

# Eisenhaltiges Grundwasser?

Probleme mit Eisen- und manganhaltigem Grundwasser werden direkt im Boden gelöst.  
Einfach. Sicher. Nachhaltig. Kostengünstig.

## vyredox®

In-situ Enteisenung und Entmanganung mittels natürlichem Prozess, ohne Chemie.

- durch ETH / EAWAG wissenschaftlich belegte Methode
- hundertfach in der Praxis erfolgreich realisiert
- kostengünstig
- umweltfreundlich
- einfach im Betrieb und Unterhalt

Gebr. Mengis AG  
Fon ++41 41 3102432

Schlossstrasse 3  
info@mengis-gebr.ch

6005 Luzern  
www.mengis-gebr.ch



# Unterirdische Grundwasseraufbereitung

Langzeitverhalten und Mechanismen der In-situ-Enteisenung und Entmanganung am Beispiel von La Neuveville

## Traitement souterrain des eaux phréatiques

Comportement et mécanismes de déferrisation et de démanganisation in situ à l'exemple de La Neuveville

Les eaux phréatiques de La Neuveville se caractérisent par une teneur trop élevée en fer et en manganèse. Une installation de déferrisation in situ a été mise en service en 1988. Cette installation souterraine fournit depuis lors une eau de qualité constante, dont la teneur en fer et en manganèse est inférieure aux objectifs visés. Au terme des dix premières années d'exploitation, des échantillons ont été prélevés dans la zone d'oxydation de l'aquifère afin de déterminer dans quelle mesure les dépôts de fer et de manganèse sont susceptibles de boucher les pores du sous-sol.

## In Situ Groundwater Treatment

Long-Term Behaviour and Mechanisms of In Situ Iron and Manganese Removal

The groundwater of the La Neuveville water supply is characterised by too high an iron and manganese content. In 1988, an in situ deferrisation plant was put into operation. After ten years, aquifer samples from the oxidation zone were examined to evaluate the type of precipitation and the potential underground clogging. Examinations showed that iron is precipitated predominantly as crystalline iron(III)(hydr)oxide, goethite, and that it accumulates on surfaces. The association with surfaces combined with compact precipitation indicates that the risk of clogging of the aquifer can be considered to be very low.

Urs von Gunten



**Das Grundwasser der Wasserversorgung La Neuveville weist einen zu hohen Eisen- und Mangangehalt auf. 1988 wurde eine unterirdische (in situ) Enteisenungsanlage (Vyredox) in Betrieb genommen. Die Anlage fördert seither konstant Wasser, welches die Qualitätsziele für Eisen unterschreitet. Nach zehn Jahren wurden Aquiferproben aus der Oxidationszone auf Eisen- und Manganablagerungen untersucht, um Art und Grösse einer potenziellen Verstopfung des Untergrunds zu beurteilen. Chemische und spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass Eisen vorwiegend als das kristalline Eisen(III)(hydr)oxid Goethit abgeschieden wird und sich an Oberflächen anlagert. Die Assoziation mit Oberflächen kombiniert mit kompakten Ausfällungen erlaubt den Schluss, dass das Risiko einer Verstopfung des Untergrunds als sehr gering eingestuft werden kann.**

## 1. Einleitung

### 1.1 Eisen und Mangan im Trinkwasser

Als Folge von mikrobiellen Prozessen kann in reduzierten Grundwässern (tiefer Sauerstoffgehalt) gelöstes Eisen(II) und Mangan(II) auftreten. Die beiden Metalle treten meist gemeinsam auf, wobei das Eisen wegen seiner grösseren Häufigkeit in der Erdkruste häufig in höherer Konzentration vorkommt. Im Gegensatz zu anderen Schwermetallen sind Eisen und Mangan im Trinkwasser nicht aus toxikologischen sondern, aus geschmacklichen, ästhetischen und prozesstechnischen Gründen unerwünscht:

- Wachstum und Ablagerung von Eisen- und Manganbakterien im Netz
- Farbe, Trübung, Flecken beim Waschen
- metallischer Geschmack (Schwellwert personenspezifisch)
- Qualitätsprobleme bei Getränkeabfüllung, Milchverarbeitung, Papier- und Textilindustrie etc.

Für das Trinkwasser wurden deshalb Höchstkonzentrationen festgelegt, die international gut übereinstimmen [8]. In der Schweiz liegen die Toleranzwerte für Eisen und Mangan bei 0,3 und 0,05 mg/l, die Europäische Union hat maximal zulässige Konzentrationen von 0,2 mg/l für Eisen und 0,05 mg/l für Mangan [2,3]. Im Lebensmittelbuch (Kapitel 27A, Trinkwasser) ist für Eisen ein Qualitätsziel von 0,05 mg/l angegeben.

Die Häufigkeit von erhöhten Werten für Eisen und Mangan im Grund- und/oder Trinkwasser ist abhängig vom Einzugsgebiet und von der Belastung des Infiltrats oder des Aquifers mit natürlichen oder anthropogenen, biologisch abbaubaren organischen Stoffen. In der Schweiz kommen reduzierte, eisen- und manganhaltige Grundwässer vor, wenn sie im Bereich von Torf- und Sumpfgebieten oder in bedeckten Grundwasserleitern liegen. Es sind vor allem mittlere und kleinere

Wasserversorgungen davon betroffen, da man in grösseren Ballungsgebieten des Mittellands bis jetzt noch genügend sauerstoffhaltige Wasserressourcen zur Verfügung hat. In anderen Ländern Europas und den USA weisen bis zu 40 % der kleineren Wasserfassungen Probleme mit Eisen und Mangan auf.

### 1.2 Enteisung und Entmanganung

Die Entfernung von Eisen und Mangan aus dem Trinkwasser wird als Enteisung und Entmanganung bezeichnet. Im Allgemeinen müssen Eisen und Mangan, welche in ihrer leicht löslichen zweiwertigen Form vorliegen, durch Kombination von Oxidation und Fällung aus dem Wasser entfernt werden. Dazu bestehen verschiedene Möglichkeiten:

- chemische Oxidation und Filtration nach der Fassung des Wassers
- biologische Oxidation und Filtration nach der Fassung des Wassers
- In-situ-Verfahren: Oxidation und Filtration im Untergrund vor der Wasserfassung

Für die chemische Oxidation von eisen- und manganhaltigen Wässern werden in der Praxis diverse Oxidationsmittel eingesetzt: Sauerstoff, Ozon, Chlor, Kaliumpermanganat etc. In diesen physikalisch-

chemischen Verfahren erfolgt die Oxidation erst nach der Fassung des Wassers. Damit ist das potenzielle Problem der Verstopfung des Brunnenfilters durch Verockerung nicht gelöst, da durch Eindringen von Sauerstoff bereits dort eine «ungewollte» Oxidation und Ausfällung der Metalloxide erfolgen kann.

Für die Aufbereitung von eisen- und manganhaltigen Wässern werden vermehrt auch biologische Verfahren (gewollt oder ungewollt) eingesetzt [10]. Dabei werden Fe(II) und Mn(II) in einem Filter durch Mikroorganismen oxidiert, wobei gelöster Sauerstoff als Oxidationsmittel dient. Gegenüber physikalisch-chemischen zeichnen sich biologische Verfahren durch eine hohe Flexibilität, ein hohes Rückhaltevermögen für Eisen und Mangan, gute Behandelbarkeit des Schlammes, hohe Filtergeschwindigkeiten, geringen Chemikalienverbrauch und reduzierte Kosten aus. Neben diesen Vorteilen kann aber auch bei diesem Verfahren nicht verhindert werden, dass es zu Ausfällungen und damit verbunden Verstopfungen des Brunnenfilters kommt, da das Wasser zuerst gefördert und erst dann aufbereitet wird.

Als Alternative zu diesen oberirdischen Verfahren kann ein In-situ-Verfahren angewendet werden, bei dem die Oxidation von Eisen(II) und Mangan(II) durch Injektion von sauerstoffhaltigem Wasser bereits im Untergrund erfolgt [1, 4-7, 9, 11-14]. Die bei der In-situ-Enteisung und -Entmanganung gebildeten Metalloxide werden direkt im Untergrund abgelagert. Dieses Verfahren hat gegenüber konventionellen oberirdischen Verfahren mehrere Vorteile:

- Sicher: Eisen und Mangan gelangen nicht in den Brunnenfilter und können diesen folglich nicht verstopfen. Eine periodische Reinigung der Brunnenfilter entfällt.

Ort	Bauherr	Leistung	Baujahr
Sion	Services Industriels de Sion	2 x 9000 l/min	1985
La Neuveville	Municipalité de La Neuveville	2 x 2400 l/min	1988
Dübendorf	Genossenschaft Wasserversorgung	2 x 600 l/min	1991
Luzern	Generaldirektion PTT, Bern	3 x 700 l/min	1990/91
Menznau	Dorfbrunnengenossenschaft Menznau	500-1000 l/min	1993
Bäch	WV Korporation Wollerau	6000 l/min	1996
Oberkirch	WV Genossenschaft Oberkirch	300 l/min	1997
Sursee	WV Stadt Sursee	3000 l/min	2001

Tab. 1 In-situ-Enteisungsanlagen (Vyredox) in der Schweiz (Auszug)

- Einfach: Keine Filter zur Aufbereitung des Wassers im Pumphaus und damit keine Rückspülung und Entsorgung von Metalloxidschlamm
- Umweltfreundlich: Kein Einsatz von Chemikalien
- Preis: Installationen und Betrieb sind einfach und kostengünstig
- Qualität: Das Wasser wird weder geruchlich noch geschmacklich beeinträchtigt
- Skalierbarkeit: Das Verfahren kann optimal auf die Grösse neuer oder bestehender Wasserversorgungsanlagen angepasst werden. Es bietet sowohl für Grossanlagen, wie auch für Kleinanlagen – selbst mit nur einem Entnahmebrunnen –, eine kostengünstige Lösung.

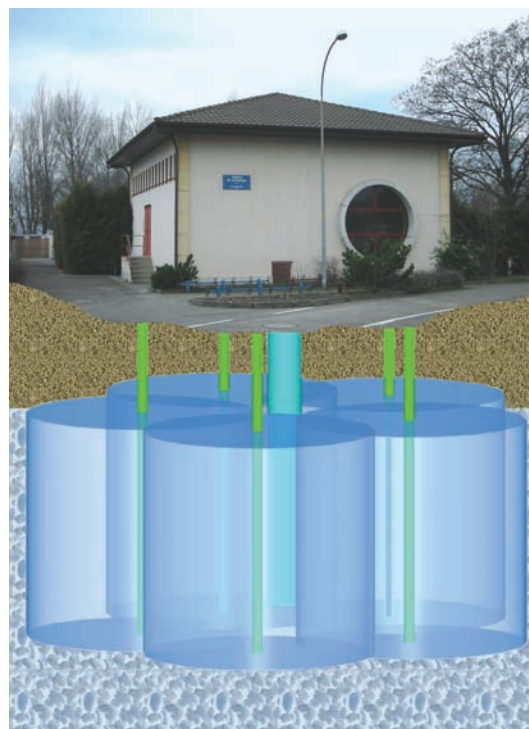
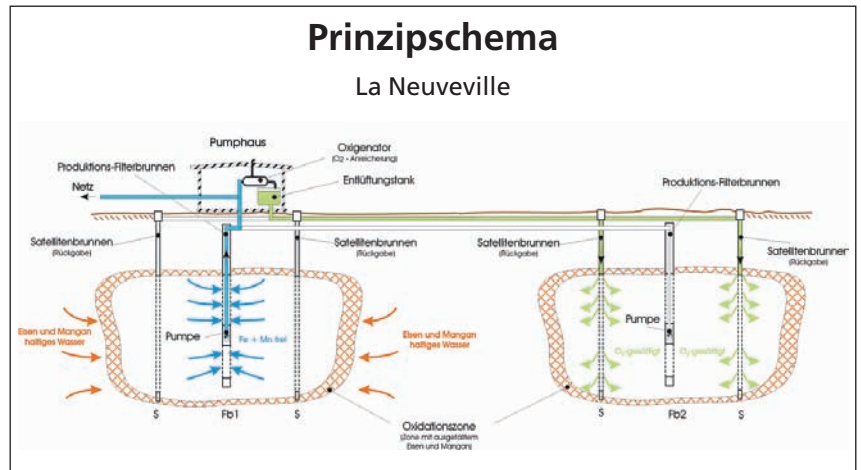
Neben diesen offensichtlichen Vorteilen gibt es auch bei diesem Verfahren Unsicherheiten, die Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen sind:

- In welcher Form werden Metalloxe im Untergrund abgeschieden?
- Gibt es bevorzugte Abscheidungsorte?
- Kann die Abscheidung der Metalloxe zu Verstopfungen des Untergrunds führen? Wie kann die Lebensdauer einer Anlage abgeschätzt werden?
- Welches sind die Mechanismen, die zur Ausfällung von Metalloxiden führen (biologische oder chemische Prozesse)?

Um diese Fragen zu klären, wurde bei der Anlage La Neuveville eine Probebohrung in der Filtrationszone (Oxidationszone) durchgeführt. Mit einer Betriebsdauer von über zehn Jahren ist La Neuveville eine der seit längstem in Betrieb stehenden Vyredox-Anlagen in der Schweiz (Tab. 1). Die Probebohrung konnte ausgeführt werden, weil das Werk vorübergehend nicht in Betrieb war. Das entnommene Aquifermaterial wurde mit chemischen und spektroskopischen Methoden auf Eisen- und Manganausfällungen untersucht.

### 1.3 Anlage La Neuveville

**Betriebliche Angaben zur Anlage:** Die untersuchte In-situ-Enteisungs- und -Entmanganungsanlage von La Neuveville (BE) ist seit 1988 in Betrieb und befindet sich in einem Grundwasserleiter mit einer Mächtigkeit von etwa 13–14 m. Der Grundwasserspiegel liegt in einer Tiefe von ca. 2,5 m. Sie besteht aus einem System von zwei Entnahmebrunnen mit je fünf Satellitenbrunnen (Abb. 1), die alternierend zur Beschickung mit sauerstoffhaltigem Wasser (Injektion) und Entnahme von



**Abb. 1** Prinzipschema Anlage La Neuveville: Anreicherungsphase: Der Entnahmebrunnen Fb1 fördert Grundwasser (blaue Pfeile), während in den Satelliten um den Filterbrunnen Fb2 eine Anreicherung der Oxidationszone mit gelöstem Sauerstoff stattfindet (grüne Pfeile). Dank dem doppelten Brunnen-system kann eine kontinuierliche Förderung von Grundwasser gewährleistet werden.

**Abb. 2** In-situ-Anlage: Im Zentrum Entnahmebrunnen (hellblau) mit fünf Satelliten (leuchtgrün) und den stilisierten Oxidationszonen (blaugrau transparent). Die mittels Satelliten aufgebaute Oxidationszone garantiert eine optimale Ausbreitung und Nutzung der Oxidationszone und verhindert eine Verockerung und Verstopfung des Entnahmebrunnens.

Trinkwasser (Extraktion) betrieben werden [7]. Der zentrale Entnahmebrunnen ist mit fünf kreisförmig angeordneten Satellitenbrunnen umgeben (Abb. 2). Während der Anreicherungsphase werden die Satellitenbrunnen zur Injektion von luftsauerstoffgesättigtem Wasser benützt (Sauerstoffkonzentration 8 mg/l). Anreicherungsphasen mit einer Injektionsleistung der Satelliten von je 480 l/min (mittlere Pumpleistung des Brunnen: 2400 l/min) werden etwa alle zehn Tage wiederholt und dauern ca. einen Tag.

Parameter	Wert	Erfahrungswert*
pH	7,0–7,3	
Temperatur	10–13 °C	
Wasserhärte	25 °F	
Sauerstoff	≤ 1 mg/ℓ	> 2 mg/ℓ
Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,5 mg/ℓ	
Nitrit (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	5 µg/ℓ	
Ammonium NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,8 mg/ℓ	< 0,05 mg/ℓ
gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	1,5 mg/ℓ	< 1 mg/ℓ
Eisen (gelöst)	0,3–1 mg/ℓ	< 0,05 mg/ℓ
Mangan (gelöst)	0,1–0,2 mg/ℓ	< 0,02 mg/ℓ

\* Schweizerisches Lebensmittelbuch, Erfahrungswerte (nur nicht erfüllte Werte)

Tab. 2 Wasserqualitätsparameter des Grundwassers in der Anlage in La Neuveville (unbehandeltes Wasser)



Abb. 3 Kernbohrung zur Entnahme von Aquiferproben in der Oxidationszone

**Wasserqualität:** Die wichtigsten Wasserqualitätsdaten für das unbehandelte Wasser sind in *Tabelle 2* aufgeführt. Die Parameter Sauerstoff und Nitrat sind tief, aber trotzdem messbar. Es handelt sich demnach um ein mittel reduziertes Grundwasser. Dies wird durch den positiven Befund für Ammonium bestätigt, welches in einem stark reduzierten Grundwasser nicht gefunden würde. Das erklärt auch die z. T. relativ geringen Konzentrationen von Eisen und Mangan. Abgesehen von Eisen, Mangan und Ammonium erfüllt das Grundwasser die Anforderungen eines Trinkwassers. Da auch Ammonium durch Injektion von Luft-sauerstoff oxidiert wird, führt eine Aufbereitung mit diesem Verfahren zu einer guten Trinkwasserqualität.

## 2. Probenahme und Probenbehandlung

Alle Proben der vorliegenden Studie wurden aus der in *Abbildung 3* gezeigten Kernbohrung entnommen und zwar aus den Tiefen 4–5 m, 7,5–8 m, 11,3–11,8 m, 12,5–13 m und 17–17,5 m. Die Kernbohrung wurde in der Ausscheidungszone für Eisen und Mangan gemacht. Die Probe 4–5 m diente als Referenz für ein unbeeinflusstes System, da sie oberhalb des Ausscheidungsereichs für Eisen- und Manganoxiden entnommen wurde. Sie entspricht von der Zusammensetzung her dem Aquifer vor der Installation der Anlage. Die Proben wurden teilweise gesiebt (< 0,063 mm, 0,063–0,09 mm, 0,09–1,25 mm, 0,125–0,25 mm), um eine bessere Vergleichbarkeit zu erreichen und die Abhängigkeit der Prozesse von der Korngrösse zu testen. Eine detaillierte Beschreibung der Probenaufbereitung findet sich in [8].

## 3. Chemische und spektroskopische Charakterisierung der Eisen- und Manganoxiden

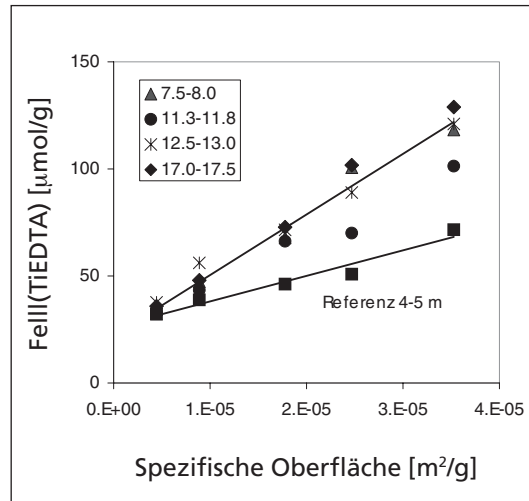
Mit sequenzieller Extraktion kann im Aquifermaterial zwischen totalem Eisen, Eisen(III)(hydr)oxiden und amorphen Eisen(III)hydroxiden unterschieden werden [8]. Die Methoden und die daraus resultierenden Informationen sind in *Tabelle 3* dargestellt. Das experimentelle Vorgehen ist in [8] beschrieben. *Tabelle 3* zeigt auch die in dieser Studie verwendeten spektroskopischen Methoden. Während die Röntgendiffraktion alle kristallinen Materialien im Aquifermaterial

erfasst, ist die Mössbauerspektroskopie sehr selektiv für Eisenphasen. Bei beiden Methoden braucht man einen Gewichtsanteil der zu untersuchenden Phase im Bereich von einigen Prozenten.

#### 4. Resultate und Diskussion

##### 4.1 Chemische Charakterisierung von Eisen im Aquifermaterial

Der korngrossenabhängige Eisengehalt des Aquifermaterials wurde mit den drei Extraktionsmitteln Salzsäure, Ti(III)EDTA, Ascorbinsäure untersucht. Sowohl der totale Eisengehalt als auch der Gehalt an Eisen(III)(hydr)oxiden lag deutlich über den Werten der Referenzprobe (4–5 m). Dies deutet auf eine Abscheidung von Eisen durch die Anwendung des Verfahrens hin. Zudem wurde eine klare Abhängigkeit der Menge der Abscheidungen von der Korngrösse festgestellt. Bei der kleinsten Korngrösse (<0,063 mm) wurde eine Zunahme des Eisens von etwa 70 auf 100–120 µmol/g gemessen, während bei der grössten Fraktion (0,25–0,5 mm) kaum eine Zunahme feststellbar war. *Abbildung 4* zeigt die korngrossenabhängige Abscheidung von Eisen(III)(hydr)oxiden für Korngrössen zwischen <0,063 mm und 0,5 mm. Um die Proben miteinander zu vergleichen, wurden Korngrössen mittels einer durchschnittlichen Dichte von 2,6 g/cm<sup>3</sup> und der gemessenen Parti-



**Abb. 4** Oberflächenabhängige Abscheidung von Eisen(III)(hydr)oxiden am Aquifermaterial des Bohrkerns in verschiedenen Tiefen (4–5 m, 7,5–8 m, 11,3–11,8 m, 12,5–13 m, 17–17,5 m)

kelgrössenverteilung in Oberflächen umgerechnet. Aus *Abbildung 4* wird deutlich, dass in allen Tiefen relativ zur Referenzprobe eine stärkere Abhängigkeit vorliegt. Dies ist auf oberflächenabhängige Ausfällungsprozesse zurückzuführen. Das bedeutet, dass die ausgefällten Eisen(III)(hydr)oxide vorwiegend an Oberflächen abgeschieden werden und nicht homogen in Lösung gebil-

det werden, wie dies in manchen konventionellen Verfahren geschieht. Das Aufwachsen von Eisen(III)(hydr)oxiden an Oberflächen hat den grossen Vorteil, dass dadurch der Porenraum nur geringfügig verringert wird. Die Resultate aus der Extraktion mit Ti(III)EDTA erlauben keine Rückschlüsse auf die Art der Eisen(III)(hydr)oxide. Zusätzliche Extraktionen mit Ascorbinsäure haben gezeigt, dass die Eisen(III)(hydr)oxide nicht «amorph» sind. Daraus ist der Schluss zulässig, dass die Eisen(III)(hydr)oxide in «kristalliner» Form vorliegen. Der Vorteil solcher Ausfällungen liegt darin, dass sie wegen des kleineren Wassergehalts sehr viel kompakter sind als amorphe Präzipitate. Dies äussert sich wiederum in einem kleineren Volumenbedarf und somit einem kleineren Risiko für Verstopfungen des Aquifers.

##### 4.2 Spektroskopische Charakterisierung von Eisen im Aquifermaterial

Um eine weitergehende Charakterisierung der Eisen(III)(hydr)oxide vorzunehmen, wurden die entnommenen Proben mit Röntgendiffraktion und Mössbauerspektroskopie untersucht. Beide Methoden zeigten übereinstimmend auf, dass ein

Methoden	Information
<b>Chemisch</b>	
5 M Salzsäure	Totaler Eisen- (Fe <sub>tot</sub> ) und Mangangehalt (Mn <sub>tot</sub> ) des Aquifermaterials
8 mM Titan-EDTA Komplex bei pH 7 (Ti(III)EDTA)	Totaler Gehalt an Eisen(III)oxiden Σ kristalline + amorphe Eisen(III)(hydr)oxide
0,114 M Ascorbinsäure	Gehalt der amorphen Eisen(III)(hydr)oxide
<b>Spektroskopisch</b>	
Röntgendiffraktion (XRD)	Bestimmung der Struktur von kristallinen Eisen(III)oxiden (Anteil > 2–3 %)
Mössbauerspektroskopie ( <sup>57</sup> Fe)	Selektive Bestimmung der Struktur von Eisen(III)(hydr)oxiden (Anteil > 1 %)

**Tab. 3** Chemische und spektroskopische Charakterisierung von Eisen im Aquifermaterial mit sequenziellen Extraktionsmethoden und spektroskopischen Methoden

grosser Anteil (> 50 %) der Eisen(III)(hydr)oxide als kristalliner Goethit vorliegt. Vor allem bei der Röntgendiffraktion mussten die erheblichen Matrixprobleme des Hauptminerals (Calcit) durch eine selektive Auflösung dieses Minerals mit Essigsäure gelöst werden [8].

Diese Resultate stimmen somit gut mit den chemischen Extraktionsexperimenten überein, bei denen ebenfalls überwiegend kristalline Eisen(III)(hydr)oxide gefunden wurden.

Aus der chemischen und spektroskopischen Charakterisierung der

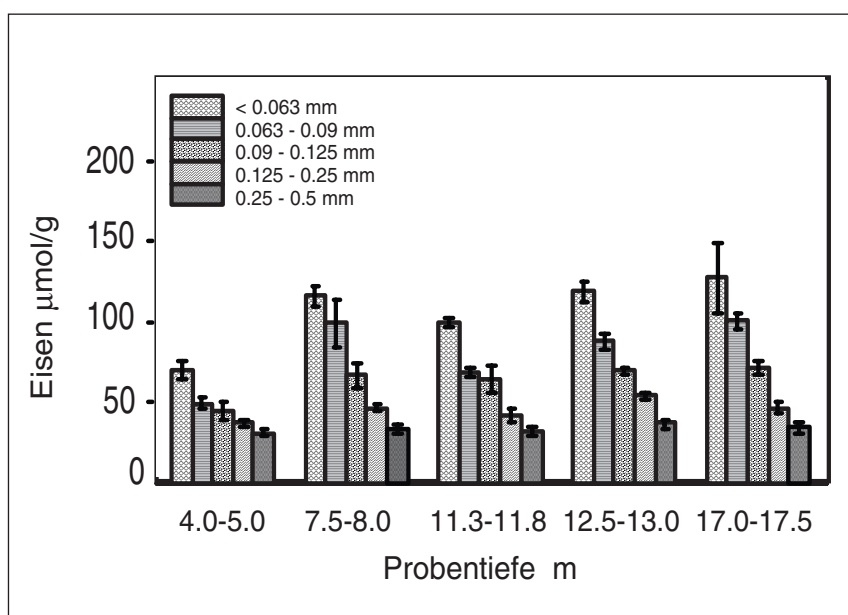


Abb. 5 Korngrößenabhängige Verteilung der mit Ti(III)EDTA extrahierbaren Eisen(III)(hydr)oxide als Funktion der Tiefe. Die Probe 4–5 m liegt oberhalb des Ausfällungsbereichs und entspricht einem unbeeinflussten Aquifer (Referenz)

Einheit		Eisen	Mangan
<b>Berechnung aufgrund betrieblicher Parameter</b>			
Konzentration im Grundwasser	mg/l	0,3–1	0,1–0,2
Totale Ausfällung	kg	2520 - 8400	840–1680
Metallkonzentration	kg/m <sup>3</sup> Filtervolumen	1,4 –4,6	0,5–0,9
	mg/g Aquifermaterial	0,5–1,8	0,2–0,4
	µmol/g	9–31	3–6
<b>Berechnung aufgrund der gemessenen Mengen der Ausfällungen</b>			
Metallkonzentration	µmol/g	5–27	1–4

Tab. 4 Berechnete und gemessene Mengen der Ausfällungen von Eisen und Mangan im Aquifer für eine Betriebsdauer von zehn Jahren. Extraktionsmethoden und spektroskopischen Methoden

Eisen(III)(hydr)oxide lässt sich der Schluss ziehen, dass die Ausfällungen an Oberflächen abgeschieden werden und überwiegend kristallin sind. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Verstopfungsgefahr des Aquifers minimal ist.

### 4.3 Chemische und spektroskopische Charakterisierung von Mangan im Aquifermaterial

Die Analytik von Mangan im Aquifermaterial erwies sich als viel schwieriger, da keine guten manganspezifischen chemischen Extraktionsmethoden existieren. Bei der Auflösung mit 5 M Salzsäure zeigte es sich, dass bei den Proben unterhalb der Referenzzone etwa die doppelte Mangankonzentration im Aquifermaterial vorhanden war. Allerdings ist die Hintergrundkonzentration für Mangan wesentlich kleiner als für Eisen (Mangan: 4 µmol/g; Eisen 50–100 µmol/g). Ähnlich wie beim Eisen wurde auch hier eine Oberflächenabhängigkeit der Mangankonzentration gefunden. Für diese geringen Mengen an Mangan reicht die Empfindlichkeit der verwendeten spektroskopischen Methoden nicht aus, so dass keine Aussagen über die Manganphasen gemacht werden können. Reduktive Methoden vermochten nur sehr kleine Mengen an Mangan zu extrahieren. Es kann also nicht ausgeschlossen werden, dass Mangan zu einem erheblichen Teil in seiner zweiwertigen Form z. B. als Mangancarbonat abgeschieden wird [8].

### 4.4 Verteilung der Ausfällungen über das Filtervolumen

Ein wichtiger Aspekt der Dimensionierung von In-situ-Anlagen ist die Frage, ob die Ausfällungen homogen über das ganze Filtervolumen verteilt sind, oder ob bevorzugte Abscheidungszone bestehen. Abbildung 5 zeigt die Korngrößenabhängige Verteilung der Eisen(III)(hydr)oxide als Funktion der Tiefe. Abgesehen von der Referenzprobe (4–5 m) werden in sämtlichen Tiefen die gleichen Konzentrationen und das gleiche Muster beobachtet. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass die Abscheidung von Eisen(III)(hydr)oxiden im Filtervolumen annäherungsweise homogen ist. Auch beim Mangan wurden über die ganze Tiefe ähnliche Profile gemessen. Um die Hypothese der homogenen Abscheidung von Eisen und Mangan zu prüfen, wurde die Menge der Präzipitate aufgrund der Betriebsparameter und der Eisen- und Mangankonzentration im Grundwasser für eine Betriebs-

dauer von zehn Jahren berechnet. *Tabelle 4* zeigt die zu erwartenden durchschnittlichen Ausfällungsmengen von Eisen und Mangan auf. Die Werte in *Tabelle 4* wurden berechnet aufgrund einer durchschnittlichen Pumprate von 2300 m<sup>3</sup>/Tag (2400 l/min × 16 Std./Tag), einer Porosität n von 0,2, einem Anreicherungs-volumen von 2300 m<sup>3</sup> (Volumen Aquifermaterial = 1840 m<sup>3</sup>) und einer Dichte des Aquifer-materials von 2,6 t/m<sup>3</sup>.

Aufgrund der gemessenen Korngrößen-abhängigkeit der Ausfällungen von Eisen(III) (hydr)oxiden, Ti(III)EDTA-Methode, können nun Abschätzungen gemacht werden über die totale Menge der Ausfällungen, wenn die Konzentrationen in den Korngrößenfraktionen mit der Korngrösse gewichtet werden. Ein Vergleich der beiden unabhängig ermittelten Datensätze zeigt, dass trotz relativ grosser Streuung eine vergleichsweise gute Übereinstimmung vorliegt. Aufgrund dieser Daten kann angenommen werden, dass die Menge der Metallausfällungen zwar sehr stark von der Korngrösse des Bodenmaterials abhängt, sich aber in den einzelnen Schichten recht homogen über die ganze mit Sauerstoff angereicherte Zone um den Filterbrunnen verteilt.

**4.5 Risiko der Verstopfung des Untergrunds**

Die Anlage in La Neuveville wurde auf eine Betriebszeit von mehr als 100 Jahren ausgelegt (basierend auf einer zugelassenen Verringerung des Porenvolumens von 5 %) [7]. Das so erforderliche Porenvolumen wird bei der In-situ-Anlage durch die Anordnung der Satellitenbrunnen rechnerisch festgelegt.

Die Berechnung basiert auf der homogenen Ausfällung von kristallinen Eisen(III)(hydr)oxiden (z. B. Goethit) in der ganzen Oxidationszone. In der vorliegenden Studie konnte nun experimentell nachgewiesen werden, dass eine homogene Ausfällung in der Oxidationszone vorliegt und bevorzugt kristalline Eisen(III)(hydr)oxide (Goethit) gebildet werden. Somit stimmen diese Ergebnisse mit den Voraussetzungen für die Dimensionierung überein. Mangan konnte nicht in oxidiert Form als Mangan(III,IV) oxid nachgewiesen werden. Allerdings konnte gezeigt werden, dass auch in diesem Fall eine recht homogene Ausfällung vorliegt. Die bedeutend kleinere Menge von ausgefälltem Mangan lässt aber in diesem Fall höhere Unsicherheiten zu.

Aufgrund der Versuchsergebnisse kann eine Abschätzung der Reduktion des Porenvolumens durch die Metallausfällung im Untergrund vorgenommen werden (*Tab. 5*). Die Porosität des Aquifers würde sich gemäss unseren Untersuchungen nach 100 Jahren von ursprünglich 20 % auf 19,5–18,7 % vermindern.

**5. Weiterentwicklung des In-situ-Verfahrens**

Da in vielen Fällen die hydrogeologischen und örtlichen Verhältnisse den Bau von mindestens zwei Filterbrunnen nicht zulassen, bietet eine Weiterentwicklung des Verfahrens die Möglichkeit, mit lediglich einem Brunnen und bei voller Nutzung des Grundwassers dieses Verfahren anzuwenden.

**6. Schlussfolgerungen**

Aus den Untersuchungen des Aquifermaterials im Abscheidungsbereich der Enteisungs- und Entmanganungsanlage in La Neuveville lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

- Der Eisen- und Mangangehalt in der Abscheidungszone wurde gegenüber dem Hintergrund etwa verdoppelt.
- Eisen und Mangan werden vorwiegend an Oberflächen abgeschieden.
- Eisen wurde hauptsächlich als Eisen(III)(hydr)oxid abgelagert mit einem hohen Anteil an Goethit (50–100 %). Dies konnte mit Röntgendiffraktometrie und Mössbauerspektroskopie bestätigt werden.
- Mangan liegt hauptsächlich in seiner nicht oxidierten Form als Mangan(II) vor. Es wird angenommen, dass es als Mangankarbonat ausgefällt wurde.
- Die Gefahr einer Verstopfung des Untergrunds durch die In-situ-Enteisung und -Entmanganung ist vernachlässigbar.

Die Menge der Ausscheidungen in der Filtrationszone, welche auf den betrieblichen Parametern der Wasserversorgung basiert (Dimension, Pumprate, Eisen- und Mangankonzentration), und die gemessenen Konzentrationen (chemische Extraktion) sind in der gleichen

Metallkonzentration (Eisen und Mangan) im Aquifer	
– Gewichtsanteil:	1,9–5,5 kg/m <sup>3</sup>
– Volumenanteil (Annahme Dichte der Eisenhydroxide (z. B. Goethit) von 4260 kg/m <sup>3</sup> ):	0,45–1,3 l/m <sup>3</sup>
Porenraum bei einer Porosität des Aquifers von 20 %	200 l/m <sup>3</sup>
Resultierende Reduktion des Porenraumes nach der bisherigen Betriebszeit von 10 Jahren	ca. 0,23–0,65 %
Extrapolierte Reduktion des Porenraumes nach einer Betriebszeit von 100 Jahren	2,3–6,5 %
Resultierende Porosität des Aquifers nach einer Betriebszeit von 100 Jahren	19,5–18,7 %

Tab. 5 Berechnung der Reduktion des Porenvolumens bedingt durch Eisen- und Manganabscheidungen im Untergrund

Grössenordnung. Die Dimensionierung einer Anlage kann also nach den bisherigen Regeln erfolgen.

Literaturverzeichnis

[1] Appelo, C. A. J., Drijver, B., Hekkenberg, R., Jonge, M. D. (1999): Modeling in situ iron removal from groundwater. *Ground Water* 37(6), 811–816.

[2] Europäische Union. 1998: Richtlinie 98/83/EG des Rates. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften. [http://europa.eu.int/eurlex/pri/en/oj/dat/1998/l\\_330/l\\_33019981205en00320054.pdf](http://europa.eu.int/eurlex/pri/en/oj/dat/1998/l_330/l_33019981205en00320054.pdf).

[3] FIV 2002: Verordnung über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln, Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern, 2002.

[4] Groth, P., Bühring, F., Dannöhl, R., Liessfeld, R., Olthoff, R., Rott, U. (1988): Unterirdische Enteisenung und Entmanganung – ein Statusbericht. *Das Gas- und Wasserfach* 129(5), 321–339.

[5] Hallberg, R. O., Martinell, R. (1976): Vyredox – In situ purification of groundwater. *Ground Water* 14(2), 88–93.

[6] Jechlinger, G., Kasper, W., Schöller, F., Seidelberger, F. (1985): The removal of iron and manganese in groundwaters through aeration of the underground. *Water Supply* 3, 19–25.

[7] Mengis, H. (1984): Vyredox – Eine wirtschaftliche Methode zur Enteisenung und Entmanganung von Grundwasser. *Gas-Wasser-Abwasser* 9, 595–598.

[8] Mettler, S., Abdelmoula, M., Hoehn, E., Schönenberger, R., Weidler, P., von Gunten, U. (2001): Characterization of iron and manganese precipitates from in situ ground water treatment plant. *Ground Water* 39, 921–930.

[9] Meyerhoff, R. (1995): Anwendungsmöglichkeiten der In-situ-Aufbereitung von eisen- und manganhaltigen Grundwässern. Aktuelle Entwicklungen in der Wasserversorgung aus Grund- und Oberflächenwässern, 149–162.

[10] Mouchet, P. (1992): From conventional to biological removal of iron and manganese in France. *American Water Works Association* 84(4), 158–167.

[11] Olthoff, R. (1986): Die Enteisenung und Entmanganung vom Grundwasser im Aquifer. doctoral thesis, Universität Hannover.

[12] Rey, J.-P., Schindler, B.-A. (1984): Essai de déferrisation d'eau de fond par la méthode Vyredox à La Neuveville (BE). *Gas-Wasser-Abwasser* 9, 599–603.

[13] Rott, U., Meyerhoff, R. (1993): Wasseraufbereitung im Untergrund. *Neue Deliwa Zeitschrift* 3, 102–105.

[14] Seyfried, C. F., Olthoff, R. (1985): Underground removal of iron and manganese. *Water Supply* 3, 117–142.

Keywords

Enteisenung · Entmanganung · Grundwasser · Trinkwasser · Vyredox

Adressen der Autoren

PD Dr. Urs von Gunten  
 Abteilungsleiter  
 Abteilung Wasserressourcen und Trinkwasser  
 EAWAG  
 Überlandstrasse 133, CH-8600 Dübendorf  
 Tel. +41 1 823 52 70  
 E-Mail: [vongunten@eawag.ch](mailto:vongunten@eawag.ch)

Suzanne Mettler  
 E-Mail: [suzanne.mettler@bluewin.ch](mailto:suzanne.mettler@bluewin.ch)

Eduard Hoehn  
 E-Mail: [hoehn@eawag.ch](mailto:hoehn@eawag.ch)

Hans Mengis  
 Gebr. Mengis AG  
 Schlossstrasse 3, CH-6005 Luzern  
 Tel. +41 41 310 24 32  
 E-Mail: [hans.mengis@mengis-gebr.ch](mailto:hans.mengis@mengis-gebr.ch)

Philipp Mengis  
 E-Mail: [philipp.mengis@mengis-gebr.ch](mailto:philipp.mengis@mengis-gebr.ch)

6300 Maschinen-, Bau-, Elektro- und Chemieingenieure

7350 HTL-Ingenieure

4200 dipl. Meister aus dem Sanitärfach

lesengwa, die schweizerische Fachzeitschrift für Gas-, Wasser-, Abwasser-, Energie- und Verfahrenstechnik.

Mit einer Werbung igwa positionieren Sie sich als aktives Unternehmen in dieser wirtschaftskräftigen Branche.

Wir beraten Sie gerne!  
 KUHN ANNONCEN AG  
 Postfach 386  
 8052 Zürich  
 Tel. 01/306 47 10, Fax 01/306 47 11