

Abschnitt 4.3.1 Auswahl 5

Enteisenung im Untergrund, Bilder 4.3.1 A bis F

Querverweise: Der Abschnitt 4.3.1, Auswahl 1 befasst sich mit Pyrit, Denitrifikation und Verockerung, Auswahl 2 mit Eisenverbindungen, Auswahl 3 mit der Enteisenung im Filter und Auswahl 4 mit der Enteisenung in einer Flockungsanlage. In Abschnitt 4.3.2, Auswahl 2, wird die Entmanganung im Untergrund behandelt.

Bei der unterirdischen Wasseraufbereitung laufen zahlreiche Reaktionen ab: Nitrifikation von Ammonium durch Sauerstoff aus dem infiltrierten Wasser, Denitrifikation von Nitrat durch Eisen(II), Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III), Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) und schließlich Sorption von Wasserinhaltsstoffen an die im Untergrund abgeschiedenen Oxide. Diese Vorgänge werden auf der hier vorliegenden CD in zwei getrennten Kapiteln behandelt, die schwerpunktmäßig das Verfahrensprinzip und die Enteisenung einerseits und die Entmanganung andererseits zum Thema haben.

Die Farbaufnahmen zu den Themen "unterirdische Enteisenung" und "unterirdische Entmanganung" sind an Probenmaterial gewonnen worden, das im Rahmen von Säulenversuchen im Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart und in einem Feldversuch im Wasserwerksgelände "Boker Heide" der Stadtwerke Paderborn gewonnen wurde. Über dieses Vorhaben haben ROTT et al. (2001) sowie HENNING (2004) berichtet. Für die Genehmigung zur Veröffentlichung der Bilder sei hier ausdrücklich gedankt. Die Proben stammen vom März 2001.

Das Prinzip

Bei der häufigsten Betriebsweise der unterirdischen Wasseraufbereitung werden Brunnen phasenweise betrieben: Während einer Förderphase wird Grundwasser gefördert, aus dem Eisen(II), Ammonium, Mangan(II) und Phosphat durch Sorptionsprozesse innerhalb eines "Reaktionszylinders" eliminiert werden. Während einer Infiltrationsphase wird sauerstoffhaltiges Wasser infiltriert. Die sorbierten Wasserinhaltsstoffe Eisen(II), Ammonium und Mangan(II) können dabei oxidiert werden. Das Durchlaufen je einer kompletten Förder- und Infiltrationsphase wird als Arbeitszyklus bezeichnet. Das Verhältnis zwischen dem geförderten und dem infiltrierten Wasservolumen ist der "Ergiebigkeitskoeffizient" oder die "Nutzrelation". Der maximal erreichbare Ergiebigkeitskoeffizient resultiert aus den Konzentrationen von Eisen(II), Ammonium und Mangan(II) des Grundwassers und dem Sauerstoffgehalt des Infiltratwassers (das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff und Methan bleibt hier ausgeklammert). Das am Ende der Infiltrationsphase vom Infiltrationswasser ausgefüllte Volumen des Grundwasserleiters wird als "Reaktionszylinder" bezeichnet. Da die reale Gestalt dieses Reaktionsraumes von den nicht näher bekannten Porositätsverhältnissen innerhalb des Aquifers abhängt, handelt es sich bei dem Reaktionszylinder um eine reine Rechengröße.

Die bei der unterirdischen Wasseraufbereitung ablaufenden Reaktionen hängen sehr stark von den Konzentrationsverhältnissen der beteiligten Reaktionspartner ab. Folgende Ausgangssituation sei vorgegeben:

- Unter den eingestellten Betriebsbedingungen ist eine optimale Aufbereitung realisiert, bei der weder Eisen, noch Ammonium, noch Mangan in das geförderte Reinwasser gelangen.
- Die Konzentrationen oxidierbarer Inhaltsstoffe sind vergleichsweise hoch.
- In den äußeren Bereichen des Reaktionszylinders ist bereits Eisen(III)-oxidhydrat abgeschieden worden ("Zone 2"). Dieses wirkt als Sorbens für Eisen(II), Ammonium und Mangan(II). Die genannten Wasserinhaltsstoffe nehmen dabei keine bevorzugten Sorptionsplätze ein, sondern verteilen sich über die gesamte Zone 2. Die näher am Brunnen liegende Zone ist "Zone 1".

Die hier formulierten Vorgaben entsprechen in der Realität einer Situation, wie sie sich – wegen der schnellen Einarbeitung der Enteisung – bereits nach wenigen Arbeitszyklen einstellt.

Förderphase 1: Das geförderte Wasservolumen ist so bemessen, dass die herant transportierten Ionen an dem bereits abgeschiedenen Eisen(III)-oxidhydrat sorbiert werden können. Bei konstanten Betriebsbedingungen und gleichbleibender Wasserbeschaffenheit stellen sich die Dimensionen der Zone 2 so ein, dass die Sorption des Eisen(II) während der Förderphase exakt an der inneren Zylinderwandung der Zone 2 abgeschlossen ist. (Wäre dies nicht der Fall, würde die Zylinderwandung so nahe an den Brunnen wandern, bis die genannte Bedingung erfüllt wäre.)

Infiltrationsphase 1: Der Sauerstoff des Infiltratwassers trifft auf sorbiertes Ammonium und oxidiert dieses zu Nitrat. Die Front des Infiltratwassers enthält daher Nitrat, aber keinen Sauerstoff. Da das Nitrat mobil ist, wandert es mit der Front des Infiltratwassers nach außen. Auf diesem Weg kommt das Nitrat mit sorbiertem Eisen(II) in Kontakt. Dieses kann bekanntlich durch Nitrat oxidiert werden, und es gibt Beweise dafür, dass das Eisen tatsächlich durch Nitrat oxidiert wird. (KÖLLE et al., 1992). Wenn das Verhältnis der Massenkonzentrationen $[Fe^{2+}] / [NH_4^+]$ im unbeeinflussten Rohwasser größer ist als 15,5, muss ein Teil des Eisen(II) durch Sauerstoff oxidiert werden, ist das Verhältnis kleiner, bleibt ein Teil des gebildeten Nitrats übrig und wird am Anfang der Förderphase nach außen abtransportiert.

Der bei der Nitrifikation des Ammoniums verbrauchte Sauerstoff steht daher für die Enteisung (und nur für diese) noch zur Verfügung, allerdings nur mit einem Anteil von $\frac{5}{8}$ (62,5 %) der bei der Nitrifikation verbrauchten Sauerstoffmenge. Der fehlende Anteil von $\frac{3}{8}$ (37,5 %) muss als "Denitrifikationsverlust" beschrieben werden. Dies folgt daraus, dass die Nitrifikation über acht Wertigkeitsstufen verläuft, bei der Denitrifikation (bzw. bei der Oxidation des Eisens) aber nur noch fünf Wertigkeitsstufen zur Verfügung stehen. Bild 4.3.1 A soll dies veranschaulichen.

Am Ende der Infiltrationsphase ist, wenn der Quotient $[Fe^{2+}] / [NH_4^+]$ größer ist als 15,5, der Reaktionszylinder bis zur Außenwand von Zone 2 mit sauerstoffhaltigem Wasser gefüllt. Ist der Quotient kleiner, entstehen zwei Zonen, von denen die innere Sauerstoff ("O₂-Zone") und die äußere Nitrat ("NO₃⁻-Zone") enthält. Was das sorbierte Mangan betrifft, so kann es überall dort zu Mangan(IV)-oxid oxidiert werden, wo die O₂-Zone in die Zone 2 vorgedrungen ist.

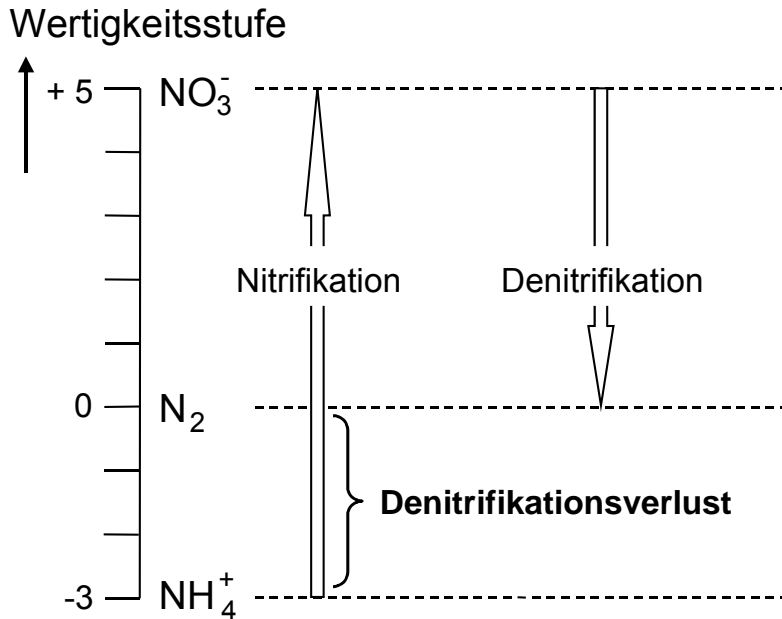


Bild 4.3.1 A: Veranschaulichung des "Denitrifikationsverlustes" bei der unterirdischen Wasseraufbereitung

Förderphase 2: Erneut werden Eisen(II), Ammonium und Mangan(II) sorbiert. Das bereits abgeschiedene Mangan(IV)-oxid ist unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil, sondern wird durch Eisen(II) wieder zu Mangan(II) reduziert. Dieses wandert mit dem Förderwasser in Richtung Brunnen. Das Mangan(II) kann (zunächst) keinen dauerhaften Sorptionsplatz finden: In Zone 1 hat sich noch kein Biofilm gebildet, der sich als Sorbens eignen würden, und Zone 2 steht unter dem Einfluss von Eisen(II), das eine dauerhafte Abscheidung von Mangan(IV) verhindert. Das Mangan(II) wird daher (zunächst fast vollständig) mit dem geförderten Wasser abtransportiert.

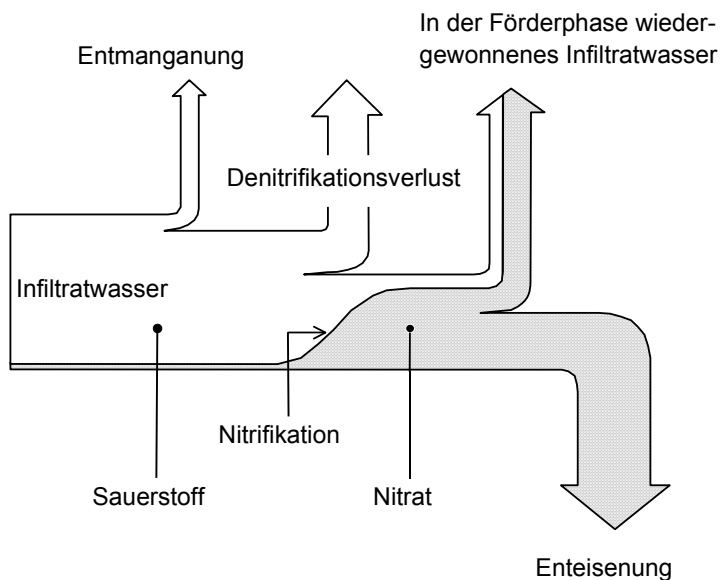


Bild 4.3.1 B: Veranschaulichung des Sauerstoffumsatzes bei der unterirdischen Wasseraufbereitung

Trotz des ungünstigen Reaktionsmilieus in der Zone 1 kann sich dort langsam ein Biofilm bilden, der eine wachsende Zahl von Sorptionsplätzen bereitstellt. Auf diese Weise kann in Zone 1 ein Biofilm aufgebaut werden, der im Sinne der unterirdischen Entmanganung immer besser wirksam ist. Die Einarbeitung der Entmanganung kann mehrere Monate beanspruchen. Bild 4.3.1 B soll die ablaufenden Redoxvorgänge anhand des Schicksals des beteiligten Sauerstoffs veranschaulichen.

Enteisung

In Bild 4.3.1 C wurden zwei feinkörnige Proben einander gegenübergestellt, die aus jeweils 8 m Tiefe aus dem Gebiet des oben erwähnten Feldversuchs gewonnen worden waren: Die brunnennahe Probe ist im Bild links platziert, die brunnenferne Probe rechts. Das brunnennah entnommene Material hat durch abgeschiedenes Eisen(III)-oxidhydrat eine erkennbar dunklere Färbung angenommen.



Bild 4.3.1 C: Unterirdische Wasseraufbereitung im Feldversuch: Gegenüberstellung von brunnennahem (links) und brunnenfernem Aquifermaterial (rechts)

Auf den kalkhaltigen Kieseln beobachtet man gelegentlich Bezirke, die mit einer braunen Eisen(III)-oxidhydratschicht überzogen sind und davon streng abgegrenzte Bezirke, die rein weiß erscheinen und deutlich vertieft sind. Dabei handelt es sich um ein Phänomen, das bei der Durchmusterung der Proben mit dem Begriff "Lochfraß" beschrieben wurde. Dies ist ein – inzwischen veralteter – Begriff aus der Korrosionsforschung, der zur Charakterisierung der Beobachtungen an den betroffenen Kieseln ausgeliehen wurde. Lochfraß ist dadurch gekennzeichnet, dass die Folgen des Prozesses auf seine Ursachen zurückwirken und dadurch den Prozess stabilisieren. Bei der Korrosion stabilisieren die Korrosionsprodukte die Potentialdifferenz, die den Korrosionsstrom aufrecht hält.

Die Bilder 4.3.1 D und E zeigen einen Fall von Lochfraß, der an brunnennahem Material aus 8 m Tiefe im Feldversuch beobachtet worden war.



Bilder 4.3.1 D (5 x 7,5 mm) und E (2 x 3 mm): Unterirdische Enteisung im Feldversuch: Abscheidung von Eisen(III)-oxidhydrat auf einem Calcitkorn, wobei Lochfraß (weiße Stellen) ausgelöst wurde.

Für die chemische Enteisung durch Sauerstoff auf Kalkoberflächen ergibt sich die folgende Arbeitshypothese: Die bei der Fe(III)-Hydrolyse freigesetzten Wasserstoffionen werden durch den Kalk abgepuffert: $\text{H}^+ + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$. An den entsprechenden reaktiven Stellen tritt ein Massenverlust ein, der zu einer Vertiefung führt. Wahrscheinlich ist der damit verbundene Netto-Stofffluss vom Korn weg dafür verantwortlich, dass sich an diesen Stellen kein Eisen(III)-oxidhydrat anlagern kann. Ohne Eisen(III)-Anlagerung auf den braunen Flächen würde der Lochfraß aufhören, und ohne Lochfraß würde die Eisen(III)-Ablagerung aufhören (oder würde jedenfalls auf einen Wert gedrosselt, wie er beispielsweise auch für ein Quarzkorn gelten würde). Auf diese Weise stabilisieren sich die beiden Bereiche auf dem Korn. Mit Bild 4.3.1 F soll dieser Mechanismus anschaulich gemacht werden.

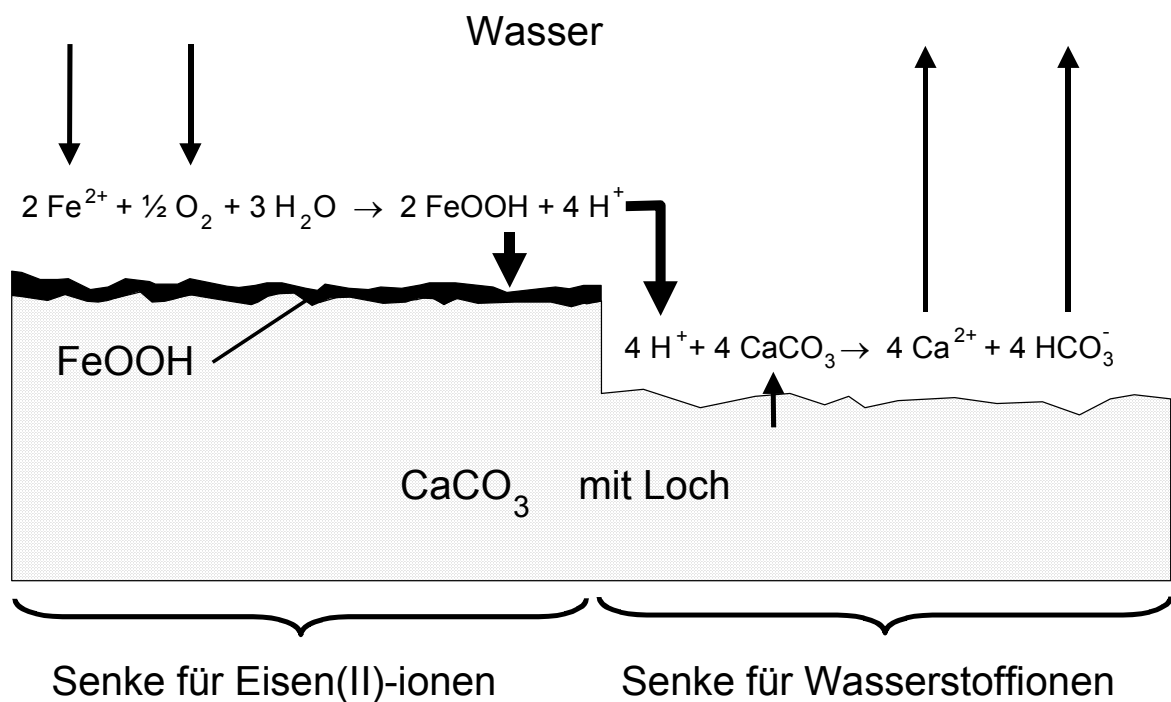


Bild 4.3.1 F: Stofftransport im Bereich einer "Lochfraßstelle" auf Kalk, die bei der unterirdischen Enteisung entstanden ist.