⁻ (als CaSO ₄ -)	SiO ₂ (Silikat)
Molmasse Element	g/mol	27.0	40.1	55.9	39.1	24.3	54.9	23.0	32	28.1
Molmasse Anionen	g/mol	33.0	60.0	33.0	8.0	16.0	33.0	8.0	64	32.0
Molmasse Molekül	g/mol	60.0	100.1	88.9	47.1	40.3	87.9	31.0	96	60.1
Menge	mol/kg	0.01	4.56	0.16	0.07	4.09	0.69	0.04	0.12	0.05
Masse gesamt	g/kg	0.44	456.82	14.63	3.49	164.85	60.84	1.35	11.08	2.78
Massenanteil gesamt	%	0.06	63.78	2.04	0.49	23.01	8.49	0.19	1.55	0.39
Massenanteil Kationen	%	0.06	54.03	2.72	0.86	29.35	11.22	0.30	1.09	0.38
Summe Masse gesamt	g/kg	716.28								
Summe Masse Kationen	g/kg	338.70								
nachgewiesen	%	72								

Zusammensetzung von Rückspülschlamm Säule 2 - Birm (RS-S2/15)										
Masse Kationen	g/kg	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si
		0.2	11.2	3.9	2.7	3.5	32.4	7.0	0.7	1.0
angenommene Bindungsform		AlOOH	CaCO ₃	FeOOH	KO _{0.5} (sorbiert)	MgO (sorbiert)	MnOOH	NaO _{0.5} (sorbiert)	SO ₄ ⁻ (als CaSO ₄ -)	SiO ₂ (Silikat)
Molmasse Element	g/mol	27.0	40.1	55.9	39.1	24.3	54.9	23.0	32	28.1
Molmasse Anionen	g/mol	33.0	60.0	33.0	8.0	16.0	33.0	8.0	64	32.0
Molmasse Molekül	g/mol	60.0	100.1	88.9	47.1	40.3	87.9	31.0	96	60.1
Menge	mol/kg	0.01	0.28	0.07	0.07	0.14	0.59	0.30	0.02	0.04
Masse gesamt	g/kg	0.44	27.96	6.20	3.25	5.80	51.88	9.43	2.10	2.14
Massenanteil gesamt	%	0.41	25.60	5.68	2.98	5.32	47.50	8.64	1.92	1.96
Massenanteil Kationen	%	0.32	17.89	6.23	4.31	5.59	51.76	11.18	1.12	1.60
Summe Masse gesamt	g/kg	109.21								
Summe Masse Kationen	g/kg	62.60								
nachgewiesen	%	11								

Zusammensetzung von Rückspülschlamm Säule 3 - Catalox (RS-S3/15)										
Masse Kationen	g/kg	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si
		0.3	5.4	31.3	5.9	0.0	573.0	0.8	1.5	2.8
angenommene Bindungsform		AlOOH	CaCO ₃	FeOOH	KO _{0.5} (sorbiert)	MgO (sorbiert)	MnOOH	NaO _{0.5} (sorbiert)	SO ₄ ⁻ (als CaSO ₄ -)	SiO ₂ (Silikat)
Molmasse Element	g/mol	27.0	40.1	55.9	39.1	24.3	54.9	23.0	32	28.1
Molmasse Anionen	g/mol	33.0	60.0	33.0	8.0	16.0	33.0	8.0	64	32.0
Molmasse Molekül	g/mol	60.0	100.1	88.9	47.1	40.3	87.9	31.0	96	60.1
Menge	mol/kg	0.01	0.13	0.56	0.15	0.00	10.44	0.03	0.05	0.10
Masse gesamt	g/kg	0.67	13.48	49.78	7.11	0.00	917.43	1.08	4.49	5.99
Massenanteil gesamt	%	0.07	1.35	4.98	0.71	0.00	91.74	0.11	0.45	0.60
Massenanteil Kationen	%	0.05	0.87	5.04	0.95	0.00	92.27	0.13	0.24	0.45
Summe Masse gesamt	g/kg	1000.02								
Summe Masse Kationen	g/kg	621.00								
nachgewiesen	%	100								

12. Lebenslauf

Maria Paulin

geboren am 31.12.1982 in Graz als Tochter von Werner und Christa Paulin, geborene Hölzl

2010 März: Einreichung der Diplomarbeit und Beendigung des 2. Studienabschnittes

2009 April-November: Diplomandin am Grundwasserforschungsinstitut (GFI) GmbH Dresden, Deutschland

2009 Jänner-März: Praktikum am Grundwasserforschungsinstitut (GFI) GmbH Dresden, Deutschland

2008 Juni-August: Ferialpraktikum in der Pöyry Energy GmbH, Wien

2007 Juli-August: Ferialpraktikum in der Pöyry Energy GmbH, Wien

2006 August: Ferialpraktikum am Baubezirksamt Lienz, Osttirol

2006 Jänner-Juli: Erasmusaufenthalt in Istanbul, Studium an der ITÜ Istanbul Teknik Üniversitesi, Türkei

2005 Juni: Ferialpraktikum in der ARGE Tunnel Wienerwald, Baustelle Chorherrn-Klein Staasdorf, Niederösterreich

2004 Juli: Beendigung des 1. Studienabschnittes

Seit 2004 Mai: Werkvertragstätigkeiten bei DI Johann Wöß, Ziviltechniker für Kulturtechnik und Wasserwirtschaft

2003 August-September: Ferialarbeit bei der HotelbetriebsgmbH Academia, Wien

2002 August: Ferialarbeit bei der Caritas Graz als Betreuerin bei einem Lernlager für Kinder in Ebensee, Oberösterreich

2001 Oktober: Beginn des Studiums Kulturtechnik und Wasserwirtschaft an der Universität für Bodenkultur, Wien

2001 August-September: Ferialarbeit bei der HotelbetriebsgmbH Academia, Graz

2001 Juni: Matura am Akademischen Gymnasium, Graz