

## **Entfernung des Braunsteins - Manganablagerungen (MnO<sub>2</sub>)**

**Mangandioxid (Mangan(IV)-oxid)** kommt in Trinkwasserleitungen sehr oft vor und ist ein Oxid des Mangans mit der Summenformel MnO<sub>2</sub>. Mangan liegt hier in der Oxidationsstufe +4 vor. Aufgrund seines Aussehens (dunkelbraun-schwarz, glänzt seidig, körnig bis erdig) wird es auch Magnesia nigra oder etwas unpräzise als Braunstein bezeichnet. Braunsteine sind jedoch eine Gruppe von Mangan-Mineralien, deren Hauptbestandteil Mangandioxid ist.<sup>[1]</sup>

Braunstein bildet sich, wenn das Leitungswasser sehr manganhaltig ist oder war. Nach der neuesten Trinkwasserverordnung ist Mangan toxisch und nur noch mit einem Grenzwert von 0,005 mg /Liter Wasser erlaubt. **Das bedeutet in der Praxis, dass jede Manganhaltige Leitung sofort saniert oder ausgetauscht werden muss, um eine Grenzwertüberschreitung zu vermeiden**

Mangan-Inkrustierungen entstehen durch eine chemische Reaktion an der Oberfläche des Rohres. Durch elektrochemische und Sauerstoff-Reaktionen werden dann die bekanntesten Ablagerungen (MnO<sub>2</sub> – Braunstein) an der Oberfläche des Rohres gebildet. Die chemischen Reaktionen können wieder nur durch chemische Behandlungen abgespalten werden.<sup>[3]</sup> Zur Entfernung empfiehlt sich eine Mischung aus zwei niedrig konzentrierten Reinigungsmitteln.<sup>[2]</sup>

### **Stand der Technik**

Entmanganung:

Manganhaltige Grundwässer haben eine unappetitliche braune Farbe, hinterlassen auf sanitären Installationen nur schwierig entfernbare braune Ablagerungen. Mangan liegt meist im Grundwasser in der 2-wertigen löslichen Form vor. Bei der Aufbereitung muss sie zu 4-wertigem Mangan oxidiert werden, um als Braunstein (Mangandioxid) über Filter abfiltriert werden zu können. Um diese Reaktionen ablaufen lassen zu können, müssen optimale pH-Werte und ausreichende Oxidationsmittel zur Verfügung stehen.

Ein häufig genutztes Verfahren zur Entmanganung (gerade bei Kleinanlagen) ist die Nutzung der Oxidationskraft des Kaliumpermanganats. Kaliumpermanganat ist ein 7-wertiges Mangan und oxidiert 2-wertiges Mangan zu dem jeweiligen unlöslichen Molekül, wobei Kaliumpermanganat selbst zu Braunstein reduziert wird. Zu beachten ist jedoch der notwendige pH-Wert, bei dem diese Reaktionen ablaufen können. Für Mangan gilt ein pH-Wert > 7,4. Bei der Entmanganung spielt der Einfluß der in natürlichen Wässern vorkommenden Mikroorganismen eine wesentliche Rolle<sup>[7]</sup>. Die

Mikroorganismen besitzen die Eigenschaft die freiwerdende Energie zwischen dem 2-wertigen und dem 4-wertigen Mangan für den eigenen Stoffwechsel zu nutzen und beschleunigen so den Oxidationsprozeß des Mangans.

Damit auch die biologischen Prozesse anlaufen können, ist oft mit einer Einfahrzeit von bis zu 6 Wochen für eine funktionierende Entmanganungsanlage zu rechnen. Im Kleinanlagenbereich werden üblicherweise 2 Varianten zur Entmanganung eingesetzt. Bei Mangangehalten unter 0,1 mg/l reicht meistens ein Filterbehälter mit katalytischem Filtermaterial aus. Das Filtermaterial besitzt eine oxidative und alkalisierende Wirkung und muss mit Kaliumpermanganat regelmäßig "regeneriert" werden. Sind Mangangehalte höher, wird eine getrennte "Filtration" des Eisens und Mangans in 2 Filterbehältern durchgeführt. Bei dieser Fahrweise ist auch eine kontinuierliche Zugabe von Oxidationsmitteln (z.B. Kaliumpermanganat) notwendig. <sup>[4,5,6]</sup>



**Abbildung:** Entmanganung Anlage

### Mineralische Ablagerungen in wasserführenden Systemen

Die Löslichkeit der meisten Stoffe in Wasser ist begrenzt. Man unterscheidet leicht- und schwerlösliche Stoffe. Die Löslichkeit schwerlöslicher Salze ist durch das sogenannte Löslichkeitsprodukt bestimmt, das als Produkt der Kationen- und Anionaktivitäten eines dissoziierten Salzes in gesättigter Lösung (über einem Bodenkörper) definiert ist.

Das Löslichkeitsprodukt ist temperaturabhängig. Wird das Löslichkeitsprodukt überschritten, besteht die Tendenz zur Bildung von Ablagerungen. Löslichkeitsprodukte können überschritten werden durch

- Eindickung (Verdunstung)
- Temperaturänderung
- Chemische Reaktionen

Die wichtigsten mineralischen Ablagerungen in wasserführenden Systemen sowie deren Ursache zeigt die folgende Zusammenstellung:

Calciumcarbonat	$\text{CaCO}_3$	Entweichen von Kohlensäure, Eindickung
Rost, Eisenoxid	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-aq}$	Fe(II)/Fe(III)-Oxidation, Werkstoffkorrosion
Braunstein, Mangandioxid	$\text{MnO}_2$	Mn(II)/Mn(IV)-Oxidation

Die Bildung einer festen Phase aus einer übersättigten Lösung bedeutet einen Kristallisationsvorgang. Dabei ist es für die weiteren Betrachtungen unerheblich, ob kristallografisch wohl geordnete Teilchen oder eher amorphe Teilchen (wie bei Eisenoxiden oder Braunstein) entstehen.

Es gibt Threshold-Inhibitoren, die besonders geeignet sind, die bestimmte schwerlösliche Mineralsalze zu lösen. <sup>[8]</sup>

### **Aqua Protect SYSTEM**

Im Aqua-Protect-System wird seit ca. 20 Jahren Mangan aus den Leitungen durch eine Kombination von chemischer und mechanischer Reinigung entfernt:

Chemische Reinigung: z.B. mit niedrig konzentrierter Salzsäure, alternativ hoch-konzentrierte Zitronensäure, Eisen(III)-Additiv u.a.m.

Mechanische Reinigung: Hochdruckreinigung mittels Wasserstrahl und Strahlmittel. Bei den Strahlmitteln stehen verschiedene Korngrößen und auch Härten (Mohs) am Markt zur Verfügung.

Stand der Technik: Die vorgenannten Reinigungsmethoden entsprechen dem Stand der Technik und werden schon seit ca. 20 Jahren so angewendet

Ergebnisse:



Mangan -  
schwarz

**Abbildung 1:** Mangan Ablagerung



**Abbildung 2:** vor der chemischen Reinigung

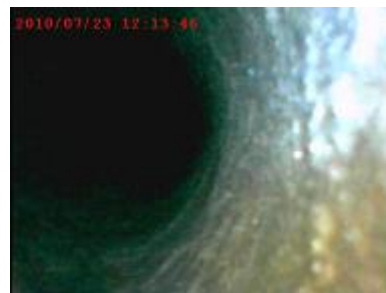


**Abbildung 3:** nach der chemischen Reinigung



Mangan  
(Braunstein)

**Abbildung 4:** vor der chemisch-  
mechanischen Reinigung



**Abbildung 5:** nach der chemisch-  
mechanischen Reinigung

Eine Kombination aus chemisch-mechanischer Reinigung entfernt technisch sicher alle Mangan-Ablagerungen und bereitet so die Rohroberfläche Norm-gerecht (EN DIN ISO 12944) zum Korrosionsschutz vor (sh. Abbildung 5).

### Fazit:

Mangan ist eine normale Art der Inkrustierung in Rohrleitungen und kann mit einfachem Aufwand chemisch oder mechanisch oder in einer Kombination von beidem sicher entfernt werden.

### Literatur:

- 
- [1] Arnold F. Holleman, Nils Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin 2007
  - [2] Hygenia – Institut für professionales Hygienemanagement – Bad Wiessee
  - [3] Eberhard Preisler: Moderne Verfahren der Großchemie: Braunstein. Chemie in unserer Zeit 14(5), S. 137-148 (1980), Wiley-VCH Verlag GmbH, ISSN 0009-2851
  - [4] DIN 1988, Kommentare zu DIN 1988, Teile 1 bis 8, 1989, Beuth Verlag GmbH
  - [5] Quelle: Dr. med. E. Schneider: "Nutze die Heilkraft unserer Natur", Deutscher Verein für Gesundheitspflege e.V.
  - [6] Weiterführende Literatur auf Anfrage
  - [7] P. Groth, Langelsheim und C. Czekalla, Hamburg, anlässlich Informationsveranstaltung DVGW Enteisung und Entmanganung
  - [8] ASC Wassertechnik, Wasserbuch