

**VERWIJDERING VAN MANGAAN
UIT GRONDWATER**

BIBLIOTHEEK
DER
TECHNISCHE HOGESCHOOL
DELFT

1948 6448

VERWIJDERING VAN MANGAAN UIT GRONDWATER

PROEFSCHRIFT

ter verkrijging van de graad van doctor in de technische wetenschappen

aan de Technische Hogeschool Delft,
op gezag van de rector magnificus Ir. H. R. van Nauta Lemke
hoogleraar in de afdeling der electrotechniek,

voor een commissie uit de senaat te verdedigen
op woensdag 3 februari 1971 te 14.00 uur.
door

ANTONIE GRAVELAND
scheikundig ingenieur
geboren te Ouderkerk a/d IJssel



1948 6448

DELFTSCHE UITGEVERS MAATSCHAPPIJ N.V. DELFT 1971

Dit proefschrift is goedgekeurd door de promotor
PROF. DR. IR. P. M. HEERTJES.

Aan mijn ouders
Aan Ada
Aan Hanna, Kees en Jacomine

Hierbij betuig ik aan allen, die op enigerlei wijze aan het tot stand komen van dit proefschrift hebben meegewerkt, mijn oprechte dank.

In het bijzonder dank ik Ir. G. Wijnstra, directeur van het Keuringsinstituut van Waterleidingartikelen KIWA N.V. te Rijswijk (Z.H.), voor de geboden mogelijkheid dit proefschrift te bewerken.

Verder gaat mijn dank uit naar alle studenten, die aan het onderzoek hebben deelgenomen en wel speciaal naar de heren:

Ir. A. N. van Breemen
Ir. P. C. Stamperius
Ir. J. de Boer
Ir. H. A. C. Groeneveld
Ir. P. G. J. M. Appel
Ir. U. H. C. Bijvoet
Ir. R. J. den Boer
Ir. J. Blok,

naar mejuffrouw Th. E. van Bruggen, mevrouw W. van der Heijden-Lander en de heren J. J. B. van Holst, W. J. Jongeleen en J. H. Kamps voor het gereedmaken van het manuscript

en tenslotte niet in het minst naar de verschillende diensten van de afdeling Chemische Technologie en het Interuniversitair Reactor Instituut te Delft voor de geboden hulp en verleende gastvrijheid.

INHOUDSOPGAVE

	Kort overzicht van het onderzoek	9
I	INLEIDING	
I. 1.	Mangaan in drink- en gebruikswater	11
I. 2.	Methoden van ontmanganen	13
I. 2. 1.	Mangaan(II)-oxydatie m.b.v. sterke oxydatie- middelen	13
I. 2. 2.	Ontmanganing bij "hoge" pH-waarden	15
I. 2. 3.	Mangaan(II)-oxydatie m.b.v. een katalysator	15
I. 2. 4.	Ontmanganing door middel van ionenuitwisseling respectievelijk adsorptie gevolgd door oxydatie	16
I. 3.	Doel van het onderzoek	17
II	INLEIDENDE BESCHOUWINGEN	
II. 1.	Inleiding	19
II. 2.	Thermodynamische gegevens - Stabiliteitsdiagrammen	22
II. 3.	Niet-evenwichtstoestanden - Katalyse	26
II. 4.	Verklaring van het katalytisch gedrag der mangaan- oxydes	28
II. 5.	Karakterisering van de mangaanoxydes	31
II. 5. 1.	Oxydatiegraad	33
II. 5. 2.	Röntgendiffractie	37
II. 5. 3.	Infra-roodspectroscopie	38
II. 5. 4.	Magnetische eigenschappen	42
II. 5. 4. 1.	Susceptibiliteitsmetingen	42
II. 5. 4. 2.	Metingen van antiferromagnetische overgangen	43
II. 5. 4. 3.	Metingen m.b.v. electronenspinresonantie	44
II. 5. 5.	ζ -potentialen	47
II. 6.	Hoogspanningselectroforese	49
II. 7.	Mangaan(II)-adsorptie op mangaanoxydes	51
II. 8.	Vergiftiging van de katalysator	59
II. 9.	Conclusies voor de praktijk	61
III	DE INITIATIE VAN DE ONTMANGANING OP ZAND	
III. 1.	Inleiding	63
III. 2.	Initiatiemethoden	63
III. 3.	Zandeigenschappen	65
III. 4.	Initiatie-experimenten	70
III. 5.	Conclusies voor de praktijk	73

IV	REACTIEKINETIEK	
IV. 1.	Inleiding	75
IV. 2.	Enige beschouwingen	75
IV. 3.	Uitvoering der experimenten	77
IV. 4.	Afhankelijkheid van de mangaan(II)-concentratie	79
IV. 4. 1.	Doorstroom-experimenten	80
IV. 4. 2.	Recirculatie-experimenten	84
IV. 4. 3.	Afhankelijkheid van de bedlengte	91
IV. 5.	Afhankelijkheid van de zuurstofconcentratie	92
IV. 6.	Afhankelijkheid van de zuurgraad en de hoeveelheid toegevoegd bicarbonaat	95
IV. 7.	Afhankelijkheid van de katalysator	100
IV. 8.	Afhankelijkheid van de temperatuur	101
IV. 9.	Invloed van de aanwezigheid van andere ionen	104
IV. 10.	Conclusies	106
V	STOFTRANSPORT	
V. 1.	Inleiding	109
V. 2.	Enige beschouwingen	109
V. 3.	Afhankelijkheid van de stroomsnelheid	114
V. 4.	Diffusie- en stoftransportcoëfficiënten	117
V. 5.	Mangaan(II)-adsorptie tijdens stationaire ontmanging - Stoftransport van Mn^{2+}	120
V. 6.	Stoftransport van OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- en H_2CO_3 of CO_2	127
V. 7.	Afhankelijkheid van de grootte der zandkorrels	130
V. 8.	Invloed van de temperatuur	135
V. 9.	Conclusies	137
VI	REACTIEMECHANISME EN SLOTBESCHOUWINGEN	141
	APPENDICES	
A. 1.	Bepaling van de oxydatiegraad van mangaanoxydes	145
A. 2. 1.	Bepaling van mangaan(II)-concentraties m.b.v. Atoomabsorptie-spectrofotometrie	145
A. 2. 2.	Colorimetrische bepaling van mangaan(II)	146
A. 2. 3.	Radiologische bepaling van mangaan(II)	147
A. 3	Resultaten van röntgendiffractie	148
A. 4.	Resultaten van infraroodmetingen	149
A. 5.	Bepaling van ζ -potentialen m.b.v. stromingspotentialen	150
A. 6.	Bereiding van dubbel-gedestilleerd water	153
	LITERATUUR	155
	SAMENVATTING	161
	SUMMARY	165
	STELLINGEN	167

KORT OVERZICHT VAN HET ONDERZOEK

Vande verschillende in de praktijk toegepaste methoden ter verwijdering van mangaan uit grondwater is de meest interessante en economische gekozen als onderwerp van het onderzoek, dat in dit proefschrift wordt beschreven. Hierbij wordt het grondwater opgepompt en belucht. De op deze wijze in het water gebrachte zuurstof wordt als goedkoop oxydatiemiddel gebruikt in zwak basisch milieu om het tweewaardig mangaan zo snel mogelijk te oxyderen. Het aldus gevormde vaste mangaanoxyde wordt op zand als goedkoop filtermateriaal afgescheiden.

Dit oxyde kan een zodanige katalytische activiteit vertonen voor de mangaan(II)-oxydatie, dat de oxydatiesnelheid aanzienlijke waarden bereikt, terwijl de oxydatie in de homogene waterfase in zwak basisch milieu met zuurstof als oxydatiemiddel oneindig langzaam verloopt. We hebben derhalve hier met een autokatalytisch proces te maken, dat met een kettingreactie-mechanisme is te beschrijven. Het zand treedt op als drager van de katalysator. Op het zand wordt een kristalrooster opgebouwd. De korrels groeien hierdoor in omvang. De moeilijkheid is vaak de eerste laag katalytisch actief mangaanoxyde op het zandoppervlak te laten hechten. Dit kan men de initiatie noemen.

Daarna volgt de propagatie. De snelheid hiervan is van groot belang voor de dimensionering van de praktijkfilters. Deze blijkt van een tental variablen afhankelijk te zijn, waarvan sommige de oxydatie-reactiesnelheid en andere de hydrodynamische omstandigheden in het bed bepalen.

De terminatie van het autokatalytische proces door de vorming van weinig of niet-katalytisch actieve verbindingen op het katalysatoroppervlak dient te worden voorkomen.

Hoofdstuk I

INLEIDING

I.1. Mangaan in drink- en gebruikswater

Tengevolge van de bevolkingstoename, het toenemend verbruik van water - d.w.z. drink- en gebruikswater - per hoofd van de bevolking, de steeds hogere eisen aan de kwaliteit van het gebruikswater gesteld en het relatief steeds minder ter beschikking zijn van bronnen met redelijk zuiver water, waaruit met eenvoudige middelen goed leidingwater kan worden gemaakt, wordt het in ons toch waterrijke land steeds moeilijker aan de behoefte te voldoen. Dit is mogelijk door het beschikbare grond-, oppervlakte-, brak- of zeewater te zuiveren met methoden, die een steeds gedifferentiërder kennis van zaken vragen. Terwijl de waterwinning uit brak- en zeewater in onderzoek is en hier en daar reeds wordt toegepast, wordt verreweg de grootste hoeveelheid water voor huishoudelijk en industrieel gebruik uit grond- en oppervlaktewater gewonnen, waarvan het eerste, weliswaar in afnemende mate, nog de grootste bijdrage levert [1, 2].

De meest storende componenten in het grondwater zijn ijzer(II), mangaan(II) en ammoniak.

Het metaal mangaan, waarvan de verwijdering uit grondwater doel is van het onderzoek, beschreven in dit proefschrift, is het eerst door Scheele als element onderkend en door zijn leerling Gahn in 1774 geïsoleerd, terwijl Klaproth het in 1808 de naam mangaan gaf [3].

Eerst in 1894 heeft Proskauer de aandacht gevestigd op de aanwezigheid van mangaan in grondwater [4].

De werkelijke betekenis van dit element in het water werd pas goed ingezien na de "mangaanramp" in Breslau in het jaar 1906 [3].

Zeer grote mangaanconcentraties tot 30 mg/l werden gemeten, toen een nieuw waterleidingbedrijf in gebruik werd genomen. Het water was zwart gekleurd, evenals alles, wat er mee in aanraking werd gebracht.

In Nederland zijn geen grotere mangaanconcentraties dan 2,0 mg/l gemeten, terwijl 0,5 tot 1,0 mg/l veel voorkomende concentraties zijn.

Mangaan komt evenals ijzer wijd verbreid in de aardkorst voor met een gewichtshoeveelheid van 0,085%. Het is na ijzer het tweede zware metaal en staat in de reeks van voorkomen der chemische elementen op de elfde plaats [5].

In basische diepgesteenten, zoals graniet, komt mangaan tot 0,04 en in bazalt zelfs tot 0,15 of 0,18 gewichtsprocent voor.

Bij het verwerken van deze silicaatgesteenten worden mangaanverbin-

dingen door koolzuur in reducerend en zuurstofvrij milieu opgelost en komt mangaan als twee-waardig ion in het grondwater terecht. In de plantenwereld is mangaan een onontbeerlijk sporenelement. In de meeste bomen en planten komt mangaan in het hout, bladeren en naalden voor tot hoeveelheden van 5,86 gram per kilogram droge stof, zoals in de ramanasbladeren.

Bij de afbraak van deze plantaardige stoffen kan het mangaan weer in oplossing gaan.

In het hypolimnion van vijvers, meren en stuwmeren als ook in de alluviale oeverneerslagen, die rijk zijn aan organische stoffen, kan mangaan in water worden opgelost.

Als deze waters worden opgepompt naar het aardoppervlak met de zuurstofrijke atmosfeer, zullen er tengevolge van oxydatie mangaanoxydes ontstaan, die zeer ongewenst zijn.

In de transportleidingen zetten deze oxydes zich af, waardoor het doorstroombaar oppervlak van deze leidingen afneemt. Hogere pompenergiekosten zijn het gevolg. Regel- en controle-apparatuur raken buiten gebruik.

Verder kunnen de mangaanoxydes ongewenste bruin- of zwartkleuringen veroorzaken in de textielververijen, wasserijen, blekerijen, papierfabrieken en fotografische industrieën.

Ook kunnen de producten van voedingsmiddelenbedrijven, zoals zuivel-, conserven-, en likeurfabrieken en brouwerijen tengevolge van mangaanoxydes in kwaliteit ten nadele veranderen.

Mangaan is in de gebruikelijk voorkomende concentraties op geen enkele manier schadelijk voor de menselijke gezondheid. Pas bij hoge mangaangehaltes en uitsluitend bij gevoelige personen, voornamelijk kinderen, wordt het uithoudingsvermogen ongunstig beïnvloed.

Het zal uit het voorgaande duidelijk zijn, dat het mangaan in het waterleidingbedrijf zoveel mogelijk behoort te worden verwijderd.

Ter zake van het bepaalde in artikel 4, lid 2, van de waterleidingwet heeft de Vereniging van Exploitanten van Waterleidingbedrijven in Nederland (V.E.W.I.N.) in haar "Aanbevelingen" in overeenstemming met de U.S. Public Health Service's Drinking Water Standards van 1962 gesteld, dat "het mangaangehalte kleiner behoort te zijn dan 0,05 mg/l en bij voorkeur zo laag, dat het mangaan niet meer kan worden aangetoond".

Hoewel in de literatuur regelmatig artikelen verschijnen, die meestal niet veel meer zijn dan beschrijvingen van bedrijfservaringen, is in het algemeen weinig onderzoek naar het wezen van de verwijdering van mangaan(II) uit of van de zogenaamde ontmanging van grondwater verricht. Een uitzondering vormen de artikelen van Tillmans, die na de mangaanramp van Breslau in 1906 intensief onderzoek heeft verricht en van wiens hand na 1914 verschillende publicaties zijn verschenen.

I.2. Methoden van ontmanganen

Hoewel mangaanconsumerende bacteriën in filterbedden en transportleidingen vaak worden aangetoond, is hun bijdrage tot de werkelijke ontmanganing nog onzeker en wordt over de beheersing van hun cultuur in het geheel gezwegen [3, 6, 7].

In die gevallen waar in de praktijk de ontmanganing niet spontaan op gang komt, zijn alle aangewende methoden dan ook fysisch-chemisch gericht. De meeste methoden ter verwijdering van het twee-waardig mangaan uit grondwater zijn gebaseerd op de vorming van de onoplosbare mangaanoxydes, die met behulp van een filterbed uit het water dienen te worden afgefilterd.

Om dergelijke oxydes te verkrijgen zijn oxydatiereacties nodig. Evenals bij vele andere oxydatiereacties zijn de redoxpotentiaal en de pH van het water-systeem de belangrijkste variabelen. In sommige gevallen worden sterke oxydatiemiddelen gedoseerd, waarbij de pH van minder belang is (I. 2. 1).

In andere gevallen zoekt men het vooral in relatief hoge pH-waarden (I. 2. 2.) door kalk(melk)dosering. Als veel carbonaat in het water aanwezig is, is het mogelijk dat in plaats van het mangaanoxyde naast CaCO_3 het MnCO_3 neerslaat.

In weer andere gevallen wordt een compromis gezocht tussen beide bovengenoemde methoden. Hier wordt gewerkt met een relatief zwak oxydatiemiddel, zoals zuurstof, door aëratie in het opgepompte grondwater gebracht, en een zwak basisch milieu (I. 2. 3.).

Omdat dan de redoxpotentiaal en de pH niet hoog genoeg zijn voor een voldoende snelle oxydatiereactie, moet men gebruik maken van stoffen, die meer of minder katalytische invloed uitoefenen op de oxydatiereactiesnelheid.

Van al deze groepsgewijze aangeduide methoden zijn verschillende combinaties mogelijk.

Tenslotte kan het opgeloste mangaan(II) ook worden verwijderd met behulp van ionenuitwisselaars (I. 2. 4.).

I.2.1. Mangaan(II)-oxydatie met behulp van sterke oxydatiemiddelen

Kaliumpermanganaat is een veelvuldig toegepast sterk oxydans, dat het mangaan van twee-waardig in vier-waardig omzet. De dosering kan continu en discontinu plaatsvinden. Omdat permanganaat kostbaar is, wordt regelmatig de discontinue dosering toegepast. Dit is mogelijk, doordat het bruinsteen een grote adsorptiecapaciteit voor twee-waardige Mn^{2+} -ionen bezit. Wanneer men met het permanganaat ook een oxydatie van reuk- en smaakverwekkende stoffen nastreeft, is continue dosering gewenst [8, 9].

Ook Mn^{2+} , dat in organische stoffen complex is gebonden, kan door permanganaat worden geoxydeerd. Hier laten vele andere methoden verstek gaan of leveren slechts een onbevredigend resultaat.

De oxydatiesnelheid ligt bij het gebruik van permanganaat hoog [10].

Per mg mangaan is 1,0 tot 1,2 mg permanganaat nodig.

Door beluchting en chlorering kan het permanganaatverbruik worden verlaagd [11].

Omdat het MnO_2 -sol ook na langere tijd moeilijk affiltreerbaar kan zijn, wordt soms diatomeënaarde als filtratiehulpmiddel gebruikt [12, 13, 14].

Terwijl bij het gebruik van permanganaat de hoogte van de zuurgraad van minder belang is, is het gewenst dat bij chloordosering de pH een waarde van 8 of hoger heeft om een voldoende grote oxydatiesnelheid te krijgen. Volgens Mathews [15, 16] moet de Cl_2 -dosering zodanig zijn, dat na de oxydatie tenminste 0,5 mg/l werkzaam chloor kan worden aangetoond. Als chloor wordt gebruikt, is geen ingewerkt filter nodig mits de filtratiesnelheid niet te groot is ($< 5,6$ m/uur).

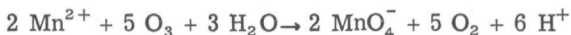
Chloordioxyde is een sterker oxydiemiddel dan chloor. Het wordt vooral samen met het belangrijk goedkoper chloor toegepast voor ontmanganing, omdat chloor in veel gevallen ter oxydatie van andere in water aanwezige "chloorconsumerende" stoffen wordt gebruikt.

Chloordioxyde wordt alleen bij het optreden van relatief lage mangaanconcentraties ingezet.

Ook hier is de oxydatiesnelheid afhankelijk van de pH. In het algemeen moet de pH hoger dan 7,0 zijn.

Reeds in 1914 wees Tillmans [15] en in 1920 Hooijer [17] er op, dat tweewaardig mangaan in water door ozon met voldoende snelheid tot bruinsteen kan worden geoxydeerd.

Als ozon in overmaat aanwezig is, kan dit het tweewaardig mangaan tot zevenwaardig oxyderen - zichtbaar aan de rose kleur van het water - volgens:



Als de ozonconcentratie daartoe niet reikt, wordt MnO_2 gevormd:



Bij filtratie over een filter met actieve kool, aansluitend op de oxydatie tot permanganaat, wordt dit onder oxydatie van de actieve kool tot kooldioxyde [18, 19, 20, 21] tot MnO_2 gereduceerd en als zodanig afgescheiden volgens de bruto-reactievergelijking:



Bij deze in Düsseldorf toegepaste methode blijken de aldus op de actieve kool gevormde mangaanoxydes of -hydroxydes katalytisch actief te zijn, zodat ozon bij het vervolg van de ontmanganing overbodig is. De door beluchting in het water gebrachte zuurstof is daarna als oxydatiemiddel voldoende om het mangaan voor 95 tot 100% te verwijderen. Een geringe na-ozonisatie kan in sommige gevallen wenselijk zijn. Het ozon wordt dus vooral gebruikt om de ontmanganing te initiëren. Daarom zal deze methode in I. 2. 3. uitgebreider aan de orde komen.

I. 2. 2. Ontmanganing bij "hoge" pH-waarden

Door toevoeging van soda of kalk kan de pH tot waarden van 10,0 à 10,5 worden opgevoerd, waardoor de oxydatie van tweewaardig mangaan door luchtzuurstof snel kan verlopen [22].

Als de pH niet meer dan tot 9,5 wordt verhoogd, wordt een sterker oxydatiemiddel zoals chloor, chloordioxyde of kaliumpermanganaat toegevoegd [23]. Door de hogere pH wordt de CO_3^{2-} -concentratie groter, zodat het oplosbaarheidsproduct van CaCO_3 en MnCO_3 kan worden overschreden. Hierdoor treedt ontharding op.

De neerslagen van CaCO_3 en MnCO_3 kunnen zowel mangaan(II)-ionen als ook de schutcolloïden van mangaanhumuszuurcomplexen en andere troebelingverwekkende stoffen insluiten.

Na de filtratie wordt de pH weer tot 7,8 à 8,0 teruggebracht met koolzuur of zwavelzuur. Deze methode wordt toegepast in het Wasserwerk Tolkewitz in Dresden [22] en in het Gemeente Waterleidingbedrijf van Eindhoven.

I. 2. 3. Mangaan(II)-oxydatie met behulp van een katalysator

Om de oxydatie van mangaan(II) voldoende snel te laten verlopen wanneer zuurstof als oxydatiemiddel wordt gebruikt in het pH-gebied van 7,0 tot 8,5 is een goede katalysator noodzakelijk.

Het oxyde, dat onder de genoemde oxydatie-omstandigheden ontstaat, is zelf katalytisch actief. We hebben derhalve hier met een autokatalytische oxydatiereactie te maken.

Om de eerste laag van dit oxyde op het filtermateriaal te laten vormen, worden in principe twee methoden gevolgd.

In de eerste plaats zijn in sommige landen materialen aanwezig, die zelf een natuurlijke katalytische activiteit bezitten om de eerste oxydatie van mangaan(II) op het oppervlak te bevorderen. Hierdoor kan een oxydelaagje worden gevormd, dat een aanzienlijk grotere katalytische activiteit vertoont dan het oorspronkelijke materiaal. Voor deze weliswaar gering katalytisch actieve materialen worden gebruikt de Dolomietische ertsen magno en akdolie [6, 24].

Verder zijn bekend de mangaanhoudende zanden in de omgeving van Dresden [25] en in Amerika het "greensand" [11, 26, 27, 28].

Enkele auteurs [29, 30] nemen aan, dat metallisch koper en koper(II)-ionen de snelheid van de mangaan(II)-oxydatie door chloor of zuurstof katalytisch wezenlijk beïnvloeden.

In de tweede plaats wordt op kunstmatige wijze op aanvankelijk katalytisch inert materiaal, zoals zand of actieve kool een laagje van het katalytisch actieve oxyde gebracht.

In de praktijkbedden ziet men vrijwel altijd eerst de ontijzering op gang komen en pas daarna of misschien wel tengevolge daarvan de ontmanging.

Het is goed denkbaar, dat de afgefilterde ijzer(III)(hydr)oxydes enige katalytische invloed uitoefenen op de mangaan(II)-oxydatie.

De mangaanoxydevorming op actieve kool onder invloed van ozon is reeds in I. 2. 2. besproken.

I. 2. 4. Ontmanging door middel van ionenuitwisseling respectievelijk adsorptie gevolgd door oxydatie

Een goed ontmanganende werking wordt ook verkregen door filtratie over het zgn. mangaanpermutiet.

Permutiet kan worden gemaakt door samensmelten van aluminiumoxyde, soda en kwarts. Zij bestaat uit silicium, aluminium, natrium en zuurstof. Evenals de natuurlijk voorkomende zeolieten bezit zij ionenuitwisselende eigenschappen. Bij het uitwisselingsproces wordt natrium tegen andere kationen zoals Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Fe^{2+} - en Mn^{2+} -ionen uitgewisseld [15, 31].

Om dit permutiet speciaal voor ontmanganingsdoeleinden geschikt te maken, wordt zij in mangaandioxydepermutiet omgezet door haar met een verdunde kaliumpermanganaatoplossing te behandelen.

Hierdoor vormt zich op het materiaal een fijn zwart neerslag. Hierop kan zich door adsorptie veel tweewaardig mangaan (1,5 gr Mn^{2+} /1 permutiet) afzetten [23]. Na enige tijd neemt de mangaan-afvangst af, omdat het geadsorbeerde mangaan(II) niet wordt geoxydeerd [15].

Ter regenerering wordt het permutiet met mangaan(II) gewassen met een verdunde kaliumpermanganaatoplossing [6].

In plaats van met KMnO_4 kan ook worden geregeneerd met luchtzuurstof als oxydatiemiddel in alkalisch milieu.

Door anderen [32] wordt het oxydatiemiddel ter regenerering continu toegevoegd. Een laag anthraciet op het mangaanpermutiet kan de filterlooptijd verlengen, omdat dan de druk over het bed minder snel toeneemt [8].

I. 3. Doel van het onderzoek

Van de drie gebruikelijke deelprocessen bij de zuivering van grondwater, te weten de ontijzering, nitrificatie en ontmanganing is het nodig elk afzonderlijk te doorgronden om ook hun onderlinge beïnvloedingen te kunnen begrijpen.

Het laatste proces, n.l. de ontmanganing, is het minst bekend en levert in de praktijk der grondwaterzuivering de meeste problemen op. In tegenstelling tot de ijzer(II)-verloopt de mangaan(II)-oxydatie in zwak basisch milieu tot $\text{pH} = 8,6$ in het geheel niet of oneindig langzaam in de homogene waterfase. Dit verschil in oxydatiesnelheid is de basis voor het verschil in gedrag van ijzer en mangaan bij hun verwijdering in de vorm van hun oxydes uit grondwater.

In de praktijk wordt soms gewerkt bij hoge pH-waarden (9 à 10) en bij hoge redoxpotentialen door kostbare chemicaliën te doseren (I. 2). Het doel van het onderzoek, beschreven in dit proefschrift, is echter om de meest interessante en meest economische methode van ontmanganen te bestuderen, n.l. die, waarbij in zwak basisch milieu met zuurstof als oxydatiemiddel wordt gewerkt onder invloed van een katalysator, die op zandkorrels als drager bij de ontmanganing zelf wordt gevormd. De oxydatie van mangaan(II) is derhalve als een heterogene vast-vloeistof autokatalytische reactie te beschrijven, waarbij de mangaanoxydes als katalysator optreden (Hoofdstuk II). Elke autokatalytische reactie is als een kettingreactie te beschouwen, waarbij men kan onderscheiden: de initiatie, de propagatie en de terminatie. De initiatie zal in Hoofdstuk III worden besproken. Omdat de mangaan(II)-oxydatie heterogeen verloopt, zullen bij de propagatie zowel de reactiekinetiek (Hoofdstuk IV) als het stoftransport van reactanten en reactieproducten (Hoofdstuk V) van invloed kunnen zijn.

Hoe de ontmanganing onder genoemde omstandigheden kan termineren zal vooral ter sprake komen als de katalysatoreigenschappen in Hoofdstuk II worden besproken. Tenslotte zullen in Hoofdstuk VI de eindconclusies worden getrokken, op grond waarvan een aannemelijk reactiemechanisme wordt voorgesteld.

Hoofdstuk II

INLEIDENDE BESCHOUWINGEN

II.1. Inleiding

Door verschillende onderzoekers, zoals Tillmans, Hem, Morgan en Stumm, is gewerkt aan de oxydatiesnelheid van tweewaardig mangaan bij pH-waarden van 9 à 10 met door beluchting in het water gebrachte zuurstof als oxydatiemiddel. Hier treedt oxydatie op in de homogene waterfase en worden mangaanoxydes gevormd, die op hun beurt naast de homogene oxydatie ook een heterogene autokatalytische oxydatie bewerkstelligen. Men ziet dan ook als functie van de tijd een versnelling van de oxydatie optreden. Het katalysatoroppervlak verandert hierbij op een manier, die niet kwantitatief is te volgen.

Het pH-gebied, waarin homogene en heterogene oxydatie naast elkaar verlopen, blijft bij het onderhavige onderzoek buiten beschouwing, omdat deze pH-waarden in de praktijk-grondwaters niet voorkomen. Alleen het pH-traject van 7,0 tot 8,6 waarin uitsluitend de heterogene oxydatie optreedt en de homogene oxydatie wordt onderdrukt, zal nader in beschouwing worden genomen. Het katalysatoroppervlak mag hier bij goede benadering gelijk worden verondersteld aan het oppervlak van het zand, waarop het mangaanoxyde zich bevindt. Dit oppervlak blijft daardoor bij niet al te dikke lagen mangaanoxyde constant. In Fig. II. 1 zijn bij verschillende pH-waarden de concentraties van tweewaardig mangaan uitgezet als functie van de tijd zowel voor homogene als heterogene reacties. Omdat men bij de homogene processen niet weet hoe het katalysatoroppervlak met de tijd verandert, is het niet geoorloofd hier van orde's in de mangaanconcentratie te spreken, waarmee de oxydatie verloopt.

De onderbroken lijn in Fig. II. 1 laat zien, dat bij het gebruik van een geschikte katalysator de mangaan(II)-oxydatie zelfs bij pH = 8,35 een oneindig aantal malen sneller kan verlopen. Een goede katalysator is dus van het grootste belang.

Afhankelijk weliswaar van de snelheid, waarmee het mangaanhoudende water door het filterbed stroomt, is de verblijftijd van dit water in een praktijkbed in de orde van slechts 10 minuten. Als men daarbij bedenkt, dat in een filterbed van boven naar beneden gaande eerst de ontijzerings-, dan de nitrificatie- en tenslotte de ontmanganingszone zijn te onderscheiden, zal de tijd, waarin de ontmanging moet verlopen, in de orde van enkele minuten liggen. Met homogene oxydatie zouden de oxydatietijden zelfs bij een pH-waarde van 9,5 veel te lang zijn.

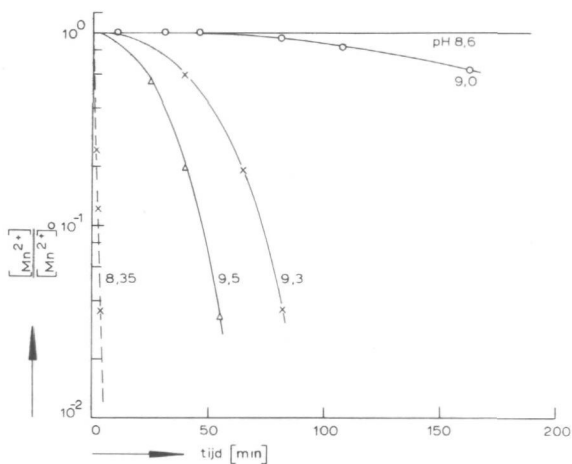


Fig. II. 1

De mangaan (II)-concentratie, gedeeld door de begin-mangaan (II)-concentratie, uitgezet als functie van de tijd bij verschillende pH-waarden.

De getrokken lijnen geven de mangaan (II)-concentratie voor de situatie in vitro. [4].

De onderbroken lijn geldt voor heterogene oxydatie als mangaanhoudend water stroomt over een zandbed, dat is bedekt met katalytisch actief mangaanoxyde (eigen waarneming: $[HCO_3]_t = 100$ mg/l; $p_{O_2} = 1$ atm.; $[Mn^{2+}]_0 = 22, 5$ mg/l en $25^{\circ}C$).

Het is gewenst in dit hoofdstuk te beginnen met enkele thermodynamische beschouwingen aangaande de mangaanoxydes en de eigenschappen van het water, waarin zich het te verwijderen tweewaardig mangaan bevindt.

Het blijkt n.l. dat onder normale omstandigheden niet het thermodynamische stabiele MnO_2 wordt gevormd, maar het lagere oxyde Mn_3O_4 , dat wil dooroxyderen naar een zo hoog mogelijke oxydatiegraad. Dit heeft tot gevolg, dat de katalytische activiteit van dit oxyde kan dalen.

Verschillende methoden zullen worden toegepast om de verschillende eigenschappen te leren kennen teneinde de verkregen mangaanverbindingen te karakteriseren.

Tenslotte zal in dit hoofdstuk aandacht worden besteed aan de adsorptie van tweewaardig mangaan aan de mangaanoxydes Mn_3O_4 en MnO_2 .

Verbinding	$\Delta G^{\circ} = \mu^{\circ}$ kcal/mol, 25°C	lit.
Mn (v)	0,0	[2]
Mn ²⁺ (aq)	- 54,4	[2]
MnOH ⁺ (aq)	- 96,63	[3]
Mn(OH) ₃ ⁻ (aq)	-177,59	[2]
MnHCO ₃ ⁺ (aq)	-197,4	[4]
MnO (v)	- 86,8	[2]
Mn(OH) ₂ (v)	-147,3	[4]
MnCO ₃ (v)	-194,8	[4]
Mn ₃ O ₄ (v)	-306,0	[2]
Mn ₂ O ₃ (v)	-209,85	[5]
MnOOH (v)	-133,9	geschat
Mn(OH) ₃ (v)	-181,0	[2]
MnO ₂ (v)	-111,3	[5]
MnO ₄ ²⁻ (aq)	-120,4	[2]
MnO ₄ ⁻ (aq)	-107,4	[2]
MnO _x (OH) _{4-2x} (v)	-207,0 + 48,0 x	[6]
H ₂ O (vl)	- 56,69	[2]
H ⁺ (aq)	0,00	[2]
OH ⁻ (aq)	- 37,595	[2]
H ₂ CO ₃ (aq)	-149,00	[2]
HCO ₃ ⁻ (aq)	-140,31	[2]
CO ₃ ²⁻ (aq)	-126,22	[2]

Tabel II-1

Standaard vrije vormingsenthalpieën

(v) = vast

(aq) = opgelost in water

(vl) = vloeibaar

II.2. Thermodynamische gegevens - Stabiliteits - diagrammen

De relatief stabiele vormen van een aantal mangaanverbindingen in verschillende oxydatietrappen kunnen worden weergegeven door middel van redoxpotentiaal - pH - diagrammen.

Deze stabiliteitsdiagrammen geven de redoxpotentialen van halfreacties als functie van de pH onder gespecificeerde omstandigheden.

De redoxpotentialen kunnen worden berekend uit de standaard vrije vormingsenthalpieën, zoals die in Tabel II. 1 zijn gegeven.

In Tabel II. 2 zijn bovendien een aantal zuur-base- en carbonaatevenwichten vermeld.

	Evenwicht	log K (25°C)	lit.
1.	$\text{Mn(OH)}_2 (\text{v}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-12,96	[4]
2.	$\text{Mn(OH)}_2 (\text{v}) \rightleftharpoons \text{Mn(OH)}^+ + \text{OH}^-$	- 9,55	berekend
3.	$\text{Mn(OH)}_2 (\text{v}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mn(OH)}_3^-$	- 5,35	[7]
4.	$\text{MnCO}_3 (\text{v}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10,41	[4]
5.	$\text{MnCO}_3 (\text{v}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mn(OH)}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	- 7,00	berekend
6.	$\text{MnCO}_3 (\text{v}) + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mn(OH)}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$	- 2,80	"
7.	$\text{MnCO}_3 (\text{v}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MnHCO}_3^+$	+ 1,91	"
8.	$\text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnOH}^+ + \text{H}^+$	-10,59	[3]
9.	$\text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	- 6,38	[2]
10.	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	-10,32	[2]
11.	$\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{MnHCO}_3^+$	+ 1,95	[4]

Tabel II-2

Oplosbaarheden van Mn(II)-verbindingen, zuurgraden en evenwichten van Mn(II)-complexen; (v) = vast; (aq) = opgelost in water.

Met behulp van de gegevens van deze twee tabellen kunnen de evenwichtslijnen van Tabel II. 3 worden berekend en uitgezet in ϵ -pH - diagrammen voor de Mn-H₂O- en Mn-H₂O-CO₂-systemen (Fig. II. 2 en II. 3).

1. $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	$\epsilon = 1,229 + 0,01479 \log p_{\text{O}_2} - 0,05916 \text{ pH.}$
2. $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$\epsilon = 0,000 - 0,02958 \log p_{\text{H}_2} - 0,05916 \text{ pH.}$
3. $\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}$	$\epsilon = 1,18 + 0,02958 \log [\text{Mn}^{2+}]$
4. $\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$\epsilon = -0,734 - 0,05916 \text{ pH.}$
5. $\text{Mn} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}$	$\epsilon = -0,163 + 0,02958 \log [\text{Mn}(\text{OH})_3^-] - 0,08874 \text{ pH.}$
6. $3\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$\epsilon = 0,448 - 0,05916 \text{ pH.}$
7. $3\text{Mn}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	$\epsilon = -1,228 - 0,08874 \log [\text{Mn}(\text{OH})_3^-] + 0,02958 \text{ pH.}$
8. $3\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}$	$\epsilon = 1,818 - 0,08874 \log [\text{Mn}^{2+}] - 0,2364 \text{ pH.}$
9. $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnOOH} + 3\text{H}^+ + \text{e}$	$\epsilon = 1,468 - 0,05916 \log [\text{Mn}^{2+}] - 0,17748 \text{ pH.}$
10. $\text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{MnOOH} + \text{H}^+ + \text{e}$	$\epsilon = 0,767 - 0,05916 \text{ pH.}$
11. $\text{MnOOH} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}$	$\epsilon = -0,978 - 0,05916 \text{ pH.}$
12. $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$	$\epsilon = 1,225 - 0,02958 \log [\text{Mn}^{2+}] - 0,11842 \text{ pH.}$
13. $\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}$	$\epsilon = 1,693 + 0,01972 \log [\text{MnO}_4^-] - 0,0788 \text{ pH.}$
14. $\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$	$\epsilon = 2,26 + 0,02958 \log [\text{MnO}_4^{2-}] - 0,11832 \text{ pH.}$
15. $\text{MnO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + \text{e}$	$\epsilon = 0,563 + 0,05916 \log [\text{MnO}_4^-] / [\text{MnO}_4^{2-}].$
16. $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\log [\text{Mn}^{2+}] = 15,04 - 2 \text{ pH.}$
17. $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	$\log [\text{Mn}(\text{OH})_3^-] = -19,36 + \text{pH.}$
18. $\text{Mn} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{MnCO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}$	$\epsilon = -1,18 - 0,02958 \log [\text{HCO}_3^-] - 0,02958 \text{ pH.}$
19. $\text{MnCO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	$\log [\text{Mn}^{2+}] = -0,09 - \log [\text{HCO}_3^-] - \text{pH.}$
20. $\text{MnCO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MnHCO}_3^+$	$\log [\text{MnHCO}_3^+] = 1,91 - \text{pH.}$
21. $\text{MnCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$\text{pH} = \log [\text{HCO}_3^-] + 15,13$
22. $3\text{MnCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 2\text{e}$	$\epsilon = 1,825 + 0,08874 \log [\text{HCO}_3^-] - 0,1479 \text{ pH.}$
23. $\text{MnCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnOOH} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}$	$\epsilon = 1,475 + 0,05916 \log [\text{HCO}_3^-] - 0,11832 \text{ pH.}$

Tabel II-3

Oxydatie-potentiaal of equivalente vrije enthalpiefuncties voor de systemen Mn-H₂O (1-17) en Mn-H₂O-CO₂ (1-23) bij 25°C en 1 atm.

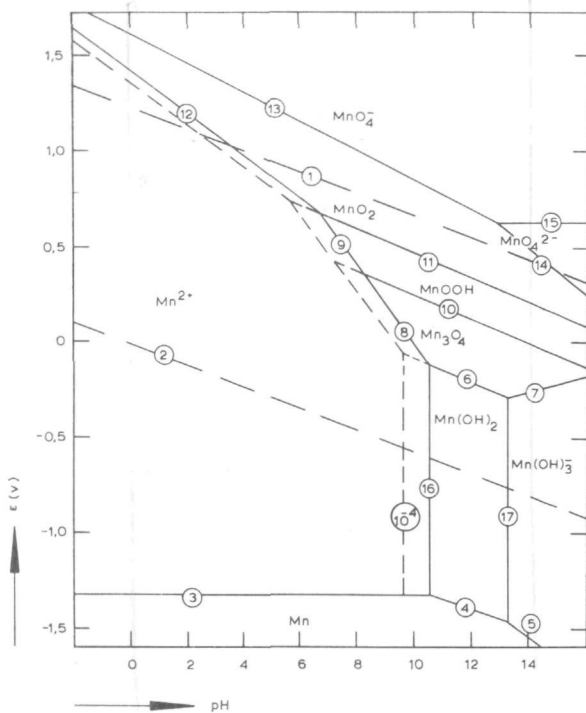


Fig. II. 2

Het stabiliteitsdiagram van het Mn-O₂-H₂O-systeem bij 25°C en [Mn²⁺] = 10⁻⁶ grion/1.

De reacties, die respectievelijk de oxydatie- en reductie-evenwichten van het water weergeven, zijn aangeduid door de lijnen ① en ②.

De ε-pH-lijn voor het systeem van water, verzadigd aan lucht ([O₂] ≈ 8 mg/l) loopt voor de pH-waarden van de praktijk-waters door het MnO₂-gebied. Voor [Mn²⁺] = 10⁻⁶ grion/l en pH > 6,8 wordt het MnO₂-gebied aan de onderkant niet begrensd door vergelijking ⑫ maar door ⑪, die het evenwicht aangeeft tussen MnO₂ en MnOOH. Overigens zijn tegen deze stabiliteitsdiagrammen een aantal bedenkingen aan te voeren.

Zo zou volgens Fig. II. 3 bij [Mn²⁺] = 10⁻⁶ grion/l en pH < 9,2 geen Mn₃O₄ mogen ontstaan, terwijl dit bij de uitgevoerde experimenten wel is waargenomen.

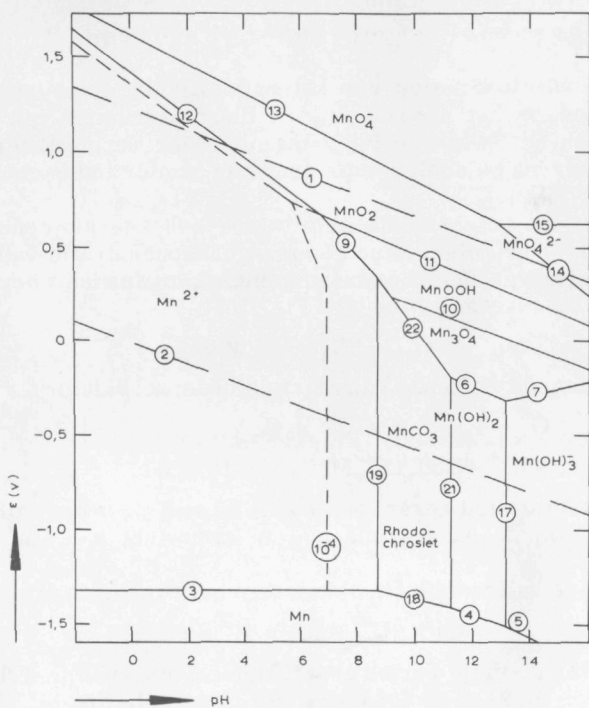


Fig. II. 3

Het stabiliteitsdiagram van het Mn-O₂-CO₂-H₂O-systeem bij 25°C en [Mn²⁺] = 10⁻⁶ grion/l.

Het is ook belangrijk te weten over welke kristalmodificatie men spreekt als men een bepaalde benaming voor een bepaald stabiel gebied gebruikt; van MnO₂ zijn o.a. bekend:

de α-, β-, γ-, δ- ε-, η- en ρ-vorm [8].

Van Mn₃O₄: de α- en β-vorm [9, 10].

Van MnOOH: de α-, β- en γ-vorm [9, 10, 11, 12].

Slechts enkele van de ongeveer 40 bekende mangaanoxydemodificaties zijn in de diagrammen verwerkt. Voor de evenwichtslijnen ④, ⑥, ⑩ en ⑪ komen verschillende onderzoekers tot nogal wisselende ε₀-waarden; waarschijnlijk vanwege de wisselende hoeveelheden kristalwater [1, 6, 13, 14].

De reacties waarbij kristalwater wordt afgegeven, zijn exotherm en kunnen snel verlopen [6]. De gedehydrateerde vormen zijn stabielier [6, 15] onder praktijkomstandigheden dan de gehydrateerde.

II. 3. Niet-evenwichtstoestanden-Katalyse

Alvorens de reactiekinetiek van het ontmanganingsgebeuren aan de orde te stellen, is het noodzakelijk de thermodynamica van de mangaanoxides en het tweewaardig mangaan onder de condities, die in het grondwater na beluchting aanwezig zijn, nader in beschouwing te nemen.

Aangenomen, dat het beluchte grondwater een zuurstofconcentratie heeft van 8 mg/l, een pH=8,0 en een mangaanconcentratie van 1 mg/l, kan de oxydatie van het tweewaardig mangaan worden weergegeven met de evenwichtsvergelijking (zie Fig. II. 2):



Hierbij kan men de volgende halfreacties onderscheiden:



Gezien het stabiliteitsdiagram van Fig. II.2 is bij de hogere pH-waarden het MnO₂ bij de ondergrens niet in evenwicht met Mn²⁺, maar met MnOOH.

In plaats van de halfreactie (II. 3) kan men beter gebruiken:



Met behulp van de vrije vormingsenthalpieën, gegeven in Tabel II. 1, komt men voor (II. 2) als volgt tot de Nernstvergelijking bij 25°C:

$$\epsilon_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \frac{\mu_{\text{O}_2}^0 + 4 \mu_{\text{H}^+}^0 - 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0}{4 F} + \frac{RT}{4 F} \ln [\text{O}_2][\text{H}^+]^4 \quad (\text{II. 5})$$

waarin: μ^0 = standaard chemische potentiaal

F = 96,500 Coul/graec

R = 8,315 Joule/gmol. °K

$$\epsilon_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \epsilon_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,05916}{4} \log [\text{O}_2][\text{H}^+]^4 \quad (\text{II. 6})$$

waarin: $\epsilon_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 \text{ V}$

pH = 8,0

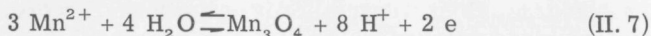
$[\text{O}_2] = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/l}$

Zodat: $\epsilon_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0,702 \text{ V}$

evenzo: $\epsilon_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}} = 0,505 \text{ V}$

Vergelijking van de twee door berekening gevonden waarden voor $\epsilon_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ en $\epsilon_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}}$ leidt tot de conclusie, dat onder de ge-

geven omstandigheden het aan zuurstof verzadigde water ruimschoots in staat is het tweewaardig mangaan tot MnO_2 te oxyderen. Bij de ontmanging wordt echter als oxydatieproduct niet het thermodynamisch stabiele MnO_2 gevonden, maar het metastabiele Mn_3O_4 , dat als mineraal bekend is onder de naam hausmanniet. Hier geldt naast (II. 2) ook de halfreactie:



Met de Nernstvergelijking:

$$\epsilon_{Mn_3O_4/Mn^{2+}} = \epsilon_{Mn_3O_4/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[H^+]^8}{[Mn^{2+}]^3} \quad (II. 8)$$

waarin: $\epsilon_{Mn_3O_4/Mn^{2+}}^0 = 1,818$ V

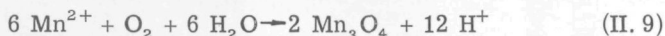
$$pH = 8,0$$

$$[Mn^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ grion/l}$$

wordt door berekening gevonden: $\epsilon_{Mn_3O_4/Mn^{2+}} = 0,342$ V.

In het stabiliteitsdiagram van het $Mn-H_2O$ -systeem (Fig. II. 2) loopt de ϵ_{O_2/H_2O} -pH-lijn door het MnO_2 -gebied, dat bij aanzienlijk hogere redoxpotentialen ligt dan het Mn_3O_4 -gebied.

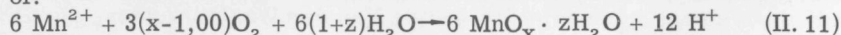
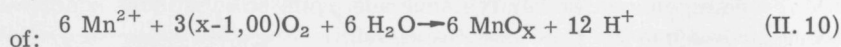
Het is dus niet geoorloofd bij de Mn^{2+} -oxydatie tot Mn_3O_4 onder de bovengenoemde omstandigheden te spreken van evenwicht; we hebben derhalve te maken met een aflopende reactie, die in brutovorm als volgt kan worden weergegeven:



Het reactieproduct Mn_3O_4 wil naar een zo hoog mogelijke oxydatiegraad $x = \frac{\text{hoeveelheid O}}{\text{hoeveelheid Mn}}$ dooroxyderen. Het hausmanniet komt niet alleen in de stoichiometrische verhouding van 3 Mn- op 4 O-atomen voor, maar in een oxydatiegraadtraject van 1,33 tot 1,42 [11, 16]. Als enig kristalwater in het rooster is opgenomen, spreekt men van het hydrohausmanniet $Mn_3O_4 \cdot n H_2O$. Daarvan kan volgens Feitknecht en Marti de oxydatiegraad variëren tussen 1,15 en 1,45 [17].

In verband met het niet-stoichiometrisch gedrag van het hausmanniet en hydrohausmanniet is het aan te bevelen ook in de reactievergelijkingen niet van Mn_3O_4 maar van MnO_x te spreken. Ook omdat, zoals verder in dit hoofdstuk zal blijken, de katalytische activiteit van het hausmanniet sterk van deze oxydatiegraad afhankelijk is.

Daarom wordt ook in het vervolg meestal de brutoreactievergelijking weergegeven als:



In Tabel II.4 zijn een aantal mangaanoxydes uit literatuurgegevens bijeengebracht. Zij zijn alle verkregen onder normale temperatuur en druk. Deze tabel maakt duidelijk, dat het niet voldoende is een mangaanoxyde uitsluitend hetzij door zijn oxydatiegraad, hetzij door zijn kristalmodificatie te karakteriseren. Deze beide eigenschappen van de mangaanoxydes zijn van het grootste belang voor hun katalytisch gedrag. Door verschillende onderzoekers wordt helaas slechts één van beide gegeven.

Formule	Mineralogische naam	x	Kleur	lit.
$Mn(OH)_2$	pyrochroïet	1,00-1,15	lichtbruin	[18]
Mn_3O_4	hausmanniet	1,33-1,42	van kaneel- tot donkerbruin	[11,16]
$Mn_3O_4 \cdot nH_2O$	hydrohausmanniet	1,15-1,45	bruin	[17]
β -MnOOH		1,25-1,50		[17]
δ -MnOOH	manganiet	1,50		[11]
-	mangano-manganiet	1,7 -1,9		[17,19]
δ -MnO ₂	birnessiet	1,90		[19,20, 21]

Tabel II-4

Mangaanoxydes, gevormd bij normale temperatuur en druk

De totale carbonaatconcentratie in het Nederlandse grondwater, uitgedrukt in mg HCO_3^- per liter, varieert tussen 20 en 700 mg/l, terwijl concentraties van 300 tot 500 mg/l veel voorkomen. Afhankelijk van de pH van het grondwater kan het HCO_3^- worden omgezet in H_2CO_3 , CO_2 of CO_3^{2-} . Van deze carbonaatgroepen zijn een paar mangaanverbindingen bekend. Zij zijn in Tabel II.2 vermeld.

II.4. Verklaring van het katalytisch gedrag der mangaanoxydes

Heterogene katalyse impliceert, dat tenminste één van de reactanten wordt geadsorbeerd op de katalysator. Vandaar dat op dit terrein grote aandacht wordt besteed aan de adsorptieprocessen. Men heeft onderscheid gemaakt tussen fysische adsorptie en chemische adsorptie of chemisorptie.

Bij de fysische adsorptie zijn het de Van der Waalskrachten, die de

adsorptie veroorzaken. Deze krachten zijn niet specifiek; de bindingsenergieën zijn van de orde van enkele kilocalorieën per gram-molecuul, zodat de adsorptie snel plaats vindt, zelfs bij lage temperaturen.

Bij de chemisorptie zijn de adsorptiekrachten wel specifiek en benaderen meer de electrostatische en covalente. De hogere adsorptie-energieën veroorzaken een langzamere adsorptie, die temperatuurafhankelijk is, evenals bij andere geactiveerde processen. Daarom spreekt men in dit geval wel van "geactiveerde adsorptie". De adsorptiewarmte van gas op een vaste stof varieert met de mate van bezetting. Daardoor kwam Taylor [22] tot de stelling, dat vaste stoffen niet homogeen zijn met betrekking tot adsorptie en katalyse. Zij bevatten zogenaamde "actieve plaatsen" voor deze processen. Dit noemt men wel de geometrische factor van de katalysatoren. Naast de geometrische factor kan ook de rol van de electronen in halfgeleidende katalysatoren van zeer groot belang zijn bij heterogene katalytische processen. Zij kunnen één van de reactanten meer of minder ioniseren. Het aldus geïoniseerde reactant - in ons geval het zuurstofion - kan reactiever zijn dan het niet-geïoniseerde. Vandaar dat halfgeleiding en katalytische activiteit dikwijls aan elkaar gekoppelde verschijnselen zijn [23]. Kwalitatief is deze samenhang duidelijk, maar kwantitatief is zij nog niet opgelost. Voor het onderhavige onderzoek is van belang na te gaan, waardoor de halfgeleiding kan worden bevorderd.

Hüttig [24] merkte op, dat de halfgeleiding en de katalytische activiteit dikwijls ruwweg kunnen worden gecorreleerd met verschillende eigenschappen van de katalysator, zoals: structuur, kleur, adsorptieverschijnselen en magnetische susceptibiliteit.

Bij isolatoren is het verschil in energie van de geleidingsband en de gevulde band zo groot, dat de electronen te weinig energie bezitten om dit verschil te overbruggen [23, 25]. Is dit verschil van dien aard, dat het bij hogere temperaturen door excitatie van een redelijk aantal electronen wel te overbruggen is, dan spreekt men van intrinsieke halfgeleiders (Fig. II. 4. a).

Deze excitaties brengen electronen in de geleidingsband en laten vacatures in de gevulde band achter.

Zowel de geleidingselectronen als de vacatures in de niet langer gevulde band kunnen bijdragen tot de geleiding. Deze laatste wordt als geleiding door "positieve hopen" aangegeven en is equivalent, maar tegengesteld van teken aan die van de geleidingselectronen.

Als echter in de genoemde isolatoren kristalroosterstoringen voorkomen, kunnen hierdoor nieuwe discrete energieniveaus worden geïntroduceerd tussen de gevulde- en de geleidingsband. Hier spreekt men van extrinsieke halfgeleiders.

De roosterstoringen kunnen worden veroorzaakt hetzij door vreemde

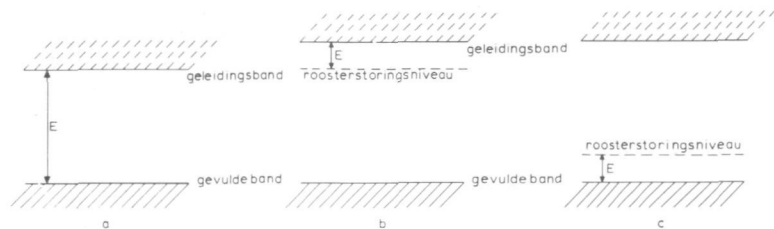


Fig. II. 4

Verschillende soorten halfgeleiders

- a. Intrinsieke halfgeleiders
- b. n-type extrinsieke halfgeleider
- c. p-type extrinsieke halfgeleider

atomen of ionen in het rooster, hetzij door overmaat of vacatures van eigen kat- of anionen (Schottky-defecten), hetzij door verplaatsing van deze ionen binnen het rooster (dislocaties). In n-type extrinsieke halfgeleiders (Fig.II.4.b) liggen de energieniveaus, geassocieerd met de roosterstoringen, dicht bij die van de geleidingsbanden, waarnaar de electronen van de storing worden aangeslagen.

In p-type extrinsieke halfgeleiders (Fig. II. 4. c) zijn de roosterstoringsniveaus leeg en liggen dicht bij die van de gevulde banden. De electronen van de gevulde banden worden aangeslagen naar of opgenomen door deze discrete roosterstoringsniveaus. Dit laat positieve hollen achter in de gevulde band, die aanleiding geven tot geleiding.

Fowler [26] heeft een relatie opgesteld voor de geleiding σ als functie van de absolute temperatuur door gebruik te maken van de Fermi-Dirac gegevens:

$$\sigma = A \cdot e^{-E/kT} \quad (\text{II. 12})$$

waarin: E = aanslag-energie [J/molecuul]

k = Boltzmann-constante = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/molecuul. $^{\circ}\text{K}$

Bij een bepaalde temperatuur kan voor een bepaalde stof het ene type en bij een andere temperatuur het andere type geleiding domineren.

A is een maat voor het aantal roosterstoringen; in ons geval voor het aantal O-vacatures.

Hierdoor zijn er valentie-electronen van mangaan, die nu niet samen met electronen van zuurstof tot electronen-doubletten gebonden worden. Zij zijn zogenaamd kwasi-vrij. Deze electronen kunnen worden aangeslagen en halfgeleiding veroorzaken. Volgens de Fowler-relatie neemt de waarschijnlijkheid van deze excitaties toe, naarmate de temperatuur stijgt.

Als de oxydatiegraad x gaat toenemen, met andere woorden dooroxydatie plaats vindt, neemt het aantal O-vacatures af en daarmee ook A en σ uit vergelijking (II. 12). Omdat de overgangselementen verschillende valentiemogelijkheden hebben, kunnen juist hun oxydes gemakkelijker wisselende oxydatiegraden hebben en daardoor halfgeleiding en katalytische activiteit vertonen. CuO , ZnO , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_2O_3 en NiO geven analoge katalytische eigenschappen te zien als Mn_3O_4 [27].

Zoals uit II. 5. 1 en IV. 5 zal blijken, neemt met toenemende oxydatiegraad of met afnemende geleiding ook de reactiesnelheid af. Omdat de geleiding hier vooral door de zogenaamde kwasi-vrije electronen van mangaan wordt bepaald, spreken we van een n-type extrinsieke halfgeleider. De grootte van de geleiding zal zeker mede bepalend zijn voor de hoeveelheid O-atomen, die aan het mangaanoxyde per oppervlakte- en per tijdseenheid bij stationaire ontmanging wordt geïoniseerd.

Het is denkbaar, dat over een bepaald traject van de lage O_2 -concentraties de geleiding groter is dan voor de hoeveelheid naar het oppervlak getransporteerde O_2 nodig is. Met andere woorden het transport van O_2 naar het oppervlak en niet de ionisatie van de zuurstof is snelheidsbepalend voor de vorming van O-ionen. Hierdoor zal de oxydatiesnelheid afhankelijk zijn van de O_2 -concentratie in het water. Na een zeker overgangsgebied in de O_2 -concentraties, kan de geleiding van electronen gaan achterblijven bij de aanvoer van zuurstof. In dit traject zal de oxydatiesnelheid 0de-orde in de O_2 -concentratie zijn.

Omdat de ionisatie van zuurstof van groot belang is voor de oxydatiesnelheid van mangaan(II), is het aannemelijk, dat in het gehele reactiemechanisme de excitatie-energie van de electronen de hoogste energieberg is die moet worden overwonnen.

Als de reactiesnelheidsconstante gegeven wordt als functie van de absolute temperatuur volgens Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E_A/RT} \quad (\text{II. 13})$$

kan eventueel uit de gevonden activeringsenergie E_A de excitatie-energie E worden berekend.

De O-ionenbezetting op het katalysator-oppervlak komt in Hoofdstuk V ter sprake.

II. 5. Karakterisering van de mangaanoxydes

Zoals uit de voorgaande paragrafen blijkt, is het ter optimalisering van het ontmanganingsproces gewenst, zowel de kristalmodificatie als ook de chemische samenstelling met andere woorden de oxydatiegraad te kennen van het mangaanoxyde, dat op het zand als drager aanwezig is. Deze gegevens kunnen een kwalitatief beeld geven van

de geleidbaarheid en daarmee van de katalytische activiteit van het mangaanoxyde. Het zou aanbeveling verdienen rechtsstreeks de geleidbaarheid van de mangaanoxydes te meten. Dit levert echter onoverkomelijke moeilijkheden op, omdat de geleidbaarheid steeds moet worden gemeten in correlatie met de reactiesnelheid. Daarvoor is nodig dat men steeds weet welk reagerend oppervlak in gebruik is, met andere woorden men moet steeds het mangaanoxyde op het zand met bekend en constant oppervlak gehecht laten.

De relatief geringe bijdrage aangeleidbaarheid van het mangaanoxyde ten opzichte van die van zand, maakt de verwachting, dat uit zulke geleidbaarheidsmetingen een correlatie tussen geleidbaarheid en katalytische activiteit van het mangaanoxyde zou volgen, ongewettigd.

Bovendien zij nog opgemerkt, dat in het algemeen het meten van geleidbaarheden en geleidbaarheidsverschillen aan vaste stoffen in poedervorm, zeer moeilijk is.

Van de chemische analyse ter bepaling van de oxydatiegraad en de röntgendiffractie is meer betrouwbare informatie over de mangaanoxydes te verwachten. Ook aan deze methoden zijn echter een aantal problemen verbonden, die uitgebreider in II. 5. 1 aan de orde zullen komen.

Van de meeste mangaanoxydes uit praktijkbedden is het met de jodometrische methode onmogelijk de oxydatiegraad te bepalen en in veel gevallen neemt men slechts enkele zwakke reflecties bij de röntgendiffractie waar.

De oorzaak van deze twee moeilijkheden is hoogstwaarschijnlijk gelegen in het feit, dat tijdens de ontmanging in de praktijk ook allerlei andere stoffen, zoals kleimineralen, veldspaten en humuszuren worden afgevangen. Zij worden in het mangaanoxyde-kristalrooster ingebouwd, waardoor de regelmaat van dit rooster geheel of gedeeltelijk wordt verstoord. Verder zij opgemerkt, dat vooral de humuszuren een reductief karakter hebben vanwege het anaërobe milieu, waaraan het grondwater wordt onttrokken.

Door deze stoffen is het niet uitgesloten, dat het aanvankelijk gevormde lage mangaanoxyde niet in de regelmaat van het Mn_3O_4 -rooster behoef te blijven steken, maar kan dooroxyderen naar bijvoorbeeld MnO_2 . Dit oxyde is namelijk in evenwicht met de heersende omstandigheden.

Derhalve is infraroodspectroscopie toegepast om informatie te verkrijgen over de bindingen tussen Mn en O, die specifiek zijn voor een bepaald mangaanoxyde.

Andere oorzaken, waardoor de ontmanging soms niet naar wens verloopt, zijn gelegen in de vorm, waarin het tweewaardig mangaanion in het te ontmanganen water voorkomt. Zo kan dit ion, afhankelijk van de pH van het water, één of meer van de zes omringende watermoleculen door OH-groepen vervangen. Het mangaan(II)-ion kan zich

als negatief ion gedragen, als 3 of meer H_2O -moleculen door OH^- -groepen zijn vervangen. Hoogspanningselectroforese wordt toegepast om over de lading van het ion uitsluitel te verkrijgen. In HCO_3^- -milieu kan met Mn^{2+} het $MnHCO_3^+$ -complex worden gevormd. In praktijkwaters kan het tweewaardig mangaan-ion waarschijnlijk chelaten vormen.

Ook is aandacht besteed aan de magnetische eigenschappen van de verschillende vormen, waarin het mangaan in water of in de oxydes voorkomt.

Magnetische susceptibiliteit, antiferromagnetische overgangen en electronenspinresonantie zullen worden besproken.

Tenslotte is het wenselijk te weten wat de oppervlaktelading is van de mangaanoxydes en van de gebruikte zanden als dragermateriaal, omdat van deze beide zal afhangen hoe de hechting van de mangaanoxydes op het zand is.

II. 5. 1. Oxydatiegraad

Ter bepaling van de oxydatiegraad en de kristalmodificatie van de laag mangaanoxydes op het zand, worden zij in zuurstofvrij water ultrasonoor van het zand losgetrild. Deze oxydes worden door centrifugeren afgescheiden en in een stikstof-atmosfeer bij $70^\circ C$ onder sterk verlaagde druk gedroogd in een droogstoof.

Jodometrisch wordt de hoeveelheid zogenaamde "actieve zuurstof" in het mangaanoxyde bepaald; dit is de hoeveelheid zuurstof, die in het te onderzoeken mangaanoxyde meer aanwezig is dan in MnO . De analysemethode is beschreven in Appendix A. 1.

De overeenkomstige hoeveelheid mangaan wordt bepaald met een atoomabsorptiespectrofotometer 303 van Perkin Elmer (App. A2. 1.) . De verhouding van de hoeveelheid actieve zuurstof en overeenkomstige hoeveelheid mangaan wordt met y aangegeven. Dan is de oxydatiegraad $x = 1 + y$. De nauwkeurigheid, waarmee y kan worden bepaald is ongeveer 1%.

Het is nodig te bedenken, dat de gevonden waarden voor x gemiddelden zijn van de gehele laag mangaanoxyde op het zand en niet de oxydatiegraad van uitsluitend de buitenste laag, die vooral bepalend is voor het katalytisch gedrag van het mangaanoxyde.

Dat de oxydatiegraad over de gehele laag niet constant is, blijkt uit het verschil in oxydatiegraad van een dun nieuw laagje mangaanoxyde en die van een dikke, veel oudere (één jaar) laag, terwijl deze beide dezelfde optimale ontmanganingssnelheid te zien geven.

Voor de oxydatiegraad van een dunne, nieuwe laag is 1,28 gevonden en voor die van de oudere, dikke laag 1,36.

De verklaring kan worden gevonden in het feit, dat we twee oxydatie-

reacties moeten onderscheiden, die met elkaar concurreren. In de eerste plaats wordt een mangaanoxyde met een lage oxydatiegraad gevormd, dat voldoende O-vacatures en daardoor een grote katalytische activiteit bezit. In de tweede plaats zal dit lage oxyde naar een hogere oxydatiegraad willen dooroxyderen, weliswaar met behoud van dezelfde kristalmodificatie, namelijk in dit geval die van hausmanniet. MnO_2 zou echter het oxyde zijn, dat in evenwicht is met de heersende omstandigheden.

De dooroxydatie is afhankelijk van de O-diffusie door het kristal, die meestal langzamer verloopt dan de vorming van het nieuwe lage oxyde. Dit hangt overigens af van de snelheid, waarmee de laag mangaanoxyde in dikte toeneemt.

We kunnen ons kwalitatief het verloop van de oxydatiegraad als functie van de laagdikte voorstellen, zoals in Fig. II. 5 is aangegeven.

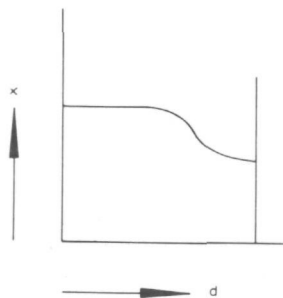


Fig. II. 5

Vermoedelijk kwalitatief verband tussen de oxydatiegraad x en de dikte d van de laag mangaanoxydes.

Het is niet mogelijk zó over een zandbed, bedekt met mangaanoxyde, te ontmanganen, dat de oxydatiegraad van het gevormde en te vormen mangaanoxyde op een bepaalde waarde constant wordt gehouden. Daardoor is het evenmin mogelijk een experimentele correlatie te vinden tussen de oxydatiegraad van de buitenste laag mangaanoxyde en de ontmanganingssnelheid. Meer dan een vermoedelijke samenhang te geven, zoals in Fig. II. 6, is niet mogelijk. Dat de oxydatiegraad met optimale ontmanganingssnelheid bij een lagere waarde dan 1,33 (Tabel II. 4) - bijvoorbeeld bij $x = 1,28$ - kan liggen, is waarschijnlijk te verklaren door de vorming van een weinig hydrohausmanniet. Dit kan een oxydatiegraad hebben van 1,15 tot 1,45.

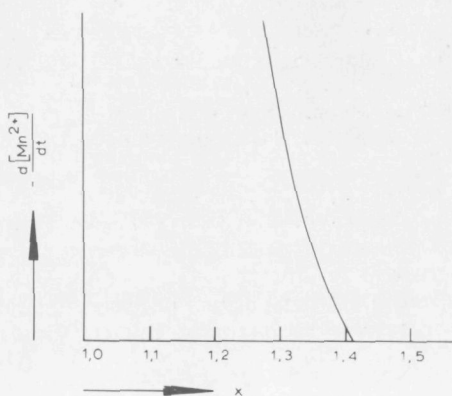


Fig. II. 6

Vermoedelijk kwalitatief verband tussen de ontmanganingsnelheid en de oxydatiegraad.

Als we de nieuwe vorming van mangaanoxyde stilzettend door met mangaan- en bicarbonaatvrij water over te stromen, dat wel de normale O_2 -concentratie (8 mg/l) bevat, dan ziet men de kleur van zo'n bed in verloop van een etmaal van middelbruin naar zeer donkerbruin veranderen. De ontmanganing bleek daarna onder de normale omstandigheden ($[Mn^{2+}] = 0,5$ mg/l, pH = 8,35, $[HCO_3^-]_t = 400$ mg/l en $[O_2] = 8$ mg/l) niet op gang te komen. Indien men daarna een zeer hoge Mn-concentratie van 7 mg/l gebruikt, gaat de ontmanganingsnelheid weer langzaam toenemen (Fig. II. 7).

De dooroxydatie is waarschijnlijk de oorzaak van de vorming van een mangaanoxyde, dat weinig of geen katalytische activiteit heeft overgehouden.

Herhaalt men het overstromen met mangaan-, maar nu ook zuurstofvrij water gedurende enkele etmalen, dan blijft zowel de middelbruine kleur als ook de katalytische activiteit behouden.

Problemen van gelijke orde doen zich in de praktijk voor, als men de ontmanganende bedden rigoreus met lucht terugspoelt. Terwijl water een redelijk goed smeermiddel is, gaan bij het gebruik van lucht de zandkorrels, bedekt met mangaanoxydes, tegen elkaar liggen schuren. Hierdoor wordt het buitenste laagje mangaanoxyde met een lage oxydatiegraad geheel of gedeeltelijk verwijderd. De onderliggende lagen van mangaanoxydes met hogere oxydatiegraden komen dan aan de oppervlakte.

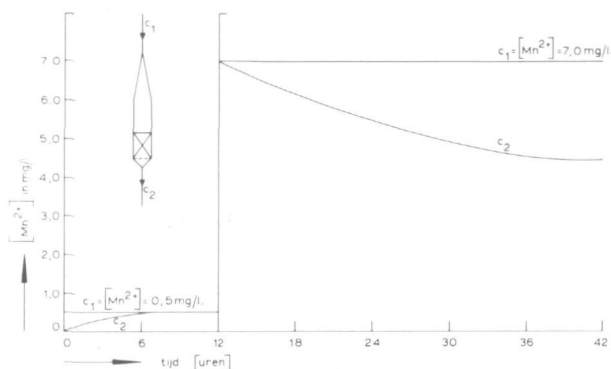


Fig. II. 7

Een ontmanganingsexperiment met een zandbed, bedekt met mangaanoxyde dat zeer donker bruin is geworden tengevolge van het overstromen van mangaanvrij en zuurstofrijk water.

Overstromen met water met een lage mangaanconcentratie (0.5 mg/l) geeft na een aanvankelijke Mn^{2+} -adsorptie geen blijvende ontmanganing te zien. Wel ontmanganing bij een zeer hoge mangaanconcentratie (7 mg/l).

Van deze lagen is geen of weinig katalytische activiteit te verwachten. Het is dan ook aan te bevelen ontmanganende bedden zeer rustig terug te spoelen, zoals reeds in literatuur [28] door Börner als ervaringsregel wordt gegeven.

De oxydatiegraad van mangaanoxydes van praktijkbedden lijkt vaak zeer laag te zijn. Bij de analyse wordt namelijk een hoeveelheid actieve zuurstof gebruikt om verschillende oxydeerbare stoffen uit het oorspronkelijke anaëroobe milieu, die afgevangen zijn door- en ingebouwd in de oxydelaag te oxyderen.

Minder zuurstof is dan beschikbaar om jodide in jodium om te zetten. Dat ook de oxydatiegraad van mangaanoxydes van de modelexperimenten laag kan zijn, is een gevolg van de vorming van $MnCO_3$, rhodochrosiet, zoals met röntgendiffractie is aangetoond.

Het zal dus duidelijk zijn, dat men de gevonden waarden voor de oxydatiegraad pas mag interpreteren, als ook de röntgendiffractiegegevens bekend zijn. Onder II. 5. 3 zullen de resultaten van de oxydatiegraadbepalingen, röntgendiffractie en infraroodspectroscopie van verschillende oxydes in tabelvorm worden samengebracht.

II. 5.2. Röntgendiffractie

Om naast de oxydatiegraad ook de kristalmodificatie van de volgens II. 5.1 gewonnen mangaanverbindingen, te leren kennen, zijn met een Debije-Scherrer-camera van Philips Straumanis-röntgendiffractie-opnamen gemaakt van poedervormige mangaanverbindingen op het Laboratorium voor Metaalkunde der Technische Hogeschool te Delft. De K_{α} van een chroombuis als anode, is gebruikt voor de monochromatische röntgenstraling, terwijl de hinderlijke K_{β} wordt geabsorbeerd door een vanadiumfilter.

Als lijnendoubletten optreden moet men rekening houden met $\lambda_{K_{\alpha_1}-Cr} = 2,290\text{\AA}$ en $\lambda_{K_{\alpha_2}-Cr} = 2,294\text{\AA}$. In de meeste gevallen zal men te maken hebben met een gemiddelde $\lambda_{K_{\alpha\text{gem}}-Cr} = 2,291\text{\AA}$.

De gebruikte spanning en anodestroom zijn respectievelijk 30 kV en 10 mA.

De belichtingstijd is steeds 10 uur.

De straal van de cilindrische camera is 57,3 mm; dit betekent, dat de lengte van de film 360 mm is.

De lijnen, die op de film ontstaan, zijn de snijlijnen van de reflectie-kegels met de cilindrische film.

Noemt men de afstand tussen twee lijnen op de film van dezelfde kegel 2ι (in mm) en de overeenkomstig ingesloten hoek 4θ , dan geldt voor doorstraalopnamen:

$$4\theta = \frac{2\iota}{2\pi R} \cdot 360^{\circ} \text{ of } \theta = \frac{\iota}{4\pi R} \cdot 360^{\circ}$$

Deze hoek θ , de "glanshoek", dat is de hoek tussen de in-(uit-)vallende straal en het reflecterend netvlak, wordt ingevuld in de vergelijking van Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II. 14})$$

Dan kan met $n = 1$ en de bekende $\lambda = 2,291\text{\AA}$ de afstand tussen twee opeenvolgende overeenkomstige kristalvlakken, de tralieconstante, de zogenaamde "spacing" d , worden berekend.

Deze spacings worden in de A. S. T. M. - tabellen als karakteristiek voor een bepaalde kristalstructuur gegeven met de procentuele intensiteit ten opzichte van de sterkste reflectie.

In Appendix A. 3 zijn de spacings van enkele voorkomende mangaanverbindingen uit de A.S.T.M. - tabellen overgenomen met hun procentuele intensiteiten. Daarnaast zijn de spacings geplaatst van enkele mangaanverbindingen, die van de zanden uit de modelexperimenten ultrasonoor zijn losgetrild, afgecentrifugeerd, gedroogd en in poedervorm in een zogenaamde Lindemannbuisje ($\varnothing = 0,3$ mm) ingesmolten. De mangaanverbindingen, die in Appendix A. 3 zijn genoemd, zijn slechts enkele voorbeelden van de velen, die met röntgendiffractie

zijn onderzocht.

Van de mangaanverbindingen uit de modelexperimenten blijken sommige uitsluitend Mn_3O_4 , hausmanniet, te bevatten. Andere hausmanniet en/of $Mn_3O_4 \cdot nH_2O$, hydrohausmanniet met andere mangaanverbindingen zoals α - $MnOOH$, groutiet; γ - $MnOOH$, manganiet en $MnCO_3$, rhodochrosiet. Elk in wisselende hoeveelheden, afhankelijk van de omstandigheden, waaronder het mangaan uit het overstromende water wordt afgevangen.

Als de sterke reflectie van $d = 4,65\text{\AA}$ aanwezig is, zal in ieder geval ook hydrohausmanniet aanwezig zijn. Deze reflectie komt bij hausmanniet niet voor. De nauwkeurigheid voor het bepalen van de intensiteiten der reflecties is niet zo groot, dat hiermee zou kunnen worden uitgemaakt of ook hausmanniet aanwezig is. Immers alle overige reflecties hebben ze gemeen. Als de reflectie $d = 4,65\text{\AA}$ niet aanwezig is, kan met grote zekerheid worden aangenomen, dat hydrohausmanniet afwezig is.

In de röntgendiffractie-opnamen van de vaste stoffen, die ultrasonoor van het zand zijn verwijderd, komen ook de karakteristieke spacings van α - SiO_2 voor. Dit α -kwarts is blijkbaar mee losgetrild. Behalve deze komen in een paar röntgendiffractie-opnamen enkele zwakke reflecties voor, die niet konden worden geïdentificeerd.

Röntgendiffractie-opnamen van de vaste stoffen van praktijkzanden gaven slechts de sterkste reflecties van Mn_3O_4 in zwakke lijnen. Dit is waarschijnlijk het gevolg van het gelijktijdig afvangen en inbouwen van kleimineralen, veldspaten en humuszuren in het kristalrooster van het mangaanoxyde. De regelmaat van de tetragonale structuur wordt hierdoor min of meer verstoord.

In Tabel II. 6 zijn geen reflecties, maar alleen de geïdentificeerde verbindingen vermeld.

II. 5. 3. Infraroodspectroscopie

Zowel het bepalen van de oxydatiegraad als ook het vaststellen van de kristalstructuur van mangaanoxydes op zanden uit de praktijkfilters door middel van röntgendiffractie ondervinden moeilijkheden door de aanwezigheid van verontreinigingen. Daarom is in overweging genomen of met infraroodspectroscopie meer informatie is te verkrijgen. Hiermee kunnen we immers karakteristieke bindingsenergieën tussen verschillende atomen of ionen in een molecuul of rooster bepalen. Hiervoor is niet de regelmaat van een kristalrooster noodzakelijk, zoals bij de methode van de röntgendiffractie.

In een molecuul of rooster kunnen verschillende soorten chemische bindingen tussende atomen of ionen optreden. Zulke deeltjes bevinden zich meestal niet in rust, maar voeren rotaties en vibraties uit. Het zijn in het bijzonder de vibraties, waarvan we de energieën in het

verre infrarood kunnen meten. Tengevolge van electromagnetische straling kunnen twee atomen in een molecuul of rooster ten opzichte van elkaar in verschillende discrete energieniveaus komen. Steeds wordt gewerkt met straling van veranderende golflengte en daarmee van veranderende energie.

Bij een bepaalde energie, die overeenkomt met het verschil tussen twee energieniveaus kan een karakteristieke harmonische trilling optreden. Bij die bepaalde energie of golflengte heeft dan een absorptie van energie plaats, die men als een absorptiepiek waarneemt. Het energieverschil, ΔE , hangt als volgt met de frequentie van de waargenomen piek samen:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II. 15})$$

waarin: ν = frequentie [trillingen/sec]
 $1/\lambda$ = golfgetal [cm^{-1}]

Spinelstructuren blijken twee van dergelijke absorptiepieken te bezitten. Oorzaak hiervan is hun opbouw, die bestaat uit twee verschillende omringingen [29].

Bij bijvoorbeeld $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ bevindt het Mn^{2+} -ion zich in een tetraëderholte (met een vieromringing), hetgeen aanleiding geeft tot een absorptiepiek bij een golfgetal van ongeveer 600 cm^{-1} , terwijl het Mn^{3+} -ion zich in een octaëderholte bevindt (met een zesomringing), hetgeen een absorptiepiek veroorzaakt bij een golfgetal van ongeveer 475 cm^{-1} .

$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ geeft alleen een sterk verbrede piek bij 600 cm^{-1} , omdat alleen Mn^{3+} -ionen in octaëderholten aanwezig zijn.

Lijnverbreding kan optreden doordat op de energieabsorptiespectra tengevolge van vibratie het rotatiespectrum gesuperponeerd wordt. Bovendien kunnen in het algemeen transmissiespectra van de metaaloxides brede absorptiebanden vertonen in het beschouwde verre infraroodgebied, wanneer de gemiddelde deeltjesgrootte bij te hoge waarden ligt.

Daarom is het om goede spectra te krijgen nodig voor het golfgetalgebied van $700\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$ de deeltjes kleiner dan 10μ te kiezen.

De absorptiespectra bij het onderhavige onderzoek zijn gemaakt op de Afdeling Organische Chemie der Technische Hogeschool te Delft met behulp van een Perkin-Elmer 521 Infraroodspectrofotometer, waarmee gemeten is in het gebied van 1200 tot 250 cm^{-1} .

De te onderzoeken stof is met kaliumbromide in een mortier gemengd en in een plaatje geperst.

De opgenomen spectra van de onbekende stoffen zijn niet alleen vergeleken met de spectra zoals ze in de literatuur (Tabel II. 5) vermeld zijn, waarin de absorptiepieken of maxima het meest karakteristiek

Verbinding	Absorptiepiek bij $1/\lambda$ [cm^{-1}]	lit.
$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$	600, 475, 393	[30]
	625(s), 549(lijnverbreding - 587), 474	[29]
	~ 620, ~ 500	[31]
$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$	~ 620, ~ 500	[31]
$\gamma\text{-MnOOH}$	~ 605(s), 502(m), 445(z), 359(s)	[32]
	~ 620, ~ 500	[31]
$\gamma\text{-MnO}_2$	~ 615(zeer brede band)	[30]
CO_3^-	870, 690-710	[33]
CO_2 (lucht)	667	[34]
SiO_2 (α -kwarts)	775(m), 693(z), 510(sh), 450(s), 385(sh), 362(s), 257(m)	[30]
SiO_2 (amorf)	460(breed)	[30]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	560(sh), 468(s), 370(sh), 325(s)	[30]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	555, 468, 336	[30]
Fe_3O_4	570(sh), 385(m)	[30]

Tabel II-5

Enkele karakteristieke absorptie-golftgetallen in I.R.spectra.

(s = sterk; m = matig; z = zwak; sh = schouder)

zijn, maar ook met de door onszelf opgenomen spectra van standaardstoffen (App. A. 4).

In Tabel II. 6 zijn de resultaten van de bepaling der oxydatiegraden, de röntgendiffractie en de infraroodspectroscopie samengebracht. Onderlinge vergelijking laat zien, dat de oxydatiegraden steeds goed overeenkomen met de in de literatuur vermelde waarden (Tabel II. 4) voor de verschillende kristalmodificaties, zoals die door middel van röntgendiffractie zijn gekarakteriseerd.

Moeilijker is het om de gevonden waarden voor de oxydatiegraad en de röntgendiffractiegegevens in overeenstemming te brengen met de verbindingen, zoals die door de infraroodspectroscopie worden gesuggereerd.

Het van de Afdeling Mijnbouwkunde als zuiver verkregen mineraal Mn_3O_4 , hausmanniet, blijkt een passende oxydatiegraad van 1,35 te hebben. Ook geeft het een duidelijk röntgendiffractie-opname met alle in de literatuur vermelde reflecties (App.A.3), zonder enige reflectie,

Herkomst van mangaanverbinding		Kleur	Oxydatiegraad	Röntgendiffractie	I. R.
Mn-oxydes bereid door homogene reactie $\text{KMnO}_4 + \text{N}_2\text{H}_4$	I	kaneelbruin	1,28	$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, iets MnCO_3	$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, iets MnCO_3
	II	lichtbruin	1,33	$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$	$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (zeer zwak), $\gamma\text{-MnO}_2$
	III	donkerbruin	1,50	$\gamma\text{-MnOOH}$, $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$	$\gamma\text{-MnOOH}$, $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$
	IV	bruin	1,33	$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$	$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$
	V	bruin	1,33	$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$	$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, iets MnCO_3
	VI	zwart	2,00	$\gamma\text{-MnO}_2$	$\gamma\text{-MnO}_2$, CO_2
Mn-oxydes bereid door heterogene oxydatie in model-exponenten	bed 1 VII	donkerbruin	1,49	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, $\gamma\text{-MnOOH}$ (veel), $\alpha\text{-MnOOH}$	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, $\gamma\text{-MnOOH}$
	bed 2 VIII	beige	1,38	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, $\gamma\text{-MnOOH}$, MnCO_3 (?)	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, $\gamma\text{-MnOOH}$
	bed 3 IX	bruin	1,29	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (veel), MnCO_3 , SiO_2 (amorf)	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (veel), MnCO_3 , SiO_2 (amorf)
	bed 4 X	beige	1,10	$\alpha\text{-SiO}_2$, $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, MnCO_3 (veel)	MnCO_3 (veel), $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$
Mn-oxydes van praktijkfilters uit:	H'sum XI	donkerbruin	-	$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (zeer zwak) + onbek. spacings	$\gamma\text{-MnO}_2$
	Leiden XII	bruin	-	$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (zwak) + onbek. spacings	$\gamma\text{-MnO}_2$
Mn-oxydes bereid door homogene oxydatie als $[\text{HCO}_3^-]_t =$	340 mg/l XIII	beige	1,18	MnCO_3 + onbekende spacings	$\gamma\text{-MnO}_2$, MnCO_3
	0-150 mg/l XIV	bruinzwart	1,32	$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ "	$\gamma\text{-MnO}_2$
Standaard stoffen uit magazijn	Mn_2O_3 -erts XV	bruinzwart	1,35	$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$	$\gamma\text{-MnO}_2$
	MnCO_3 XVI	wit	1,08	MnCO_3	MnCO_3
	MnO_2 XVII	zwart	1,96	$\gamma\text{-MnO}_2$	$\gamma\text{-MnO}_2$
	Fe_2O_3 XVIII	bruin	-	Fe_2O_3	Fe_2O_3

Tabel II-6

Identificatie van een aantal vaste stoffen m.b.v. kleur, oxydatiegraad, röntgendiffractie en infraroodspectroscopie

die niet kon worden geïdentificeerd. Er is dus geen reden om aan de zuiverheid te twijfelen. De infraroodspectroscopie geeft desalniettemin een spectrum, dat overeenkomst vertoont met dat van γ - MnO_2 . Hetzelfde geldt voor de oxydes II, XI, XII en XIV uit Tabel II. 6. Duidelijk gaat dit echter niet op voor de oxydes uit de eigen model-experimenten (VII t/m X) en voor de overige mangaanoxydes, die bereid zijn door reductie van KMnO_4 met behulp van N_2H_4 , hydrazine (I en III t/m V).

Of een verklaring voor dit verschijnsel toch moet worden gezocht in kleine hoeveelheden van bepaalde verontreinigingen is een open vraag. De mangaanoxydes van de praktijkzanden geven geen karakteristieke absorpties, zodat het toepassen van infraroodspectroscopie geen voordelen biedt boven de röntgendiffractie, hoewel ook deze laatste methode zelfs de sterkste reflecties van Mn_3O_4 zwak aangeeft.

II. 5. 4. Magnetische eigenschappen

Bij de vraag hoe men zich de structuur van het mangaanoxyde moet voorstellen en hoe deze verandert, als dooroxydatie optreedt, hebben we naast de reeds genoemde methoden ook de aandacht gericht op methoden, die van het magnetisch gedrag gebruik maken. Het is in de literatuur over ontmanging steeds weer de vraag of men zich oxydes als Mn_3O_4 moet opgebouwd denken uit twee- en driewaardig of uit twee- en vierwaardig mangaan. In waterig milieu is driewaardig mangaan zeer instabiel en disproportioneert daarom snel in twee- en vierwaardig. Het is echter goed denkbaar, dat driewaardig mangaan als oxyde in kristallijne toestand wel stabiel is.

Het magnetisch gedrag van deze drie soorten mangaanionen kan men op drie manieren leren kennen [34], namelijk uit:

1. susceptibiliteitsmetingen
2. metingen van antiferromagnetische overgangen
3. metingen met behulp van electronenspinresonantie (E.S.R.).

II. 5. 4. 1. Susceptibiliteitsmetingen

De susceptibiliteit wordt gedefinieerd als de magnetisatie per eenheid van magnetische veldsterkte per volume-eenheid:

$$X = \frac{I}{H} \quad (\text{II. 16})$$

waarin: I = magnetisatie per volume-eenheid
H = magnetische veldsterkte.

Na enige herleidingen volgens de literatuur [35] vindt men voor de oxydes der overgangselementen het effectief permanent magnetisch

moment:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+1)} \quad (\text{II. 17})$$

waarin: n = aantal ongepaarde electronen per ion.

De eenheid voor het magnetisch moment is het Bohr-magneton.

μ_{eff} ingevuld geeft:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2\mu_{\text{eff}}^2}{3KT} \quad (\text{II. 18})$$

waarin: N = getal van Avogadro

$\beta = \frac{eh}{4\pi m^2}$ met e = lading van electron

m = massa van electron

h = constante van Planck

k = constante van Boltzmann.

De onderlinge verschillen in susceptibiliteiten van verschillende mangaanoxides zijn vrij klein [36, 37] en de zuiverheid van de op een filterbed gevormd mangaanoxide moet niet te hoog worden geacht. Daarom is het voorstelbaar, dat susceptibiliteitsmetingen aan dergelijke oxides zeer moeilijk, zo niet onmogelijk zijn. Bovendien kunnen slechts metingen worden verricht, indien de stoffen zo verdund zijn in een diamagnetische stof, dat onderlinge interacties tussen de mangaanionen volledig worden geëlimineerd. Heeft men deze verdunning niet, dat wijken de gemeten waarden sterk af. Vanwege deze bedenkingen zijn geen susceptibiliteitsmetingen uitgevoerd.

II. 5. 4. 2. Metingen van antiferromagnetische overgangen

Heeft men echter te maken met sterke interacties tussen de mangaanionen in een oxyderooster, dan leidt dit tot antiferromagnetisme. Wordt van een antiferromagnetische stof de susceptibiliteit als functie van de absolute temperatuur uitgezet, dan krijgt men een grafisch verloop zoals in Fig. II. 8 is aangegeven.

Het overgangspunt van de ene kromme op de andere wordt het Neél-punt of de Neél-temperatuur genoemd [38, 39].

Boven het Neél-punt blijkt er tussen de susceptibiliteit ende absolute temperatuur het volgende verband te bestaan:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (\text{II. 19})$$

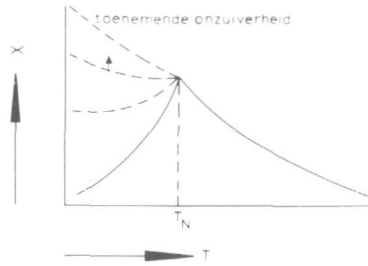


Fig. II. 8

De susceptibiliteit van een antiferromagnetische stof als functie van de absolute temperatuur.

waarin: C = Curie-constante

θ = Curie-Weissconstante of θ -temperatuur is.

Over het algemeen liggen de Neél-punten bij temperaturen van 40 tot 125^oK [37, 40].

De moeilijkheden, die zich hier voordoen, bestaan in de eerste plaats hieruit, dat volgens de literatuur Mn_3O_4 en Mn_2O_3 niet blijken te voldoen aan de wetmatigheid van Curie-Weiss. Bovendien is ook hier de zuiverheid van het mangaanoxyde in het geding. Hierdoor treedt zo'n sterke vervorming op van de X - T -kromme, dat zij voor oneindig verdunde systemen bij benadering kan worden beschreven met:

$$X = \frac{C}{T} \quad (\text{II. 20})$$

Een verflauwing van het maximum geeft een vervaging in Neél-punt (Fig.II.8). Met de verontreiniging in de op de bedden gevormde oxydes is niet te verwachten, dat deze methode nieuwe informatie zal verschaffen.

II. 5. 4. 3. Metingen met behulp van electronenspin-resonantie

Deze methode kan alleen worden toegepast op zuiver paramagnetische dat wil zeggen op oneindig verdunde stoffen. Bovendien moeten de stoffen zuiver zijn om nevenabsorpties te vermijden [41, 42, 43].

Het is duidelijk, dat deze methode niet kan worden toegepast op de vaste mangaanoxydes. Wel ligt hierin een mogelijkheid om meer informatie te krijgen over de toestand, waarin het tweewaardig mangaanion in het te ontmanganen water voorkomt.

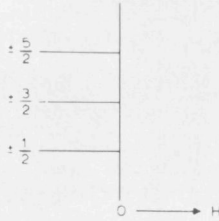


Fig. II. 9

De drie niveaus van de electronenspins zonder magnetisch veld.

Het principe van de electronenspinresonantie is onder te verdelen in twee effecten. In de eerste plaats een opsplitsing in energieniveaus van electronentoestanden tengevolge van het aanleggen van een magnetisch veld, waardoor interactie optreedt tussen het spinmoment van het ongepaarde electron en het magneetveld. In de tweede plaats een opsplitsing, veroorzaakt door een interactie tussen het electronenspinmoment en het kernspinmoment, de zogenaamde "spin-spinkoppeling".

De met het tweede effect gepaard gaande energieën zijn veel kleiner dan die van het eerste effect en veroorzaken als zodanig een hyperfijnstructuur.

Voor mangaan(II) in oplossing geldt: $S = 5/2$ en $I = 5/2$.

S is het totale electronenspinquantumgetal en I het totale kernspinquantumgetal.

Beschouwen we het nulpunt van de magnetische veldsterkte en houden we alleen rekening met de electronenspin, dan kunnen we drie niveaus onderscheiden (Fig. II. 9). In de oplossing treedt een dusdanige tuimeling van de ionen op, dat we de verschillen tussen deze niveaus niet zien, maar slechts één niveau waarnemen als een gemiddelde van de drie.

Dit energieniveau wordt door de interactie met een magnetisch veld opgesplitst in twee, waarna elk niveau ten gevolge van spin-spinkoppeling nog eens een splitsing in $2I + 1 = 6$ niveaus ondervindt (Fig. II. 10).

Stelt men de apparatuur in op een bepaalde frequentie, dus een bepaalde energie, dan krijgt men door de magnetische veldsterkte te variëren zes absorptiepieken, die behoren bij de overgangen corresponderend met de selectieregels: $\Delta m_S = \pm 1$ en $\Delta m_I = 0$.

m_S en m_I zijn de componenten in de veldrichting behorende bij respectievelijk S en I .

De metingen, verricht op de Afdeling Fysische Chemie der Technische

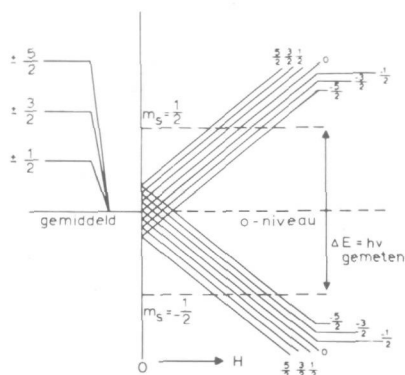


Fig. II. 10

De opsplitsing van het gemiddelde energieniveau tengevolge van een magnetisch veld in tweemaal zes niveaus.

Hogeschool te Delft, met de Varian E-3 EPR-spectrometer aan vaste mangaanverbindingen, zoals mangaanoxydes, -sulfaat en -carbonaat, gaven overeenkomstig de verwachtingen geen opsplitsing in pieken te zien.

Watermonsters met 1 mg. mangaan per liter en wisselende pH-waarden van 3,3 tot 10,5 bij kamertemperatuur vertoonden alle identieke absorptiespectra met de bovenvermelde zes pieken.

Van een wisselende H_2O -omringing van de Mn^{2+} -ionen is niets waargenomen. Te verwachten was namelijk dat bij pH-waarden hoger dan zeven H_2O -moleculen door OH^- -groepen zouden worden vervangen.

Bij pH-waarden hoger dan 8,7 gaan de intensiteiten der pieken afnemen tot bij pH = 10,5, waar een spectrum zonder pieken is gevonden, omdat door homogene oxydatie het tweewaardig mangaan in vast oxyde is omgezet. Als bicarbonaat werd toegevoegd, trad de verlaging van intensiteit bij nog lagere pH-waarden op vanwege de vorming van mangaancarbonaat. Voor het overige bleef alles gelijk.

Vanuit de veronderstelling, dat het uitblijven van de verwachte veranderingen te wijten zou zijn aan het vloeistofmilieu, waardoor ionen mobiel zijn en niet aan een bepaalde plaats gebonden, zijn dezelfde experimenten nogmaals uitgevoerd, maar nu bij $-196^{\circ}C$ met behulp van vloeibare stikstof in een Dewar-vat. Dat ook hier de spectra geen opsplitsing vertoonden, was misschien een gevolg van de invries-techniek, waardoor de ionen steeds "clusters" vormen, zodat het paramagnetisch gedrag zou moeten afnemen. Deze clustervorming is ver-

hinderd door met behulp van glycerol de viscositeit van de oplossing op te voeren.

De glycerol-watervedhouding was ongeveer 5 : 4.

De spectra waren nu inderdaad beter, maar ook weer allen onderling identiek in breedte en afstand van de pieken. Er ontstonden echter naast de zes hoofdpeken bij elk twee nevenpiekjes. De verklaring voor het optreden van deze laatste piekjes kan zijn, dat nu niet alleen de overgangen $\Delta m_I = 0$, maar ook die van $\Delta m_I = 1$ optraden, hetgeen een gevolg is van de oriëntatie, die de spins innemen bij het invriezen. Hoe meer glycerol wordt toegevoegd des te sterker dit effect optreedt. Het blijkt dus volkomen onafhankelijk te zijn van de octaëdrische structuur van het mangaan-watercomplex [44].

De conclusie, die we tenslotte hier kunnen trekken, is, dat we noch met magnetische susceptibiliteitsmetingen, noch met antiferromagnetische overgangen, noch met E.S.R. enige informatie aangaande karakteristieke eigenschappen van de mangaanoxydes kunnen verkrijgen.

Wat betreft het mangaan in zeer verdunde waterige oplossingen, zou de structuur van het complex niet veranderen, zodat we zouden kunnen aannemen, dat het mangaan(II) steeds als $Mn(H_2O)_6^{2+}$ -complex aanwezig is. Toch zijn er complexconstanten van aniongroepen met Mn^{2+} bekend, zodat de conclusie moet luiden, dat er met behulp van E.S.R. geen definitieve uitspraak is te doen over de complexstructuur.

II. 5. 5. ζ -potentialen

Teneinde te weten hoe de hechting van mangaanoxyde op zand als draager kan plaatsvinden en welke methode voor het opgang brengen van de ontmanging op grond daarvan het meest voor de hand ligt, is het gewenst van de elektrische oppervlakteladingen van mangaanoxydes en zand zowel het teken als ook de grootte te kennen. Volledigheids-halve zij hier ook reeds vermeld, dat deze oppervlakteladingen van invloed kunnen zijn op de transportsnelheden van reactanten naar en/of reactieproducten van een oppervlak met een bepaalde lading (Hoofdstuk V).

Een veel gebruikte maat voor deze oppervlakteladingen is de zogenaamde ζ -potentiaal. Dit is de potentiaal ter plaatse van het hydrodynamisch afschuifvlak.

Omdat mangaanoxydecolloïden en vanzelfsprekend zand in nog veel sterker mate instabiel zijn om ze in water gesuspendeerd te houden, valt de methode van de micro-electroforese ter bepaling van de ζ -potentiaal hier buiten beschouwing. Daarom zal zowel voor mangaanoxydes op zand als ook voor kale zanden de ζ -potentiaal worden bepaald door de stromingspotentiaal over een bed te meten. Hoe dit

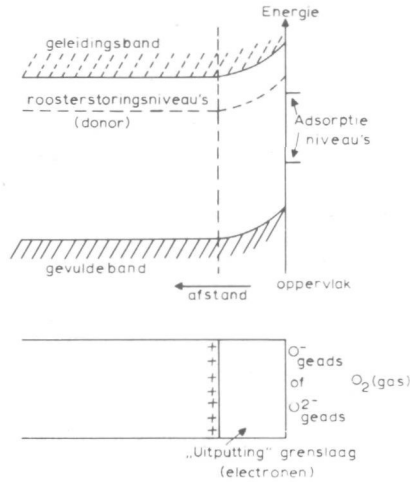


Fig. II. 11

Het kwalitatief verloop van de potentiaal als zuurstof op een oxyde wordt geadsorbeerd.

gebeurt, wordt in Appendix A. 5 beschreven.

Uit de aard der zaak zijn wij in dit hoofdstuk geïnteresseerd in de ζ -potentiaal van mangaanoxydes, terwijl die van zanden in het volgende hoofdstuk (III. 3) ter sprake zal komen.

Bij mangaanoxydes is het oppervlak electrisch geladen door adsorptie van ionen aan of afsplitsing van ionen uit oppervlaktemoleculen.

De ionen, die verantwoordelijk zijn voor deze lading, noemt men de potentiaal-bepalende ionen. Voor mangaanoxydes zijn dit:

Mn^{2+} , H^+ , OH^- , O^- of $O^{\cdot-}$.

In Fig. II. 11 is kwalitatief het verloop van de potentiaal aangegeven als zuurstof op een oxyde wordt geadsorbeerd.

Voor het iso-electrisch punt van mangaanoxydes wordt in de literatuur [45] de waarde $pH = 4$ gegeven. Helaas wordt daarbij niet vermeld voor welk mangaanoxyde met welke oxydatiegraad dit geldt.

In het pH -gebied van 7 en hoger zullen de mangaanoxydes zeker een negatieve oppervlaktelading hebben.

Met de in Appendix A. 5 aangegeven methode werd voor een optimaal werkend mangaanoxyde de vrij sterk negatieve potentiaal gevonden van -150 mV. De nauwkeurigheid was niet groot, omdat κ tijdens de metingen ging toenemen; waarschijnlijk doordat ionen van het mangaanoxyde in oplossing gingen.

II.6. Hoogspanningsselectroforese

In waterig milieu hebben metaalionen de neiging om de electronen in de buitenste schil te stabiliseren. Dit gebeurt door met H_2O een coördinatieve binding aan te gaan.

Volgens Morgan [4] kan Mn^{2+} 6 H_2O -moleculen binden, waarbij elk H_2O -molecuul een vrij electronenpaar heeft. De ruimtelijke structuur is een octaëder met Mn^{2+} in het centrum en H_2O op de hoekpunten. In zuur of neutraal milieu komt het Mn^{2+} -complex voor als $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, terwijl bij hogere pH-waarden H_2O -moleculen door OH^- -groepen worden vervangen. De lading van het complex kan dan van positief in negatief veranderen.

Behalve door OH^- kan H_2O ook door HCO_3^- -groepen worden vervangen [4, 46]. Zowel $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$ als ook $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{HCO}_3^+$ zijn beide éénwaardig positief. Als nog een tweede molecuul H_2O door een OH^- -groep vervangen wordt, krijgt men $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$ of meestal kortweg $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Dit is neutraal van lading, evenals MnCO_3 . De oplosbaarheidsproducten en complexconstanten zijn vermeld in Tabel II. 2.

Om na te gaan met welke lading het mangaanion in het water onder wisselende omstandigheden van pH en HCO_3^- -concentratie voorkomt, is hoogspanningsselectroforese toegepast. Hiervoor is gebruik gemaakt van de apparatuur, die op het Interuniversitair Reactor Instituut (I.R.I.) te Delft aanwezig is. De gebruikte papierstrook van één meter lengte wordt gedrenkt in een elektrolyet-oplossing met steeds constante ionensterkte. Op een bepaald punt wordt 10 tot 20 microliter van de radioactieve mangaanhoudende vloeistof gebracht. Deze strook wordt gespannen en met behulp van twee gegeleerde polen wordt een spanning van 8000 V over deze strook gezet.

Onder invloed van deze spanning gaan de positieve ionen naar de negatieve en de negatieve ionen naar de positieve pool lopen. Uit de richting en de afstand, die de ionen gedurende bijvoorbeeld een uur hebben afgelegd door het met elektrolyet bevochtigde papier, kan worden afgeleid of bepaalde ionen positief, dan wel negatief zijn. Hieruit kan men een kwalitatief beeld krijgen van de grootte van de lading.

Bij de gebruikte Mn-oplossingen bleken de radioactieve Mn^{54} -ionen steeds naar de negatieve pool te gaan met snelheden, die afhankelijk zijn van het milieu, zoals uit Tabel II. 7 en Fig. II. 12 blijkt.

Uit de experimentele resultaten blijkt, dat er steeds van een positief geladen Mn-complex sprake is. Verder mag de conclusie worden getrokken, dat dit complex bij hogere pH-waarden van twee- naar éénwaardig zal overgaan, maar verder mogen hierover geen kwantitatieve uitspraken worden gedaan, omdat de verplaatsingssnelheid van de ionen beïnvloed wordt door het zogenaamde relaxatie-effect. Dit effect treedt op, doordat bij de beweging van het ion door de bevochtigde papierstrook de watermantel zich niet bolsymmetrisch mee

pH	[NaCl] = 6,3.10 ⁻³ g/mol/l	[NaCl] = 3,15.10 ⁻³ g/mol/l [NaHCO ₃] = "	[NaHCO ₃] = 6,30.10 ⁻³ g/mol/l
1	82	88,5	95
3	42	53	69
4	31,5	31	30,5
5,5	27,5	25	23,5
8,37	27,0	21	14

Tabel II. 7

Hoogspanningselectroforese. De snelheden van de Mn-ionen in cm/uur bij verschillende pH-waarden en elektrolyten, maar met constante ionensterkte.

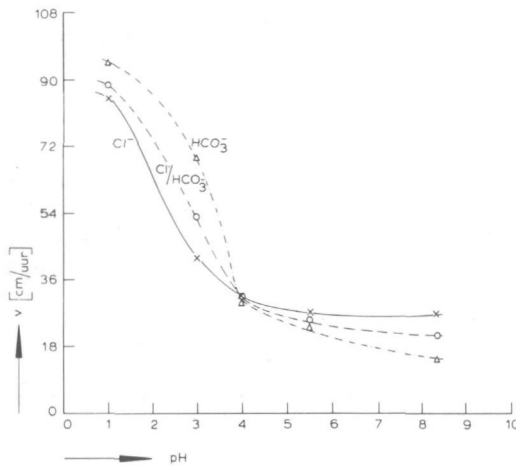


Fig. II. 12

De snelheid van de mangaanionen als functie van de pH bij aanwezigheid van verschillende elektrolyten.

verplaatst, doch meer of minder achterblijft. Dit heeft een remmende werking op de beweeglijkheid van het ion.

Verder blijkt, dat bij de hogere pH-waarden het Mn-ion in HCO_3^- -milieu het langzaamst loopt, waarschijnlijk tengevolge van het feit, dat het $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{HCO}_3^+$ -complex groter is.

II.7. Mangaan(II)-adsorptie op mangaanoxydes

Bij heterogene katalytische reacties, waarbij twee reactanten in het spel zijn, kan er of één of kunnen beide in geadsorbeerde toestand reageren. In het eerste geval spreekt men van een "single site"-, in het tweede geval van een "dual site"-reactiemechanisme.

Daarom is het van belang de Mn^{2+} -adsorptie onder verschillende omstandigheden te kennen. Uit de relatie tussen adsorptie- en reactiesnelheid (Hoofdstuk IV) kan men zich een beeld vormen welk reactiemechanisme het meest waarschijnlijk is.

De Mn^{2+} -adsorptie wordt gemeten aan een mangaanoxyde, dat de optimale katalytische activiteit vertoont. De aard en de samenstelling van de buitenste laag is onder bepaalde omstandigheden bepalend voor de reactiesnelheid; omgekeerd wordt hier de reactiesnelheid onder bepaalde omstandigheden karakteristiek geacht voor de aard en de samenstelling van de buitenste laag mangaanoxyde, waaraan de adsorptie wordt gemeten. De maximale ontmanganingssnelheid met een reactiesnelheidsconstante van $k = 18 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ bij $pH = 8,37$; $[HCO_3^-]_t = 400 \text{ mg/l}$ als $NaHCO_3$ toegevoegd; $[O_2] = 8 \text{ mg/l}$; $v_0 = 10 \text{ m/uur}$; temperatuur = $22^\circ C$ en $d_{\text{zand}} = 0,085-0,100 \text{ cm}$ is steeds de toestand, waarop wordt gerefereerd (Hoofdstuk IV) vóór en ná de meting van elke adsorptie-isotherm.

Als het zand met een mangaanoxyde is bedekt, dat de vereiste ontmanganingssnelheid geeft onder de genoemde omstandigheden, wordt het gehele systeem met zuurstofvrije stikstof zuurstofvrij gemaakt, althans tot zo'n lage O_2 -concentratie gebracht, dat geen ontmanging door oxydatie wordt waargenomen. Daarna wordt met O_2 - en Mn-vrij water het mangaanhoudende water verdrongen. Vervolgens wordt de kolom met zand, bedekt met mangaanoxyde, in een recirculatie-opstelling opgenomen (Fig. II. 13).

De pH wordt met CO_2 of verdunde natronloogoplossing op een bepaalde waarde gehouden.

De O_2 -concentratie wordt gemeten met een Beckman zuurstofmeter type 777 of een Electrofact pH-meter type 53 A, maar nu als zuurstofmeter. Beide maken gebruik van een Ag/Au-electrode.

Het water wordt met behulp van een Eheim-centrifugaalpomp, neerwaarts door de kolom, rondgepompt, terwijl het debiet wordt gemeten met een flowrate-meter en geregeld met een naaldventiel.

Ter bepaling van de adsorptie-isothermen wordt de mangaanconcentratie bepaald met Mn^{54} als radiologische tracer (App. A. 2. 3).

In de perfect geroerde menger wordt een bekende hoeveelheid mangaan toegevoegd. Als geen mangaan zou worden geadsorbeerd, kan men de mangaan eindconcentratie in het gehele circuit berekenen. Uit de mangaanalalyse volgt echter dat een lagere mangaanconcentratie in het water aanwezig is.

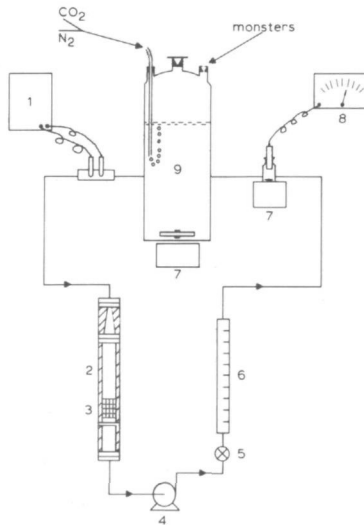


Fig. II. 13

De recirculatie-opstelling voor de Mn^{2+} -adsorptie-experimenten. 1 = pH-meter; 2 = perspexkolom; 3 = zandbed met mangaanoxyde; 4 = centrifugaalpomp; 5 = naaldventiel; 6 = flowmeter; 7 = magnetische roermotor; 8 = O_2 -meter; 9 = vat, waarin pH en O_2 -concentratie wordt geregeld en waaruit de monsters worden genomen.

Uit het verschil van de berekende en gemeten concentratie kan men de totale hoeveelheid op het mangaanoxyde geadsorbeerde mangaan berekenen. Deze hoeveelheid kan men als functie van de gemeten eindconcentratie uitzetten. In Fig. II. 14 is dit gedaan voor verschillende pH-waarden (zie Tabel II. 8).

Om na te gaan of deze resultaten kunnen worden beschreven met de oorspronkelijk door Van Bemmelen gegeven en de later zo genaamde Freundlich-adsorptie-isotherm, die wij eerlijkheidshalve liever de Van Bemmelen-Freundlich-relatie noemen:

$$\frac{a}{m} = c [Mn^{2+}]_{\text{eind}}^{1/n} \quad (\text{II. 21})$$

waarin: a = hoeveelheid geadsorbeerd

m = hoeveelheid adsorbens

c en n = constanten

$$\text{of: } \log a = \log mc + \frac{1}{n} \log [Mn^{2+}]_{\text{eind}} \quad (\text{II. 21a})$$

pH = 8,35 [OH ⁻] = 2,24.10 ⁻⁶		pH = 8,00 [OH ⁻] = 10 ⁻⁶		pH = 7,65 [OH ⁻] = 4,47.10 ⁻⁷	
[Mn ²⁺] _{eind} in mg/l	Mn ²⁺ geads. in mg.	[Mn ²⁺] _{eind} in mg/l	Mn ²⁺ geads. in mg.	[Mn ²⁺] _{eind} in mg/l	Mn ²⁺ geads. in mg.
0,095	0,118	0,140	0,069	0,273	0,059
0,320	0,355	0,379	0,182	0,581	0,113
0,533	0,651	0,616	0,274	1,197	0,215
0,770	0,799	0,924	0,415		
1,007	1,036	1,209	0,504		
1,292	1,125	1,493	0,593		
1,560	1,154	1,789	0,652		
2,133	1,420	2,086	0,711		
3,389	1,480	3,354	0,800		

Tabel II. 8

De hoeveelheid geadsorbeerd Mn²⁺ als functie van [Mn²⁺]_{eind} bij verschillende pH-waarden. [HCO₃⁻]_t = 300 mg/l en [Na⁺] = 113 mg/l; V_{tot} = 2.500 cm³; d = 0,085 - 0,100 cm; O = 4,52 cm²; L = 7,3 cm;

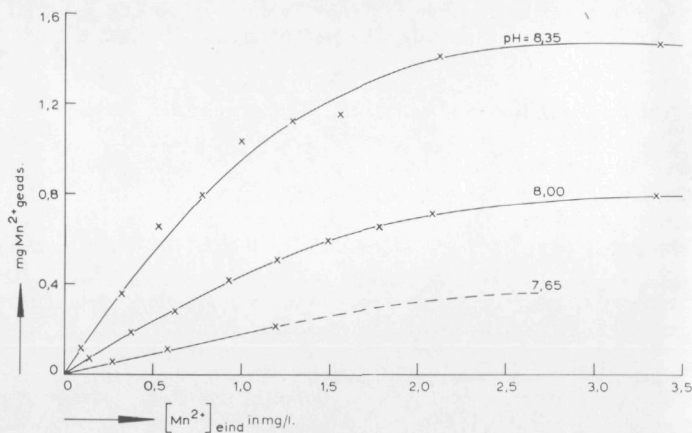


Fig. II. 14

De Mn²⁺-adsorptie-isothermen op Mn₃O₄ bij verschillende pH-waarden.

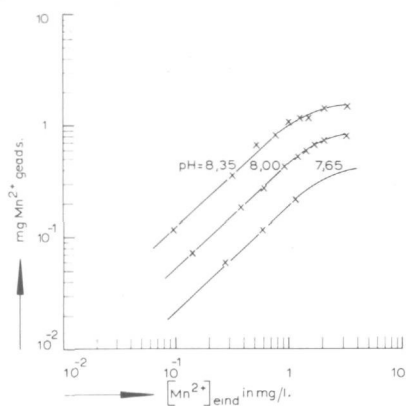


Fig. II. 15

De Mn^{2+} -adsorptie-isothermen bij verschillende pH-waarden, dubbel-logaritmisch uitgezet.

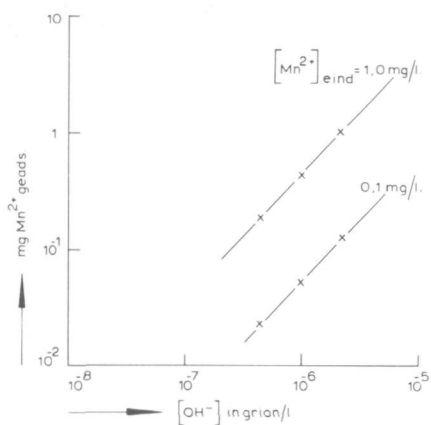


Fig. II. 16

De Mn^{2+} -adsorptie als functie van de OH^- -concentratie bij verschillende Mn^{2+} -eindconcentraties.

zijn ze in Fig. II. 15 dubbel-logarithmisch nogmaals uitgezet. Uit deze grafiek kan men de exacte waarden voor mc en n bepalen voor mangaanconcentraties tot 1 mg/l; daarna gaat afwijking optreden.

Voor pH = 8,35 geldt $a = 1,04 [\text{Mn}^{2+}]_{\text{eind}}^{1/1,107}$

pH = 8,00 $a = 0,44 [\text{Mn}^{2+}]_{\text{eind}}^{1/1,07}$

pH = 7,65 $a = 0,18 [\text{Mn}^{2+}]_{\text{eind}}^{1/1,07}$

Als voor een bepaalde mangaan-eindconcentratie de hoeveelheid ge-adsorbeerd mangaan als functie van de OH⁻-concentratie wordt uitgezet (Fig. II.16), kan daaruit de exponent van de OH⁻-concentratie worden bepaald.

$$a = q [\text{OH}^-]^{1,08}$$

Gecombineerd geeft dit:

$$a = 1,32 \cdot 10^6 [\text{Mn}^{2+}]_{\text{eind}}^{1/1,07} [\text{OH}^-]^{1,08}$$

a in mg Mn²⁺

[Mn²⁺] in mg/l

[OH⁻] in grion/l

Als bovendien de Na⁺-concentratie wordt gevarieerd door wisselende hoeveelheden NaHCO₃ (Tabel II.9 en Fig.II.17, Fig. II.18 en Fig.II.19),

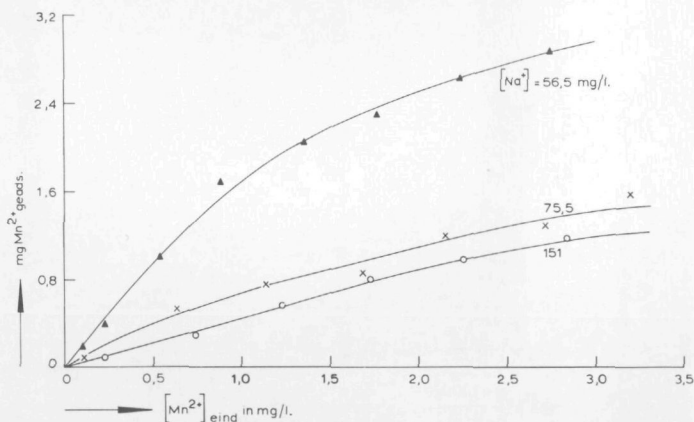


Fig. II. 17

De Mn²⁺-adsorptie-isothermen bij verschillende Na⁺-concentraties.

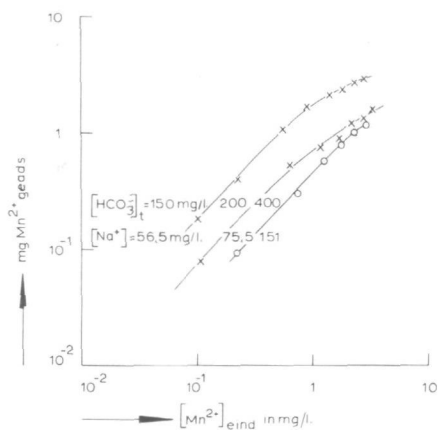


Fig. II. 18

De Mn^{2+} -adsorptie-isothermen bij verschillende Na^+ -concentraties, dubbel-logaritmisch uitgezet.

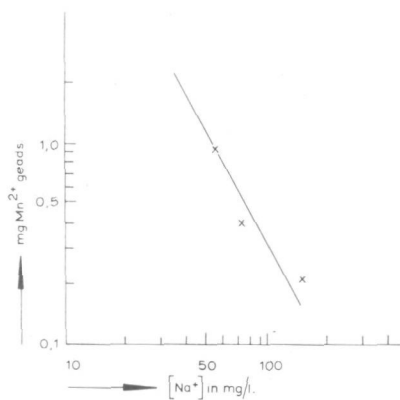


Fig. II. 19

De Mn^{2+} -adsorptie als functie van de Na^+ -concentratie bij een bepaalde Mn^{2+} -eindconcentratie.

[Na ⁺] = 56,5 mg/l [HCO ₃ ⁻] _t = 150 mg/l		[Na ⁺] = 75,5 mg/l [HCO ₃ ⁻] _t = 200 mg/l		[Na ⁺] = 151 mg/l [HCO ₃ ⁻] _t = 400 mg/l	
[Mn ²⁺] _{eind} in mg/l	Mn ²⁺ geads. in mg	[Mn ²⁺] _{eind} in mg/l	Mn ²⁺ geads. in mg	[Mn ²⁺] _{eind} in mg/l	Mn ²⁺ geads. in mg
0,103	0,185	0,109	0,078	0,224	0,092
0,229	0,390	0,633	0,525	0,737	0,299
0,549	1,061	1,139	0,750	1,225	0,567
0,890	1,684	1,693	0,860	1,724	0,811
1,363	2,050	2,156	1,190	2,258	0,970
1,785	2,294	2,715	1,287	2,827	1,165
2,242	2,635	3,204	1,580		
2,746	2,867				

Tabel II-9

De hoeveelheid geadsorbeerd Mn²⁺ als functie van [Mn²⁺]_{eind} bij verschillende hoeveelheid toegevoegd NaHCO₃. pH = 8,35; V_{tot} = 2.400 cm³; d = 0,085 - 0,100 cm; O = 4,52 cm²; L = 7,3 cm.

wordt:

$$a = \frac{26,7 [\text{Mn}^{2+}]_{\text{eind}}^{1/1,07} [\text{OH}^-]^{1,08}}{[\text{Na}^+]^{\sim 2}}$$

[Na⁺] in grion/l

Men ziet dus, dat de hoeveelheid geadsorbeerd mangaan op katalytisch optimaal actief mangaanoxyde in O₂-vrij milieu toeneemt met de mangaaneindconcentratie en de pH in de oplossing en afneemt met stijgende Na⁺-concentratie. In analogie hiermee kan men ook zeggen, dat de hoeveelheid geadsorbeerd mangaan(II) afneemt met toenemende H⁺- en Na⁺-concentratie; met andere woorden de positieve Mn²⁺-, Na⁺- en H⁺-ionen verdringen elkaar van het negatieve oppervlak.

De door Tillmans [47] gemeten adsorptie-isothermen van Mn²⁺ op MnO₂ zijn tot 1 mg/l ook redelijk met de Van Bemmelen-Freundlich-relatie te beschrijven, zoals in Fig. II. 20 en II. 21 is aangegeven. De adsorptie op MnO₂ is ook bij lagere pH-waarden groter dan bij Mn₃O₄.

Aangezien de Mn²⁺-adsorptie bij de ontmanging geen wezenlijke rol speelt, is verder geen aandacht besteed aan andere adsorptieve verschijnselen, zoals de overigens interessante Donnan-evenwichten.

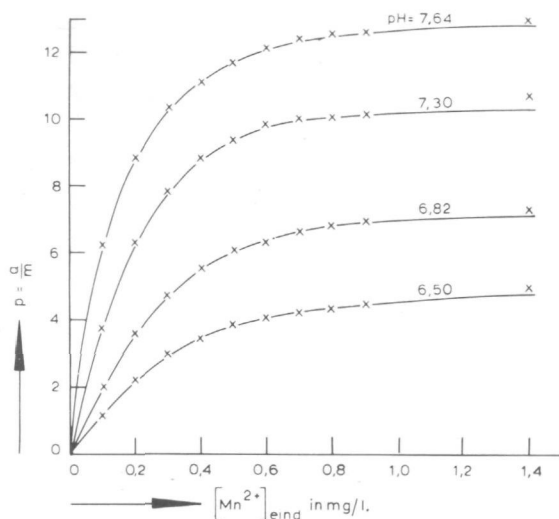


Fig. II. 20

De Mn^{2+} -adsorptie-isothermen op MnO_2 bij verschillende pH-waarden. [47].

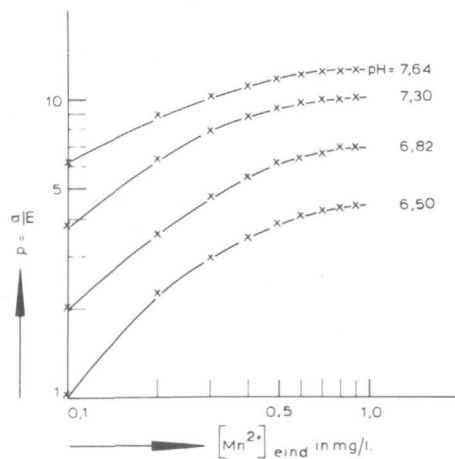


Fig. II. 21

De Mn^{2+} -adsorptie-isothermen op MnO_2 bij verschillende pH-waarden, dubbel-logaritmisch uitgezet. [47].

II.8. Vergiftiging van de katalysator

Het is de bedoeling in deze paragraaf na te gaan door welke oorzaken de katalysator van zijn optimale activiteit kan gaan afwijken. Uit het voorgaande is immers duidelijk geworden, dat de katalysator mangaanoxyde een sleutelpositie inneemt in het gehele ontmanganingsgebeuren.

Aangetoond is dat de grootste katalytische activiteit optreedt bij een zo laag mogelijke oxydatiegraad van een mangaanoxyde, in ons geval vooral van Mn_3O_4 , hausmanniet.

Omdat er steeds twee concurrerende reacties zijn, namelijk de nieuwe vorming van een laag oxyde en de dooroxydatie hiervan naar een hoger oxyde, wordt de bovengenoemde norm steeds bedreigd.

Een mangaanoxyde met een hogere oxydatiegraad, zelfs met dezelfde kristalstructuur, is als een katalysatorvergift te beschouwen.

Een dergelijke verandering in oxydatiegraad met behoud van dezelfde kristalmodificatie treedt op, als men met O_2 -concentraties boven de 10 mg/l gaat werken (zie II. 5. 1 en IV. 5).

Verandering van oxydatiegraad en kristalstructuur treedt op als sterkere oxydantia dan luchtzuurstof worden gebruikt, zoals in I. 2. 1. is aangegeven. Zo wordt om een bed zogenaamd te regenereren of om grotere doorstromselheden mogelijk te maken wel eens $KMnO_4$ toegevoegd. Omdat na enige tijd de ontmanging geheel ophoudt, zegt men wel [48] dat het filter gedesinfecteerd is, met andere woorden de mangaanconsumerende micro-organismen zijn afgestorven.

Onze fysisch-chemische verklaring is, dat $KMnO_4$ het geadsorbeerde Mn^{2+} heeft geoxydeerd tot MnO_2 . Dit oxyde aan het oppervlak van het filtermateriaal heeft een grote adsorptiecapaciteit zoals in de vorige paragraaf is gebleken, maar zij is niet in staat de Mn^{2+} -oxydatie te onderhouden. In een modelexperiment, waarin het mangaanoxyde een goede katalytische activiteit heeft, wordt hetzelfde gesignaleerd, zoals in Fig. II. 22 is getekend. Precies dezelfde verschijnselen treden op, als men in plaats van $KMnO_4$ een 1 N H_2SO_4 -oplossing over een dergelijk bed stroomt. Hier echter wordt het driewaardig mangaan gedisproportioneerd in tweewaardig mangaan, dat met de zwavelzuuroplossing van het bed meestroomt, en vierwaardig in MnO_2 , dat achterblijft en oorzaak is van de bovenbeschreven verschijnselen. Het zal duidelijk zijn, dat men steeds hetzij continu, hetzij discontinu $KMnO_4$ zal moeten blijven doseren, als men daar éénmaal mee is begonnen.

Een ander nadeel van deze $KMnO_4$ -dosering is het verbreken van de sterke hechting van de kristallijne structuur van het mangaanoxyde op zand. Het Mn_3O_4 wordt doorgeoxydeerd tot MnO_2 ; hierdoor wordt zuurstof opgenomen en valt de gehele structuur uit elkaar. Het zwarte, zeer fijn verdeelde MnO_2 loopt voor een gedeelte door het bed,

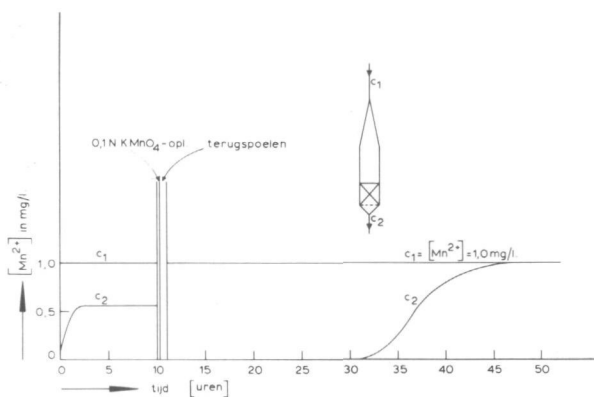


Fig. II. 22

De invloed van KMnO_4 op de katalytische activiteit van het Mn-oxyde.

komt in het leidingnet en veroorzaakt "zwart water". Ook de zwavelzuurbehandeling geeft dit "zwarte water".

Een ander katalysatorvergift deed zich bij de modelexperimenten voor in de vorm van MnCO_3 , als mineraal rhodochrosiet genoemd. Hoewel onder normale omstandigheden het in Tabel II. 2 gegeven oplosbaarheidsproduct $L_{\text{MnCO}_3} = 3,9 \cdot 10^{-11}$ ruimschoots wordt bereikt, slaat het MnCO_3 toch niet neer in de homogene waterfase noch op het mangaanoxyde-oppervlak onder ontmanganingsomstandigheden. Het is dan metastabiel aanwezig. Zet men echter de vloeistofstroom door een ontmanganend bed stil, dan ziet men vaak de middelbruine kleur van het mangaanoxyde in verloop van een tiental uren grauer worden. Door middel van röntgendiffractie wordt dan MnCO_3 aangetoond. De ontmanganingssnelheid wordt, afhankelijk van de bedekking door MnCO_3 , meer of minder verlaagd. Van het tweewaardig mangaan in MnCO_3 is bekend, dat het zelfs bij $\text{pH} = 11$ à 12 niet wordt geoxydeerd. Het katalytisch actieve mangaanoxyde wordt aldus door het katalytisch inerte MnCO_3 afgeschermd. Mits geen gelijktijdige dooroxydatie van het onderliggende mangaanoxyde is opgetreden, kan een tijdelijke pH-daling tot $\text{pH} = 5$ à $5,5$ gedurende een uur weer, de oorspronkelijke ontmanganingssnelheid geven.

De verlagingen in oxydatiesnelheid tengevolge van de aanwezigheid van α - en γ - MnOOH zijn niet significant. Evenmin is duidelijk onder welke omstandigheden deze oxydes worden gevormd. Misschien tijdens een tijdelijke pH-verhoging bij de experimenten, waardoor wat homogene oxydatie kan optreden.

Buiten de genoemde mangaanverbindingen kunnen in de praktijkfilters nog vele andere organische en anorganische verbindingen worden afgevangen, die zoals is gebleken het röntgenpatroon van mangaanoxydes geheel of gedeeltelijk verstoren.

Welke van al deze verbindingen de katalytische activiteit al of niet verstoren is moeilijk uit te maken. Wel is experimenteel gebleken, dat de katalytische activiteit van ijzer-oxydes lager is dan de optimale activiteit van Mn_3O_4 (Hoofdstuk III).

Als dus ijzeroxyde-solen door de ontijzerings- en nitrificatiezone van een praktijkfilter heen lopen en in de ontmanganingszone worden afgevangen, neemt de oxydatiecapaciteit van deze laatste zone hierdoor aanzienlijk af.

De afvangst van mangaan(II) door coagulatie kan evenwel nog redelijk blijven.

Als echter de oxydatie van ijzer(II) in de bovenste lagen niet voldoende verloopt en dit ijzer in de ontmanganingszone terecht komt, kunnen zwarte amorfe ijzermangaanoxydes ontstaan, die voor een gedeelte in het bed achterblijven en een relatief snelle drukstijging over het bed veroorzaken. Voor een ander gedeelte kunnen zij in de afvoerleidingen van het bed worden teruggevonden.

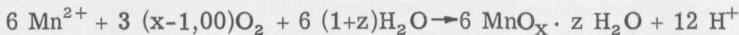
Voor het goed ontmanganen door oxydatie van een bed of een gedeelte daarvan kan men als norm hanteren, dat de gevormde mangaanoxydes min of meer bruine, maar in ieder geval kristallijne, verbindingen zijn en weinig drukverhoging over het bed veroorzaken.

Welke invloeden allerlei andere stoffen, zoals kleimineralen, veldspaten en humuszuren, uitoefenen, is moeilijk vast te stellen.

Behalve dat mangaan met humuszuren en andere organische stoffen complexen kan vormen [49] en als zodanig sterke kleuring aan het water kan geven [50], is het denkbaar dat humuszuren zo'n lage redoxpotentiaal hebben vanwege het anaërobe milieu, waaruit zij afkomstig zijn, dat zij te oxyderen zijn door de zuurstof, die in de vaste mangaanoxydes naar binnen diffundeert. In dat geval worden niet de mangaanionen in het rooster geoxydeerd, maar de humuszuren en blijft een lage oxydatiegraad gehandhaafd.

II. 9. Conclusies voor de praktijk

Afgezien van de mogelijkheid, dat de ontmanganing in de praktijk geheel of gedeeltelijk bacterieel verloopt, is in dit hoofdstuk de aandacht gericht op de fysisch-chemische ontmanganing. Deze blijkt te verlopen volgens een heterogene, autokatalytische, niet-oneindig snelle, aflopende reactie met de bruto-vergelijking:



Beneden pH = 7 is geen oxydatie door zuurstof, opgelost in het water, mogelijk. Bij pH-waarden groter dan 8,6 begint homogene oxydatie

in de waterfase op te treden onder vorming van mangaanoxydes, die gelijktijd een heterogene autokatalytische oxydatie mogelijk maken. Het oxyde, dat hierbij voornamelijk of uitsluitend ontstaat, is Mn_3O_4 , het zogenaamde hausmanniet. Als water in het kristalrooster wordt opgenomen, vormt zich het $Mn_3O_4 \cdot nH_2O$, dat hydrohausmanniet wordt genoemd. Deze oxydes zijn meestal niet stoichiometrisch, zodat zij geen discrete oxydatiegraad maar een oxydatiegraadtraject hebben. Hoe lager deze oxydatiegraad is, des te beter de halfgeleiding van het oxyde is en daardoor des te groter de katalytische activiteit.

Omdat niet het Mn_3O_4 en zeker niet het hausmanniet met een lage oxydatiegraad, thermodynamisch in evenwicht is onder de heersende omstandigheden van het water na beluchting, maar wel het hogere oxyde MnO_2 , zal het aanvankelijk gevormde lage oxyde willen dooroxyderen naar een hoger oxyde, weliswaar met behoud van de tetragonale kristalstructuur van Mn_3O_4 . In verband hiermee is het voorzichtig terugspoelen zonder lucht praktisch van groot belang.

Het ontmanganingsproces zal daarom zo moeten worden gevoerd, dat de vorming van het lagere oxyde steeds sneller is dan de dooroxydatie. De variabelen, die daarvoor belangrijk zijn, komen in de Hoofdstukken IV en V aan de orde.

Aangezien niet alleen de mangaanoxydes maar ook zand als drager, negatieve oppervlakteladingen hebben, is het niet wenselijk de verlangde mangaanoxydes in de homogene vloeistof bij pH-waarden boven 8,6 te laten vormen om ze daarna door het zand te laten afvangen.

De hechting blijkt zo zwak te zijn, dat de oxydes bij periodiek noodzakelijk terugspoelen worden verwijderd.

Men zal daarom het zand zodanig moeten conditioneren, dat op het zand de ontmanganing op gang komt en een mangaanoxydekristalrooster daarop wordt opgebouwd met een goede hechting. Hoe dit kan gebeuren zal in Hoofdstuk III worden besproken.

Het oxyde, dat op het zand wordt gevormd, is steeds Mn_3O_4 en in sommige gevallen ook α - of γ - $MnOOH$, waarvan niet expliciet bekend is, of zij en zo ja in welke mate zij eveneens een katalytische invloed kunnen uitoefenen op de mangaan(II)-oxydatie. Van MnO_2 is experimenteel aangetoond, dat zij wel enige tijd mangaan(II) door adsorptie kan afvangen, maar dat zij de oxydatie niet katalytisch bevordert.

Het gebruik van sterkere oxydatiemiddelen dan zuurstof zoals bijvoorbeeld $KMnO_4$, waardoor MnO_2 wordt gevormd, is ten sterkste af te raden, als men niet de bedoeling heeft een dergelijk oxydatiemiddel voortdurend te doseren.

Ook allerlei andere verbindingen, zoals $MnCO_3$ en Fe_2O_3 zijn als katalysatorvergiften te beschouwen ten opzichte van het katalytisch meest actieve Mn_3O_4 .

Hoofdstuk III

DE INITIATIE VAN DE ONTMANGANING OP ZAND

III. 1. Inleiding

Het initiëren van de ontmanging levert in de praktijk vaak grote moeilijkheden op. Inlooptijden van enkele maanden zijn geen uitzondering. In andere gevallen komt de mangaan(II)-oxydatie in het geheel niet op gang; zelfs niet bij pH-waarden, waarbij overigens een goede ontmanging kan verlopen, mits een actieve katalysator aanwezig is. De vicieuze cirkel, dat men geen ontmanging krijgt bij afwezigheid van een goed oxyde en omgekeerd, dient te worden doorbroken.

In de literatuur worden daarvoor verschillende methoden aangegeven. In (III. 2) komen deze ter sprake.

In dit hoofdstuk zal uitsluitend worden nagegaan hoe op verschillende zanden de heterogene autokatalytische oxydatie zo snel mogelijk op gang kan worden gebracht met zo weinig mogelijk chemicaliën of andere hulpmiddelen. In Nederland is zand als filtermateriaal economisch het gunstigst. Daarom zullen in III. 3 de volgende eigenschappen van zand worden gezien:

- ζ -potentiala
- invloed van zand op de pH van overstromend water
- effectief uitwendig oppervlak.

Hoewel er mangaanhoudende zanden [1] bekend zijn, die een zekere natuurlijke katalytische activiteit hebben, zal in III. 4 worden gepoogd de ontmanging op katalytisch volledig inactieve zanden te initiëren. Dit dient te geschieden bij pH-waarden, waarbij geen homogene oxydatie optreedt, dus bij pH = 8,6 of lager.

Hierdoor wordt voorkomen, dat de negatieve in de vloeistoffase gevormde mangaanoxydes op het negatieve zandoppervlak weliswaar worden afgevangen, maar zo los gebonden, dat zij bij terugspoelen van het bed weer worden verwijderd.

III. 2. Initiatiemethoden

Niet alleen de redoxpotentiala van het oxydatiemiddel, maar vooral ook de reactiekinetiek bepaalt tot welk oxyde het mangaan(II) wordt geoxydeerd. Zowel met KMnO_4 als met O_2 behoort in thermodynamisch opzicht MnO_2 te worden gevormd. Bij de vrijwel momentane oxydatie door KMnO_4 ontstaat inderdaad MnO_2 . Maar bij de langzame oxydatie door zuurstof bij pH-waarden groter dan 8,6 wordt Mn_3O_4 gevonden. Als de oxydatiesnelheid aanzienlijk groter is dan de kris-

talgroeisnelheid, is de waarschijnlijkheid groter, dat het thermodynamisch stabiele oxyde wordt gevormd. Als echter de oxydatiesnelheid wordt bepaald door de snelheid van kristalgroei, is de vorming van een laag, thermodynamisch instabiel, oxyde mogelijk.

In het vorige hoofdstuk is aangetoond, dat vooral het Mn_3O_4 aanzienlijk katalytische activiteit vertoont. α - en γ - $MnOOH$, die ook in de mangaanoxydes van de modelexperimenten zijn gevonden, geven een veel (~ 30 x) lagere activiteit te zien, zoals in ladingsgewijze proeven is gemeten.

Om de inwerktijd van een zandbed te beperken, wordt door Lührig [1] aanbevolen $KMnO_4$ te doseren:



Het ontstane zuur wordt met kalkmelk geneutraliseerd.

Andere auteurs [2] ontraden deze methode ten sterkste, omdat een aanvankelijk waargenomen ontmanging op MnO_2 reeds na korte tijd zeer sterk terugloopt, evenals ook uit onze modelexperimenten bleek (Fig. II. 22). Daarom wordt meestal gekozen voor de langzame vorming van een laagje mangaanoxyde met een lage oxydatiegraad. Dit is slechts mogelijk op materialen, die een zekere initiërende werking op de ontmanging hebben, zoals:

- mangaanhoudende zanden, die bijvoorbeeld in het Oderdal in de omgeving van Breslau worden gevonden [1].
- de Dolomitische ertsen magno en akdoliët.
- zanden, die reeds bedekt zijn met katalytisch actief mangaanoxyde en afkomstig zijn uit filterbedden, die reeds een goede ontmangnende werking hebben; vroeger werd de werking van dergelijke zanden uitsluitend toegeschreven aan de mangaanconsumerende bacteriën; het zogenaamde biologisch gerijpte zand. Ook hier is dooroxydatie een dreigend gevaar voor de desactivering van het oxyde.
- actieve kool, dat katalytisch actieve mangaanoxydes bevat, gevormd door oxydatie van mangaan(II) met behulp van ozon [3].
- geheel andere verbindingen, zoals de oxydes van andere overgangselementen, bijvoorbeeld NiO , Fe_2O_3 . Hierdoor is waarschijnlijk te verklaren, dat in de praktijk de ontmanging pas na de ontijzering op gang komt. Deze methode zal in III.4 uitgebreider worden besproken.

Met behulp van genoemde materialen moet de ontmanging zodanig worden geïnitieerd, dat het gehele oppervlak tenslotte is bedekt met een mangaanoxyde, dat de grootste katalytische activiteit bezit.

Op een dergelijk oxyde kan de ontmanging optimaal worden gepropageerd onder vorming van een steeds dikker wordende laag mangaanoxyde.

Na enkele decennia kan de diameter van de aldus groeiende korrels een veelvoud van de oorspronkelijke zijn geworden.

De factoren, waarvan een dergelijk gepropageerde ontmanging afhankelijk is, zullen in de volgende hoofdstukken nader worden besproken.

III. 3. Zandeigenschappen

Aanvankelijk werd de mogelijkheid opengelaten, dat de grootte van de negatieve ζ -potentiaal van zanden verband zou houden met de hoeveelheid op het zandoppervlak geadsorbeerd mangaan. Deze hoeveelheid geadsorbeerd mangaan zou van invloed kunnen zijn op de initiatiesnelheid van de ontmanging. Deze relatie tussen de ζ -potentiaal en de initiatiesnelheid is uit de experimenten echter niet gebleken.

Wel zal de ζ -potentiaal van invloed zijn op de hechting van de gevormde mangaanoxydes op de zandoppervlakken.

Gaudin en Fuerstenau [4] stellen zich het oppervlak van kwarts, het hoofdbestanddeel (voor 95-100 %) van zand, voor als bestaande uit siloxaan ($\cong \text{Si} - \bar{\text{O}} - \text{Si} \leq$) en silanol-groepen ($\cong \text{Si} - \text{OH}$). De silanol-groepen kunnen als protondonor optreden in het pH-gebied van de praktijkwaters.

De $\cong \text{Si} - \text{O}^-$ "ionen" in de vaste wand zijn dan de potentiaalbepalende ionen.

De $\cong \text{Si} - \text{OH}$ -groep heeft een $\text{pK}_z = 6$ [5]. Bij een $\text{pH} = 8,0$ à $8,5$ is dus voldoende gedissocieerd voor een negatieve oppervlaktelading. Hazel [6] vindt voor het iso-electrisch punt van kwarts een $\text{pH} = 1,5$ en Lösenbeck [7] een $\text{pH} = 2$ à 3 afhankelijk van de Si-concentratie.

Volgens de in Appendix A.5 beschreven methode zijn van verschillende zanden de ζ -potentialen gemeten. De resultaten van de metingen aan de zee fractie van $0,060 - 0,085$ cm zijn vermeld in Tabel III. 1. Het wassen van de filtermaterialen heeft grote invloed op de ζ -potentiaal. Hierdoor worden losse deeltjes van het zandoppervlak verwijderd. Voor een aanzienlijk deel bestaat het losse materiaal uit veldspaten, die zelf een lage ζ -potentiaal hebben.

Aan deze veldspaten is op de Afdeling der Mijnbouwkunde van de Technische Hogeschool te Delft onderzoek verricht met röntgendiffractie en -fluorescentie.

Uit dit onderzoek volgde, dat de veldspaten voornamelijk bestaan uit:

orthoklaas $1/2 (\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2)$

microklien $1/2 (\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$

plagioklaas Na, Ca-veldspaat

Verder is in de kleifracties gevonden:

illiet : $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot (\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2 \cdot 5 \text{aq}$

chlorietmineralen : $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{aq}$

serpentijsmineralen: $3 \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{aq}$

Type materiaal	Behandeling	ζ -potentialaal (mV)
rivierzand	ongewassen	- 42
	1 x gewassen	- 72
	2 x gewassen	- 128
kwartzsand	1 x gewassen	- 81
	2 x gewassen	- 126
gebroken grint	1 x gewassen	- 50
	2 x gewassen	- 32
witte kwarts	1 x gewassen	- 79
	2 x gewassen	- 92
gebroken veldspaat	- -	- 36

Tabel III-1

De ζ -potentialen van verschillende materialen; de fractie is steeds die van 0,060 - 0,085 cm.

Waarschijnlijk zijn het juist de metaalionen in deze kleimineralen, kleifracties en humuszuren, die door uitwisseling met protonen [8] een pH-stijging kunnen geven aan het water, dat men over deze mineralen laat stromen. In Fig. IV. 1 is de opstelling getekend, waarin deze pH-stijging of -daling wordt gemeten en geregistreerd.

In de kolom wordt steeds een hoeveelheid van 30 gr. zand gebracht. De pH verloopt als functie van de tijd in vrijwel alle gevallen, zoals in Fig. III. 1 is aangegeven. In Tabel III. 2 is voor een aantal zanden de pH-stijging $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{uit, max.}} - \text{pH}_{\text{in}}$ vermeld.

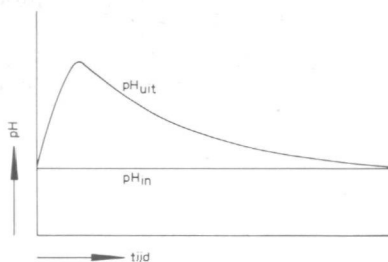


Fig. III. 1

De pH van het water, stromend uit een perspex-kolom (zie Fig. IV. 1) gevuld met 30 gr. zand, uitgezet als functie van de tijd.

Soort zand	Zee fractie	pH _{in}	ΔpH	
rivierzand	0,085-0,100 cm	5,80	2,87	20°C
"	"	5,74	3,40	540°C (35 min.)
"	"	9,73	-0,25	20°C
"	"	9,75	-0,20	460°C (30 min.)
"	0,141-0,168	5,70	1,35	20°C
gebroken grint	0,100-0,119	5,65	0,87	20°C
gebroken grint	0,119-0,141	5,62	0,68	20°C
gebroken kwarts	0,119-0,141	5,82	0,38	20°C
gebroken veldspaat	0,238-0,283	5,98	1,39	20°C

Tabel III-2

pH-effecten bij overstromen van zanden met water van verschillende pH. Steeds is 30 gr. materiaal gebruikt.

Naarmate de pH van het water, dat men over het zand laat stromen, lager is, wordt ΔpH groter.

Als pH_{in} bijvoorbeeld negen wordt, kan in plaats van een pH-stijging een -daling optreden. Dit wordt met een negatieve ΔpH aangegeven. Vooral het rivierzand (van de rivier de Waal) kan grote pH-stijgingen vertonen. De pH van het water in het zandbed kan zo hoog (8 à 9) worden, dat de ontmanging grotere kans heeft te worden geïnitieerd.

Tenslotte zal het specifieke uitwendige oppervlak van verschillende zanden worden bepaald.

Van de vele bekende methoden [9] is voor het meten van relatief kleine specifieke oppervlakken, die van Kozeny-Carman [10, 11] de meest betrouwbare. Ergun [12] gaf de uiteindelijke vergelijking, die zowel voor het laminaire als het turbulente gebied geldt:

$$\frac{\Delta P}{L} = 4,17 \frac{\eta v_0(1-\epsilon)^2 S_0^2}{\epsilon^3} + 0,29 \frac{\rho v_0^2(1-\epsilon)S_0}{\epsilon^3} \quad (\text{III. 1})$$

waarin: ΔP = drukval over het bed [N/m²]

L = bedlengte [m]

η = dynamische viscositeit (N. sec/m²)

v₀ = lineaire snelheid van fluidum door lege kolom [m/sec]

S₀ = specifiek oppervlak [m⁻¹]

ε = porositeit

ρ = dichtheid fluidum [kg/m³]

Type filtermateriaal	Zee fractie [cm]	$\Delta P / Lv_0$ [gr.sec/cm ⁴]	ϵ	S_0 [cm ⁻¹]	S_0 [cm ² /gr]	f
kwartzand	0,050-0,060	566,6.10 ⁻²	0,395	151,50	57,0	8,3
	0,060-0,085	406,2	0,370	112,00	42,4	8,1
	0,085-0,100	207,5	0,375	82,60	31,3	7,6
	0,100-0,119	197,0	0,372	78,80	29,8	8,7
	0,119-0,141	128,7	0,382	67,60	25,6	8,8
	0,141-0,168	108,2	0,380	61,50	23,3	9,5
	0,283-0,335	33,3	0,409	39,50	14,9	12,2
rivierzand	0,060-0,085	425,0	0,374	117,00	44,3	8,4
	0,085-0,100	300,0	0,377	100,00	37,8	9,2
	0,100-0,119	197,5	0,379	82,50	31,2	9,1
	0,119-0,141	158,7	0,381	74,70	28,3	9,7
	0,141-0,168	105,0	0,381	60,70	23,0	9,3
gebroken grint	0,060-0,085	290,0	0,496	184,00	69,7	13,2
	0,085-0,100	222,5	0,490	157,00	59,4	14,4
	0,100-0,119	146,7	0,484	123,90	46,9	13,6

Tabel III-3

Specifieke (uitwendige) oppervlakken en f-factoren, bepaald m.b.v. de vergelijking van Kozeny-Carman.

Voor alle materialen: s.g. = 2,667 gr/cm³.

Vooruitlopend op het onderzoek, kan hier reeds worden vermeld, dat het specifieke oppervlak voor de zee fractie 0,141 tot 0,168 cm van kwartzand $6150 \text{ m}^{-1} = 61,50 \text{ cm}^{-1}$ bedraagt. (Tabel III. 3).

$$Re_h = \frac{v_0 d}{\nu(1-\epsilon)\gamma} = 7,3 \text{ als: } v_0 = 0,28 \text{ cm/sec} = 10 \text{ m/uur}$$

$$\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$d = \bar{d} = 0,155 \text{ cm en } \epsilon = 0,380 \text{ (Tabel III. 3)}$$

$$\gamma = \frac{f}{6} = 1,58 \text{ (Tabel III. 3)}$$

Wanneer $Re_h < 5$ hebben wij steeds te maken met laminaire stroming. In het genoemde voorbeeld bevinden we ons op de grens met het overgangsgedebied.

Bij $Re_h = 100$ begint het turbulente gebied. Daarom mogen we gebruik maken van de vereenvoudigde vergelijking:

$$\frac{\Delta P}{L} = 4,17 \frac{\eta v_0(1-\epsilon)^2 S_0^2}{\epsilon^3} \quad (\text{III. 2})$$

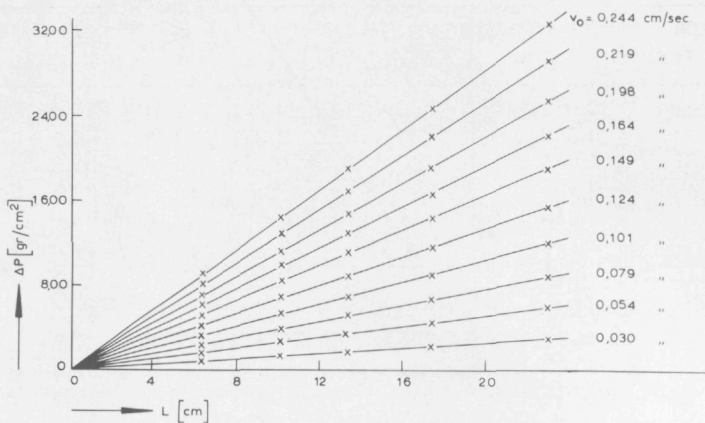


Fig. III. 2

De drukval over een bed van een bepaald zand van een bepaalde zeef-fractie uitgezet als functie van de bedlengte bij verschillende door-stroomsnelheden met de opstelling getekend in Fig. A. 2.

Als we de drukval uitzetten als functie van de bedlengte, blijkt voor een bepaalde doorstroomsnelheid de grafische voorstelling steeds een rechte lijn te zijn (Fig. III. 2).

Als restricties bij het gebruik van de vergelijkingen (III. 1) en (III. 2) gelden de voorwaarden, dat de deeltjes niet al te veel van de bolvorm mogen afwijken en dat de diameter van de deeltjes aanzienlijk kleiner moet zijn dan de diameter van de buis, waarin ze zich bevinden (ver-houding $< \frac{1}{20}$).

De gebruikte opstelling is gelijk aan die voor de bepaling van de ζ -potentiaal. Deze is getekend in Appendix A.4. De Ag-AgCl-electrodes en de geleidbaarheidscel zijn hier overbodig.

De porositeiten zijn met een stampvolumemeter bepaald.

Met behulp van Fig. III. 2 kan door $\Delta P/L$ als functie van v_0 uit te zet-ten Fig. III. 3 worden getekend. Hier is het CGS-stelsel gebruikt.

Als de viscositeit, ν , van het water en de porositeit van het zandbed bekend zijn, kan het specifieke uitwendige oppervlak, S_0 , worden be-rekend. Voor bolvormig materiaal is het verband tussen specifiek oppervlak en gemiddelde deeltjesdiameter:

$$S_0 = \frac{6}{d} \quad (\text{III. 3})$$

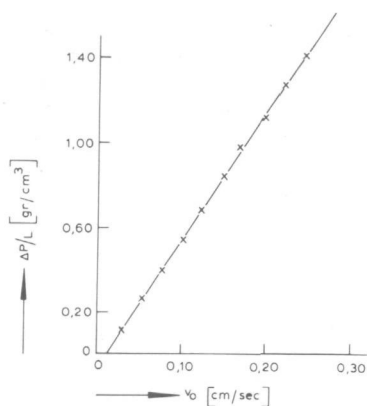


Fig. III. 3

De richtingscoëfficiënten $\frac{\Delta P}{L}$ van de lijnen uit Fig. III. 2 uitgezet als functie van de stroomsnelheden, v_0 .

Voor filtermateriaal, dat van de bolvorm afwijkt, geldt in het algemeen:

$$S_0 = \frac{f}{d} \quad (\text{III. 4})$$

De factor f wordt empirisch bepaald voor een aantal zee fracties. In Tabel III. 3 zijn voor deze zee fracties van verschillende zanden de berekende waarden van specifieke oppervlakken en de waarden van f -factoren vermeld.

Voor de fracties kwartszand met grotere diameters gaat de f -waarde toenemen. Het is de vraag of de vergelijking (III. 2) van Kozeny-Carman hier nog mag worden toegepast.

In Hoofdstuk V zal blijken, dat een eventueel inwendig oppervlak buiten beschouwing mag blijven. Verder zal daar de correlatie tussen ontmanganingssnelheid en diameter der zandkorrels aan de orde komen.

III. 4. Initiatie-experimenten

De experimenten om na te gaan onder welke omstandigheden de ontmanging op verschillende zanden het snelst kan worden geïnitieerd, zijn uitgevoerd in een recirculatie-opstelling (Fig. II. 13).

De Mn^{2+} - en O_2 -concentraties en de pH worden continu instrumenteel gemeten en geregistreerd.

Van de verschillende zanden zijn vele fracties aan allerlei voorbehandelingen onderworpen, zoals het laten staan in geconcentreerd HCl, H₂SO₄ of NaOH. Verder zijn de O₂- en HCO₃⁻-concentraties en pH gevarieerd, evenals de doorstroomsnelheid. De pH is niet hoger dan op 8,6 gebracht. Vrijwel nooit kwam de ontmanging op gang; een hoogst enkele maal wel, echter door onbekende oorzaak.

Als echter fijnverdeeld NiO-poeder over het zandbed werd gestrooid, werd de ontmanging steeds geïnitieerd, hoewel niet snel.

Omdat in de praktijk blijkt, dat ontmanging wordt waargenomen, als eerst de ontijzing op gang is gekomen, is een Fe₂O₃-sol van 10 mg Fe/l en pH = 5,5 bereid en over het zand gestroomd. Dit sol is bij deze pH positief geladen [13] en wordt daarom goed afgevangen op het negatieve zand. Na enige tijd ziet men het zand oranje van kleur worden.

Mits het Fe₂O₃-sol vers is bereid, wordt hierdoor de ontmanging redelijk snel geïnitieerd. In verloop van een half etmaal kan reeds een goede ontmangingssnelheid worden waargenomen. Naarmate het zandbed met Fe₂O₃-sol meer met mangaanoxyde wordt bedekt, neemt de ontmangingssnelheid toe, totdat het oppervlak volledig is bedekt met mangaanoxyde (Fig. III. 4 en Tabel III. 4).

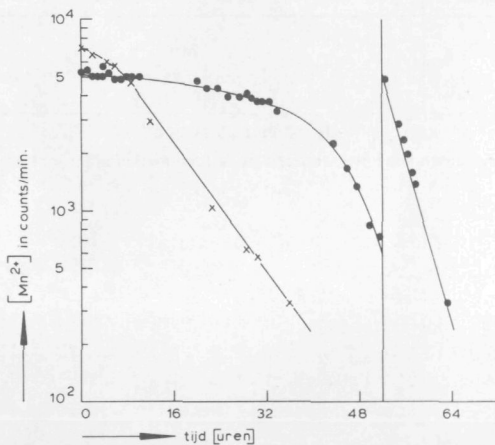


Fig. III. 4

Experimenten om de ontmanging te initiëren op met Fe₂O₃-sol bedekt zand. Zie Tabel III. 4.

- x Ouderdom van Fe₂O₃-sol één etmaal.
- Ouderdom van Fe₂O₃-sol drie maanden.

tijd [uren]	[Mn ²⁺] counts/min	tijd [uren]	[Mn ²⁺] counts/min	tijd [uren]	[Mn ²⁺] counts/min	tijd [uren]	[Mn ²⁺] counts/min
0	7047	0	5320	23 ^{1/2}	4310	52 ^{1/4}	4902
2	6448	1	5331	25 ^{1/2}	3959	54 ^{3/4}	2850
4 ^{1/2}	5988	2	5122	27 ^{1/2}	3951	55 ^{1/2}	2320
6	5650	3	5119	28 ^{1/2}	4057	56 ^{1/4}	1995
8 ^{1/4}	4736	3 ^{1/2}	5090	29 ^{1/2}	3891	57	1580
12	2911	4	5700	30 ^{1/2}	3644	57 ^{1/2}	1358
22 ^{1/2}	1026	5	5108	31 ^{1/2}	3732	63 ^{1/4}	315
28 ^{1/2}	624	6	4913	32 ^{1/2}	3686		
30 ^{1/2}	577	7	4908	33 ^{1/2}	3354		
36	324	8	4975	43 ^{1/2}	2223		
		9 ^{1/4}	5000	46	1683		
		10	4923	47 ^{3/4}	1329		
		20	4740	50	837		
		21 ^{3/4}	4378	51 ^{1/4}	714		
[Mn ²⁺] _o in mg/l	~ 8		~ 5				
pH	8,40		8,40				
[HCO ₃ ⁻] _t in mg/l	400		400				
L[cm]	11,1		8,8				
d[cm]	0,085-0,100		0,085-0,100				
V _{tot} [cm ³]	10.500		8.500				
v _o [cm/sec]	0,626		0,76				
Ouderdom Fe ₂ O ₃ -sol	1 etmaal		3 maanden				

Tabel III-4

Recirculatie-experimenten voor de initiatie van de ontganging op met Fe₂O₃-sol bedekt zand.

Dit gehele proces verloopt, zoals uit II. 5. 1 volgt, sneller naarmate de mangaanconcentratie van het overstromende water groter is. Zeer belangrijk voor de initiërende werking van het Fe_2O_3 -sol is haar ouderdom. Naarmate zij ouder (3 maanden) wordt, komt de ontmanging veel trager op gang, zoals uit Fig. III. 4 duidelijk blijkt. De pH-waarde bij deze experimenten is steeds 8,4 à 8,6.

III. 5. Conclusies voor de praktijk

Om de ontmanging op zand als drager te initiëren, is het nodig de heterogene mangaan(II)-oxydatie op het zandoppervlak te bevorderen en de homogene oxydatie te verhinderen. Voor dit laatste mag de pH van het water niet boven de waarde van 8,6 uit komen.

Aangezien de meeste zanden katalytisch inactief zijn en beneden pH = 8,6 geen mangaan(II)-oxydatie veroorzaken, is het noodzakelijk het zandoppervlak te bedekken met een katalytisch actief materiaal. Daarvoor komt een vers bereid ijzeroxyde het meest in aanmerking. Als in het te ontmanganen water reeds ijzer aanwezig is, kan dit in oxydevorm als katalytisch actieve laag op het zandoppervlak worden afgezet. Als geen of niet voldoende ijzer in het water aanwezig is, kan ijzer(II) aan het beluchte water worden toegevoegd en geoxydeerd. Ook kan een vers bereid sol (10 mg Fe/l) in het recirculerende water worden gebracht.

De pH van de Fe_2O_3 -suspensie moet circa 5,5 zijn. Dan is een goede hechting tussen zand en Fe_2O_3 -deeltjes te verwachten. De Fe_2O_3 -suspensie bevindt zich dan immers in het positieve solgebied [13] en uit de metingen (Tabel III. 1) is gebleken, dat zand in het genoemde pH-gebied steeds een negatieve oppervlaktelading heeft.

Na de Fe_2O_3 -behandeling behoort de pH op 8,4 à 8,6 te worden gebracht en de mangaan(II)-concentratie zo groot mogelijk (7 à 10 mg/l) gemaakt. Hierdoor kan een snelle (1 etmaal) initiatie van de ontmanging worden gerealiseerd. De pH in het water kan door het stromen over zand reeds tot de gewenste waarde oplopen (Tabel III. 2).

Het specifieke uitwendige oppervlak, kan voor verschillende zanden kortweg bij benadering als volgt worden weergegeven:

$$\text{kwartszand} \quad S_0 = \frac{8,3}{d} \quad \text{als } 0,050 \cdot < \bar{d} < 0,141 \cdot \text{ cm}$$

$$\text{rivierzand} \quad S_0 = \frac{9,1}{d} \quad \text{als } 0,060 \cdot < \bar{d} < 0,168 \cdot \text{ cm}$$

$$\text{gebroken grint} \quad S_0 = \frac{13,7}{d} \quad \text{als } 0,060 \cdot < \bar{d} < 0,119 \cdot \text{ cm}$$

Deze oppervlakken zullen in Hoofdstuk V verder ter sprake komen.

Hoofdstuk IV

REACTIEKINETIEK

IV.1. Inleiding

Als op een zandbed de ontmanging is geïnitieerd, zoals in Hoofdstuk III is beschreven, is het noodzakelijke weten van welke variabelen de gepropageerde ontmangingssnelheid afhankelijk is.

Zoals bij elk heterogeen katalytisch vast-fluide systeem kan men ook hier een vijftal trappen onderscheiden, waarvan er meestal één relatief de langzaamste, m. a. w. de snelheidsbepalende is. Deze trappen zijn:

1. Het transport van de reactanten vanuit de fluide fase naar de katalysator.
2. De adsorptie van één of meer reactanten aan het katalysatoroppervlak.
3. De chemische reactie aan het katalysatoroppervlak.
4. De desorptie van één of meer reactieproducten van het oppervlak.
5. Het transport van één of meer reactieproducten van het oppervlak naar het fluïdum.

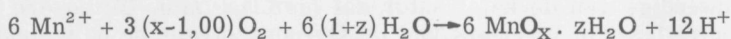
De ad- en desorpties zijn meestal voldoende snel. De stappen 2 en 4 zullen hier niet expliciet worden behandeld, hoewel zij indirect wel ter sprake zullen komen.

Terwijl in Hoofdstuk V de aspecten van de stoftransporten (stappen 1 en 5) zullen worden behandeld, zullen in dit hoofdstuk de verschillende variabelen, die de oxydatiereactiesnelheid bepalen, aan een onderzoek worden onderworpen.

In dit hoofdstuk zullen na enige beschouwingen experimenten worden beschreven, waarmee de invloed van deze variabelen kan worden nagegaan op de snelheid van de heterogene autokatalytische niet-oneindig snelle aflopende oxydatie-reactie der ontmanging (stap 3).

IV.2. Enige beschouwingen

De heterogene autokatalytische aflopende oxydatie-reactie kan door de volgende bruto-reactie-vergelijking worden weergegeven (vergelijking (II. 11)):



Behalve de invloed van de pH en HCO_3^- als buffer zullen we in dit hoofdstuk de invloed nagaan van de Mn^{2+} - en O_2 -concentraties en van de temperatuur.

In Hoofdstuk II is reeds over de oxydatiegraad en de bijbehorende katalytische activiteit van de mangaanoxydes gesproken.

Verder is in II. 7 de Mn^{2+} -adsorptie op mangaanoxydes gemeten. Als de oxydatie-reactiesnelheid bij verschillende Mn^{2+} -concentraties de gemeten adsorptie-isotherm (Fig. II. 14) in gedaante volgt, mag worden aangenomen, dat Mn^{2+} in geadsorbeerde toestand met de geadsorbeerde O^- -ionen reageert. Men spreekt in de gevallen, dat beide reactanten van een bimoleculaire reactie in geadsorbeerde toestand met elkaar reageren, van een "dual-site" of een Langmuir-Hinshelwood reactiemechanisme.

Als de adsorptie-isothermen en de oxydatiereactiesnelheden niet dezelfde gedaante hebben, zal het alleen de zuurstof zijn, die in geadsorbeerde vorm reageert.

Men spreekt hier van een "single-site" of "Rideal"-reactiemechanisme.

In het laatste geval is te verwachten, dat de ontmanganingssnelheid 1^e orde in de Mn^{2+} -concentratie is. De botsingskans van de mangaan(II)-ionen met de geadsorbeerde zuurstofionen zal immers lineair met de mangaan(II)-concentratie in de oplossing toenemen, mits, zoals overigens te verwachten is, het transport van de positieve mangaan(II)-ionen naar het negatieve mangaanoxyde-oppervlak snel genoeg enderhalve niet snelheidsbepalend is.

Aangezien de oxydatie zich aan het oppervlak afspeelt, zou men ook de concentraties van de reactanten daar moeten bepalen. Dit is echter langs directe weg niet mogelijk. In Hoofdstuk V zullen pogingen worden gedaan door berekening de concentraties van de reactanten te leren kennen, omdat de concentraties in de oplossing en bij het oppervlak door stoftransportnelheden aan elkaar zijn gecorreleerd. In dit hoofdstuk zullen we ons beperken tot de invloed van de concentraties in de oplossing op de ontmanganingssnelheid.

Bovendien zal in het geval van zuurstof de concentratie bij het oppervlak mede-bepalend zijn voor de O^- -ionen-bezetting op het oppervlak, die op haar beurt weer de ontmanganingssnelheid bepaalt.

Bij de stationaire ontmanging zal namelijk de zuurstofionen-bezetting op het katalysator-oppervlak afhangen van de O_2 -concentratie bij het oppervlak en de halfgeleidingseigenschappen van de katalysator.

Zo is denkbaar, dat bij zeer lage O_2 -concentratie niet de halfgeleiding maar de O_2 -concentratie bepalend is voor de O^- -ionen-bezetting. Bij toenemende O_2 -concentratie zal dan ook de O^- -ionen-bezetting toenemen en daarmee de ontmanganingssnelheid. Ook de O^- -diffusie naar het inwendige van de katalysator zal hier laag zijn. Bij hogere O_2 -concentraties kan in plaats van de O_2 -concentratie de halfgeleiding of de O^- -ionen-bezetting de snelheidsbepalende factor voor de O^- -ionenvorming zijn.

Bij nog hogere O_2 -concentraties kan de O^- -diffusie in de katalysator

zo groot worden, dat de dooroxydatie minder O-vacatures in het rooster laat.

Tengevolge van de lagere halfgeleiding zal hier de O⁻ionisatie afnemen en daarmee ook de O⁻ionen-bezetting en de ontmanganingssnelheid.

Uit het voorgaande is duidelijk, dat de ontmanganingssnelheid als functie van O₂-concentratie in de oplossing vanaf nul een stijging zal vertonen om vervolgens via een maximum-waarde of -plateau weer te dalen.

Behalve van de O₂-concentratie en de halfgeleiding zal de O-ionen-bezetting op de katalysator ook afhangen van de pH. In het zure milieu zullen protonen met O⁻ionen H₂O vormen. Daarom zal er een minimum pH-waarde zijn, waar beneden de ontmanging niet meer zal verlopen. Boven deze pH-waarde zal de ontmanganingssnelheid naast de pH-waarde bij het oppervlak ook sterk afhangen van het transport der negatieve OH⁻ionen naar het eveneens negatieve katalysator-oppervlak. Te verwachten is derhalve, dat de pH een belangrijke invloed op de ontmanganingssnelheid zal hebben. Om de pH tijdens het stromen door het filterbed niet al te sterk te laten veranderen wordt HCO₃⁻ als buffer toegevoegd. Het bicarbonaat komt ook in de meeste grondwaters voor in concentraties van 20 tot 700 mg/l.

Hier zal uitsluitend de relatie tussen de ontmanganingssnelheid en de pH in de oplossing worden bepaald. Het stoftransport zal weer in het volgende hoofdstuk ter sprake komen.

Na enige aandacht aan de katalysator-eigenschappen te hebben besteed, zal worden nagegaan hoe de ontmanganingssnelheid van de temperatuur afhankelijk is. De temperatuur zal behalve voor het stoftransport via diffusie en viscositeit, ook van groot belang zijn voor de halfgeleidingseigenschappen van de katalysator, zoals ter sprake is gekomen in II. 4.

Tenslotte zullen een aantal experimenten worden uitgevoerd met verschillende ionen, die vaak in grondwater voorkomen om na te gaan wat hun aanwezigheid betekent voor de ontmanganingssnelheid.

IV.3. Uitvoering der experimenten

De experimenten worden uitgevoerd in een ronde perspexkolom met een zeefplaat, waarop het zandbed rust. Het gebruikte water is dubbel-gedestilleerd. (App. A. 6).

Om te voorkomen dat bij opwaartse stroming van het water door het zandbed mangaanoxyde-deeltjes van de korrels worden afgebroken, waardoor het totale katalysator-oppervlak als functie van de tijd op oncontroleerbare wijze kan veranderen, wordt het zandbed steeds neerwaarts doorstroomd.

Wil men een dergelijk zandbed als een ideale buisreactor beschouwen,

dan zullen de wandeffecten verwaarloosbaar klein moeten zijn. Men neemt in het algemeen aan, dat hieraan is voldaan als de diameter van de kolom D minstens twintig maal groter is dan de korreldiameter d:

$$\frac{D}{d} > 20 \quad (\text{IV. 1})$$

en de hoogte van het zandbed minstens 10 korreldiameters bedraagt [1]. Voor de experimenten, die in dit hoofdstuk worden vermeld, is steeds de zeeffractie van 0,085 tot 0,100 cm van kwartzand gebruikt. Voor de gemiddelde diameter wordt 0,0925 cm aangenomen.

De voor deze bedden gebruikte perspex-kolommen hadden steeds een inwendige diameter van 2,40 cm.

Als men de ideale buisreactor zoveel mogelijk wil benaderen, dan is het nodig met een vlak snelheidsprofiel ("prop"stroming) door de buis te stromen. Dit kan men bereiken door op de kolom een diffusor met een tophoek kleiner dan 70° [2] te plaatsen.

Door de aldus beschreven kolom met zandbed voert men neerwaarts water met een met de tijd constante of afnemende ingaande Mn^{2+} -concentratie. In het eerste geval laat men uit een vat water met constante Mn^{2+} -concentratie stromen, voert dit vervolgens met bekende snelheid door het bed en vangt het op in een tweede vat. Vóór en na het bed worden de watermonsters getrokken.

In het tweede geval kan men de twee vaten uit het eerste geval in één combineren. Door dit zeer goed te roeren is het op te vatten als een perfect geroerde menger. Hier wordt het water steeds gerecirculeerd. Als functie van de tijd wordt de Mn^{2+} -concentratie bepaald.

De berekening van beide systemen volgt in IV.4, als eerst bekend is met welke orde in de Mn^{2+} -concentratie de ontmanganingssnelheid verloopt.

Zowel de doorstroom- als de recirculatie-opstellingen hebben voor- en nadelen. Als nadeel van de doorstroom-methode geldt, dat de partiële spanningen van O_2 en CO_2 boven het water in het leeglopende vat en daarmee de concentraties van O_2 en CO_2 in het water moeilijk op een bepaalde waarde constant zijn te houden.

Bij de recirculatie-opstelling zijn deze problemen gemakkelijker op te vangen. Hier geldt echter weer het nadeel, dat bij afnemende Mn^{2+} -concentratie een steeds grotere hoeveelheid mangaan van het mangaanoxyde-oppervlak wordt gedesorbeerd, zoals uit de adsorptie-isothermen in Fig.II.14 duidelijk is. Als de Mn^{2+} -concentratie groter is dan 1 mg/l zal deze desorptie in mindere mate optreden.

Bij de doorstroom-opstelling wordt na enige inlooptijd een stationaire ontmanging bereikt.

In de volgende paragraaf zullen ontmanganingssnelheden worden gemeten zowel in doorstroom- als in recirculatie-opstelling.

De in deze experimenten gevonden orde in de Mn^{2+} -concentratie zal bepalen hoe de Mn^{2+} -concentratie afneemt als functie van de beddiepte. Daarom zullen ter staving van het opgestelde model enkele experimenten worden verricht bij verschillende bedlengten.

Tenslotte wordt nog de aandacht gevestigd op enkele uitvoeringsaspecten in verband met de grote instabiliteit van de katalysator-eigenschappen. Omdat de activiteit van de katalysator in enkele uren door verschillende oorzaken aanzienlijk kan veranderen, zijn steeds alle experimenten om de invloed van een bepaalde variabele op de ontmanganingssnelheid na te gaan, achter elkaar uitgevoerd over perioden van maximaal vijf etmalen. In de tussenliggende perioden, vooral gedurende de weekeinden, is steeds een $MnSO_4$ -oplossing gedoseerd om de vorming van nieuwe oxydes met een lage oxydatiegraad door te laten gaan. Stilstaan van de ontmanging heeft altijd meer of minder grote discontinuïteiten in de katalysatoreigenschappen tengevolge.

Voordat men een serie experimenten begint, wordt vooraf onder bepaalde omstandigheden zolang de ontmanging voortgezet tot haar snelheid de hoogste waarde heeft bereikt, die onder die omstandigheden ooit is gemeten. Deze kan men beschouwen als referentieomstandigheden, waarvan steeds wordt uitgegaan om de verkregen resultaten enigszins met elkaar te kunnen vergelijken.

Het volledig terug laten keren van dezelfde ontmanganingssnelheid gelukt niet altijd.

Daarom moet wel eens genoeg worden genomen met ontmanganingssnelheden die in waarden 10 à 20 % lager liggen dan de wel eens gemeten maximale waarde. Dit is minder ernstig dan het lijkt, mits deze lagere waarde maar steeds blijft optreden gedurende de gehele serie experimenten, die wordt uitgevoerd om de invloed van een bepaalde variabele in verschillende waarden op de ontmanganingssnelheid na te gaan.

IV.4. Afhankelijkheid van de mangaan(II)-concentratie

Terwijl alle andere variabelen constant wordengehouden, zal de snelheid wordengemeten, waarmee de mangaan(II)-concentratie als functie van de beddiepte afneemt.

In IV.4.1 zullen de experimenten worden uitgevoerd onder discontinue en in IV.4.2 onder continue verandering van de mangaan(II)-concentratie van het water, dat het met mangaanoxyde bedekte zandbed ingaat.

Bij een bepaalde bedlengte en doorstroomsnelheid is de totale verblijftijd τ van het water in het filterbed steeds constant. Met deze tijd heeft men te maken als in IV.4.1 de mangaanconcentraties vóór en nà het bed worden bepaald.

De ontmanganingssnelheid uitgedrukt in vergelijking (IV. 2)

$$\frac{-d[\text{Mn}^{2+}]}{dt} = k[\text{Mn}^{2+}]^a \quad (\text{IV. 2})$$

geeft geïntegreerd onder aanname dat $a = 1$ is, de volgende vergelijking:

$$[\text{Mn}^{2+}]_t = [\text{Mn}^{2+}]_0 e^{-kt} \quad (\text{IV. 3})$$

Bij constante verblijftijd $t = \Delta t = \tau$ kan men de afname van de mangaan(II)-concentratie over het bed $-\Delta[\text{Mn}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}]_0 - [\text{Mn}^{2+}]_\tau$ bij verschillende waarden van de begin-mangaanconcentraties, $[\text{Mn}^{2+}]_0$ meten. Als in een grafiek $-\Delta[\text{Mn}^{2+}]$ als functie van $[\text{Mn}^{2+}]_0$ wordt uitgezet, kan men nagaan of de orde a inderdaad gelijk één is.

Met behulp van de aldus gevonden waarde van de orde kan men in IV. 4. 2 een recirculatie-opstelling doorrekenen en ter toetsing enkele experimenten verrichten, waarbij het totale volume in het systeem zal worden gevarieerd.

In IV. 4. 3 zullen tenslotte enkele experimenten worden verricht bij verschillende lengten van het filterbed om na te gaan of het gehele bed als functie van de diepte homogeen is wat katalysator-eigenschappen betreft.

De Mn^{2+} -analyse geschiedt, zoals in Appendix A. 2. 3 is beschreven met Mn^{54} als radiologische tracer.

IV. 4. 1. Doorstroom-experimenten

Mangaanhoudend water stroomt uit een voorraadvat 1 (Fig. IV.1) door de perspexkolom via een overstroomvatje 9 voor monsternamen naar vat 12. In vat 1 is een bekende hoeveelheid HCO_3^- als NaHCO_3 toegevoegd en wordt de pH met CO_2 of NaOH op een bepaalde waarde gebracht en gedurende één experiment gehouden. Evenzo de O_2 -concentratie door zuurstof in te blazen of het door zuurstofvrije stikstof te verdrijven. In vat 1 en in het overstroomvatje 9 worden monsters genomen om de mangaanconcentraties te bepalen. Deze worden als functie van de tijd uitgezet, zoals in Fig. IV. 2 is gedaan. Als na een inlooperperiode uit het concentratie-verloop van het uitstromende water blijkt, dat een stationaire situatie is bereikt, wordt op een andere ingaande mangaan(II)-concentratie $[\text{Mn}^{2+}]_0$ overgegaan. Zo is het concentratie-traject van 0,05 tot 10,0 mg mangaan per liter nagegaan. Als $-\Delta[\text{Mn}^{2+}] = \{[\text{Mn}^{2+}]_0 - [\text{Mn}^{2+}]_L\}$ tegen $[\text{Mn}^{2+}]_0$ wordt uitgezet, krijgt men een lineair verband (Tabel IV.1 en Fig. IV.3). Dit betekent, dat we het zandbed, bedekt met mangaanoxyde, mogen beschouwen als een ideale buisreactor, waarin de oxydatiereactiesnelheid eerste orde is in de mangaan(II)-concentratie.

De waarde a in vergelijking (IV. 2) is gelijk één.

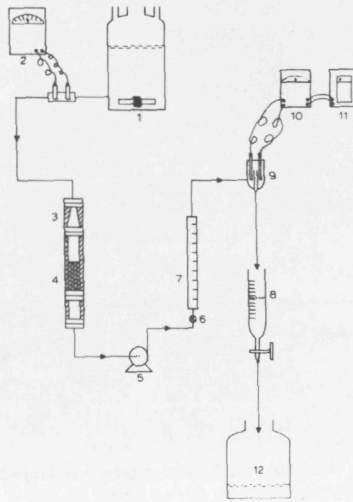


Fig. IV. 1

De opstelling voor doorstroomexperimenten.

1 = voorraadvat; 2 = pH-meter; 3 = perspex-konus met tophoek van 70° ; 4 = filterbed; 5 = centrifugaalpomp; 6 = naaldventiel; 7 = flowmeter; 8 = maatcilinder; 9 = doorstroomvat met pH-electrodes; 10=pH-meter; 11 = recorder; 12 = opvangvat.

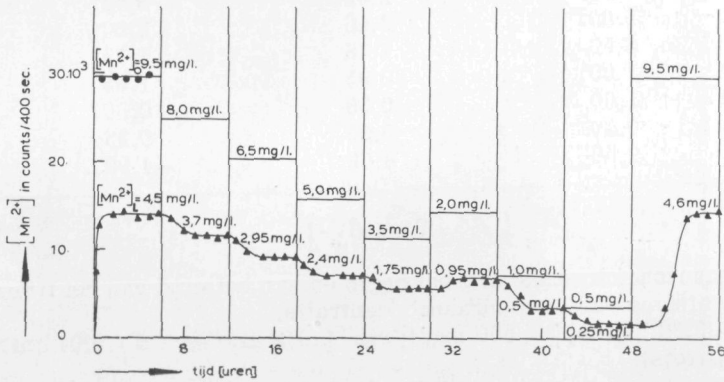


Fig. IV. 2

De in- en uitgaande mangaan(II)-concentraties als functie van de tijd in een doorstroom-opstelling.

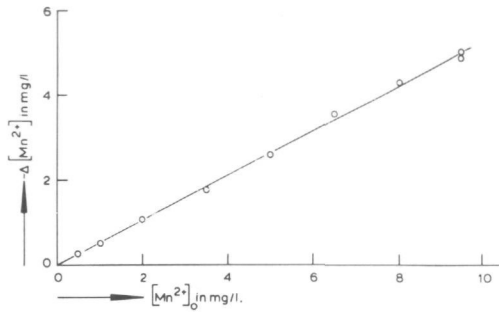


Fig. IV. 3

$-\Delta[Mn^{2+}]$ als functie van de ingaande mangaan(II)-concentratie bij doorstroomexperimenten.

$[Mn^{2+}]_0$ in mg/l	$[Mn^{2+}]_L$ in mg/l	$-\Delta[Mn^{2+}]$ in mg/l
9,50	4,50	5,00
8,00	3,70	4,30
6,50	2,95	3,55
5,00	2,40	2,60
3,50	1,75	1,75
2,00	0,95	1,05
1,00	0,50	0,50
0,50	0,25	0,25
9,50	4,60	4,90

Tabel IV-1

Mangaanconcentraties aan het begin en aan het eind van het filterbed en de afname van de mangaanconcentratie.

$pH_0 = 8,30$; $[HCO_3^-]_t = 600$ mg/l; $v_0 = 0,072$ cm/sec ; $d = 0,04$ cm (glasparels).

In vergelijking (IV. 3):

$$[\text{Mn}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}]_0 e^{-kt} \quad (\text{IV. 3})$$

is $t = \tau = \frac{\epsilon L O}{\Phi_V}$ = de verblijftijd in het zandbed

ϵ = porositeit van het zandbed

O = oppervlak doorsnede perspexkolom

l = diepte in bed

L = totale beddiepte of -lengte

Φ_V = waterdebiet door kolom

De verhouding $\frac{[\text{Mn}^{2+}]_O}{[\text{Mn}^{2+}]_L}$ is constant bij verschillende $[\text{Mn}^{2+}]_O$ (Tabel

IV. 2 en Fig. IV. 4). De ontmanganingssnelheidsconstante k blijft door het bed constant, mits alle andere variabelen, zoals pH_O , $[\text{O}_2]_O$, $[\text{HCO}_3^-]_{t_0, v_0}$, d en de oxydatiegraad van het mangaanoxijde, constant worden gehouden. $[\text{HCO}_3^-]_t$ is de hoeveelheid als NaHCO_3 toegevoegd bicarbonaat. De waarde van k kan gemakkelijk uit vergelijking (IV. 3) worden berekend. Zij kan worden vergeleken met de waarde, die onder dezelfde omstandigheden worden gevonden met behulp van de recirculatieëxperimenten in IV. 4. 2.

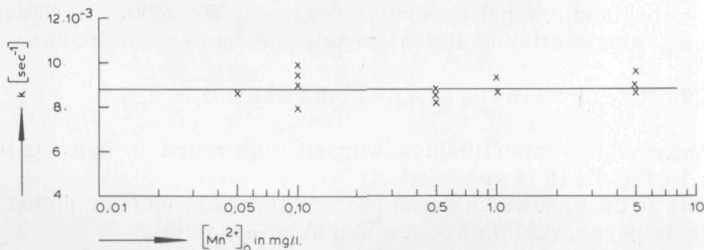


Fig. IV. 4

De ontmanganingssnelheidsconstante k , berekend m. b. v. vergelijking (IV. 3), als functie van de ingaande mangaan(II)-concentratie bepaald uit doorstroomexperimenten.

$[\text{Mn}^{2+}]_0$ in mg/l	k [$\frac{1}{\text{sec}}$]
5,0	$9,6 \cdot 10^{-3}$
5,0	8,9.
5,0	8,7.
1,0	8,7.
1,0	9,3.
0,5	8,5.
0,5	8,8.
0,5	8,2.
0,1	9,9.
0,1	8,0.
0,1	8,4.
0,1	8,9.
0,05	8,6.

Tabel IV-2

De ontmanganingssnelheidsconstanten, gemeten bij verschillende ingaande mangaanconcentraties in doorstroom-opstelling.

$\text{pH}_0 = 8,37$; $[\text{HCO}_3^-]_t = 400$ mg/l; $L = 8,8$ cm; $v_0 = 0,111$ cm/sec; $d = 0,085 - 0,10$ cm (kwartszand).

Het is reeds duidelijk, dat de ontmanganingssnelheid als functie van de mangaan(II)-concentratie in de oplossing, de in II. 7 gemeten adsorptie-isotherm niet volgt. Dit betekent, dat Mn^{2+} niet in geadsorbeerde toestand aan het oppervlak reageert. We hebben derhalve hier met een "single site" of Rideal-reactiemechanisme te maken.

IV.4.2. Recirculatie-experimenten

De recirculatie-experimenten worden uitgevoerd in een opstelling, zoals in Fig. II. 13 is getekend.

Vat 9 is te beschouwen als een perfect geroerde menger en het zandbed in de perspekolom als een ideale buisreactor.

Om na te gaan hoe de mangaan(II)-concentratie in de perfect geroerde menger als functie van de tijd verandert, moet men het concentratieverloop op het tijdstip t door het gehele circuit leren kennen, beginnend met de mangaan-massa-balans over de perfect geroerde menger op het tijdstip t :

$$V_m \frac{d\text{Cu}_t}{dt} = \Phi_v (C_{i_t} - \text{Cu}_t) \quad (\text{Zie Fig. IV. 5}) \quad (\text{IV. 4})$$

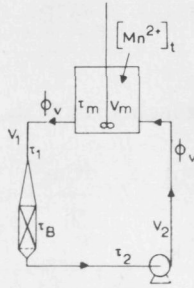


Fig. IV. 5

De opstelling voor recirculatie-experimenten schematisch weergegeven (zie Fig. II. 13).

of

$$\frac{V_m}{\Phi_v} \frac{dCu_t}{dt} = \tau_m \frac{dCu_t}{dt} = Ci_t - Cu_t$$

$Cu_t = Mn^{2+}$ -concentratie, die op het tijdstip t de menger verlaat

$Ci_t =$ " " " " " " " " binnenkomt

$Cu_{t-\tau_1} =$ " " " " " " " " het bed ingaat

waarin:

$$\tau_1 = \frac{V_1}{\Phi_v} = \text{de verblijftijd tussen menger en bed}$$

$V_1 =$ het volume " " " "

$Cu_{t-\tau_1-\tau_B} \cdot e^{-k\tau_B} = Mn^{2+}$ -concentratie, die op het tijdstip t het bed verlaat

waarin:

$$\tau_B = \frac{\epsilon LO}{\Phi_v} = \text{de verblijftijd in het bed}$$

$L =$ de bedhoogte

$O =$ oppervlak doorsnede kolom.

$Cu_{t-\tau_1-\tau_B-\tau_2} \cdot e^{-k\tau_B} = Ci_t$ met $\tau_1 + \tau_B + \tau_2 = \Delta t$

waarin:

$$\tau_2 = \frac{V_2}{\Phi_v} = \text{de verblijftijd tussen bed en menger}$$

$V_2 =$ het volume " " " "

$$\text{Nu is: } \tau_m \frac{dCu_t}{dt} = Cu_{t-\tau_1 - \tau_B - \tau_2} \cdot e^{-k\tau_B} - Cu_t = Cu_{t-\Delta t} \cdot e^{-k\tau_B} - Cu_t$$

$$\text{Voor } Cu_{t-\Delta t} \text{ mag worden geschreven: } Cu_{t-\Delta t} = Cu_t - \Delta t \frac{dCu_t}{dt}$$

$$\text{zodat: } \tau_m \frac{dCu_t}{dt} = Cu_t \cdot e^{-k\tau_B} - \Delta t \frac{dCu_t}{dt} \cdot e^{-k\tau_B} - Cu_t$$

$$\text{of } Cu_t = Cu_{t=0} \cdot \exp\left(\frac{e^{-k\tau_B} - 1}{\tau_m + \Delta t \cdot e^{-k\tau_B}}\right) t$$

$$\text{Stel } \frac{e^{-k\tau_B} - 1}{\tau_m + \Delta t \cdot e^{-k\tau_B}} = k_{\text{gem.}} = \frac{0,693}{t_{\frac{1}{2}\text{gem.}}}$$

Hierin wordt $t_{\frac{1}{2}\text{gem.}}$ en aldus $k_{\text{gem.}}$ berekend.

Hieruit volgt:

$$k = \frac{\ln\left(\frac{1 + k_{\text{gem.}} \Delta t}{1 - k_{\text{gem.}} \tau_m}\right)}{\tau_B} \quad (\text{IV. 5})$$

Als $k_{\text{gem.}} \Delta t \ll 1$ en $k_{\text{gem.}} \tau_m \ll 1$, geldt:

$$k = \frac{k_{\text{gem.}} \Delta t + k_{\text{gem.}} \tau_m}{\tau_B} = k_{\text{gem.}} \frac{(\Delta t + \tau_m)}{\tau_B} = k_{\text{gem.}} \frac{V_{\text{tot.}}}{\epsilon V_{\text{bed.}}} \quad (\text{IV. 6})$$

Aangezien meestal $\tau_m > \Delta t$ is de ongelijkheid

$$k_{\text{gem.}} \tau_m \ll 1 \text{ of } \frac{\tau_m}{t_{\frac{1}{2}\text{gem.}}} \ll \frac{1}{0,693} \text{ of } \frac{\tau_m}{t_{\frac{1}{2}\text{gem.}}} \ll 1,44 \text{ bepalend.}$$

Wordt hieraan niet voldaan, dan moet vergelijking (IV. 5) worden gebruikt.

$$\text{Ter controle of } k = k_{\text{gem.}} \frac{V_{\text{tot.}}}{\epsilon V_{\text{bed.}}} = \frac{0,693}{\epsilon V_{\text{bed.}}} \cdot \frac{V_{\text{tot.}}}{t_{\frac{1}{2}\text{gem.}}} \text{ geldt,}$$

zijn een aantal recirculatie-experimenten uitgevoerd met hetzelfde bed, maar met wisselende watervolumina in de menger.

Bij deze experimenten worden monsters genomen uit de perfect ge-roerde menger, waarin de mangaan(II)-concentratie wordt bepaald. De gemeten waarden worden logaritmisch als functie van de tijd uitgezet. Dit behoort een rechte lijn te geven. Met behulp van deze gemeten rechte kan men de halfwaarde tijd $t_{\frac{1}{2}}^{\text{gem.}}$ bepalen. Dit is de tijd, die nodig is om de mangaan(II)-concentratie in de menger tot de helft terug te brengen.

De inlooperperiode moet buiten beschouwing worden gelaten.

In Fig. IV. 6 zijn de meetpunten van één van deze experimenten bij wijze van voorbeeld getekend (Tabel IV. 3 a). In het vervolg zullen slechts de resultaten worden vermeld in de vorm van $t_{\frac{1}{2}}^{\text{gem.}}$ of $k_{\text{gem.}}$ uit

$$\ln \frac{[\text{Mn}^{2+}]_0}{[\text{Mn}^{2+}]_t} = \ln 2 = 0,693 = k_{\text{gem.}} \cdot t_{\frac{1}{2}}^{\text{gem.}}$$

In Tabel IV. 4 en Fig. IV. 7 zijn de resultaten weergegeven van de experimenten. $t_{\frac{1}{2}}^{\text{gem.}}$ is als functie van het totale volume in het circuit V_{tot} uitgezet.

Het verband blijkt lineair te zijn, zodat $k = k_{\text{gem.}} \cdot \frac{V_{\text{tot}}}{\epsilon V_{\text{bed}}}$ mag worden gebruikt.

De toegepaste benaderingen zijn dus ook toelaatbaar, en de in de vorige paragraaf gevonden eerste orde-afhankelijkheid in de mangaan(II)-concentratie wordt hier bevestigd. Bovendien geven de ontmangningssnelheden, gemeten in doorstroom- en recirculatie-opstellingen, goede overeenkomst.

Bij verandering van de mangaan(II)-concentraties van circa 1 mg/l en lager kunnen afwijkingen optreden, omdat daar enig mangaan gaat desorberen.

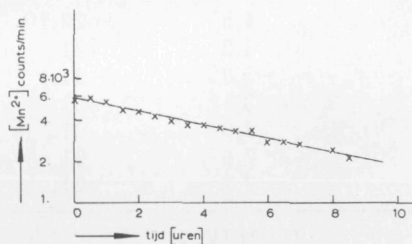


Fig. IV. 6

De mangaan(II)-concentratie in de perfect gevoerde menger logaritmisch uitgezet als functie van de tijd.

a. Tijd [uren]	[Mn ²⁺] in counts/100 sec.	b. Tijd [uren]	[Mn ²⁺] in counts/100 sec.
0	5750	0	9614
0,5	5649	0,08	7263
1,0	5380	0,17	6312
1,5	4721	0,25	5407
2,0	4604	0,33	4715
2,5	4260	0,41	4252
3,0	3958	0,50	3809
3,5	3756	0,58	3312
4,0	3729	0,66	2987
4,5	3475	0,75	2621
5,0	3310	0,83	2431
5,5	3254	0,91	2361
6,0	2747	1,00	2104
6,5	2745	1,08	2009
7,0	2676	1,17	1828
8,0	2358	1,25	1893
8,5	2152	1,33	1819
		1,41	1756

Tabel IV-3

De mangaanconcentratie als functie van de tijd.

V _{tot.} [cm ³]	t _½ ¹ gem. [uren]	k. [$\frac{1}{\text{sec}}$]
2300	4,5	22.10 ⁻³
2100	4,2	21.
1900	3,8	21.
1700	3,4	21.
1500	3,0	21.
1300	2,6	21.
1100	2,2	21.

Tabel IV. 4

De gemeten halfwaardetijden als functie van het totale watervolume in het (recirculatie) circuit.

[Mn²⁺]₀ = 2,0 mg/l; [O₂] = 8 mg/l; pH = 8,37; [HCO₃⁻]_t = 400 mg/l; v₀ = 0,52 cm/sec.

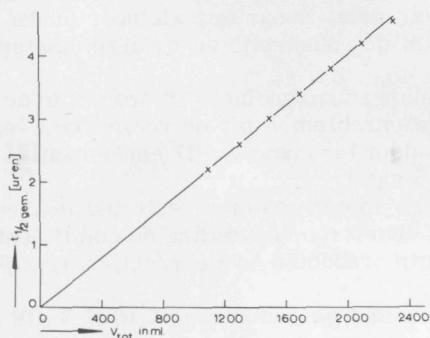


Fig. IV. 7

De gemeten halfwaarde-tijd als functie van het totale volume in de recirculatieopstelling.

Hierdoor kan de $t_{1/2}^{gem}$, enigszins toenemen en k_{gem} , afnemen. Een voorbeeld hiervan is gegeven in Tabel IV. 3b en Fig. IV. 8. Het verband tussen $\log [Mn^{2+}]$ en t is niet meer lineair.

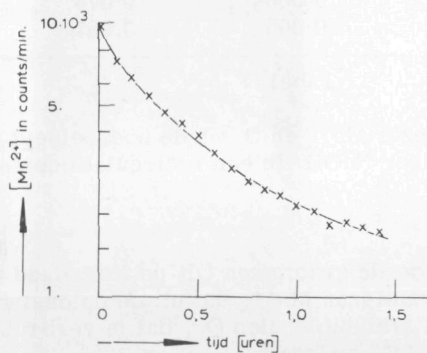


Fig. IV. 8

De mangaan(II)-concentratie in de perfect geroerde menger logaritmisch uitgezet als functie van de tijd, als de mangaan(II)-concentratie ongeveer 1 mg/l of lager is.

Als met groter natriumconcentraties van NaHCO_3 wordt gewerkt, is de afwijking van deze lineariteit kleiner, omdat de Mn^{2+} -adsorptie en derhalve ook de -desorptie onder deze omstandigheden kleiner is (Fig. II. 17).

Omdat de ontmangingssnelheid 1^e orde is in de Mn^{2+} -concentratie zijn de desorptieproblemen bij de recirculatie-experimenten min of meer omzeild door bij mangaan(II)-concentraties te werken, die hoger zijn dan 1,5 mg/l.

Tenslotte kunnen in een gesloten recirculatie-opstelling gemakkelijker dan in een doorstroomopstelling de coëfficiënten van de reactanten en de reactieproducten in de reactievergelijking (II. 11) worden gecontroleerd.

De pH wordt constant gehouden door 0,10 N NaOH toe te voegen.

De O_2 -concentratie wordt electrochemisch m.b.v. een zuurstofmeter van Electrofact bepaald.

Over een bepaalde tijd meet men de afname van de mangaanconcentratie, de hoeveelheid toegevoegde NaOH en de afname van de zuurstofconcentratie. In Tabel IV. 5 zijn de gegevens van een bepaald experiment vermeld.

Mn^{2+} mgrion omgezet	O_2 mgmol omgezet	H^+ mgrion vrijgekomen
0,053	0,009	0,111
0,038	0,006	0,078
0,029	0,005	0,057

Tabel IV-5

De hoeveelheden omgezet Mn^{2+} en O_2 en de hoeveelheid vrijgekomen H^+ , geneutraliseerd door NaOH. In een recirculatieopstelling.

De hoeveelheid toegevoegde gramionen OH^- is inderdaad tweemaal zo groot als het aantal gramionen Mn^{2+} , dat uit de oplossing is verdwenen, terwijl het aantal grammoleculen O_2 , dat is verbruikt een zesde van deze hoeveelheid Mn^{2+} bedraagt.

Reactievergelijking (II.11) mag derhalve als juist worden aangenomen. Om de ontmangingssnelheid voldoende groot te laten zijn, worden enkele honderden mg HCO_3^- per liter toegevoegd.

De toevoeging van NaOH, gebaseerd op constante pH, is hierdoor niet nauwkeurig.

IV.4.3. Afhankelijkheid van de bedlengte

Bij de voorgaande experimenten is aangenomen, dat het zand over de gehele beddiepte homogeen met gelijk mangaanoxyde, d.w.z. met gelijk katalytisch actief mangaanoxyde is bedekt.

Om dit te bevestigen worden een aantal experimenten uitgevoerd, waarbij de ontmanganingssnelheid wordt gemeten als functie van de bedlengte.

Daartoe wordt na elke proef een weinig zand, bedekt met mangaanoxyde, uit de kolom geschept om daarna met het overgebleven kortere bed, de ontmanganingssnelheid weer te bepalen. De resultaten zijn in Tabel IV. 6 vermeld en in Fig. IV. 9 uitgezet.

Bedhoogte [cm]	$k_{\text{gem}} \left[\frac{1}{\text{sec}} \right]$
11,5	$16,5 \cdot 10^{-5}$
11,5	15,0.
11,5	15,0.
10,0	13,6.
8,5	10,8.
7,0	10,3.
5,7	7,8.
4,5	7,2.
3,0	3,9.
2,0	2,5.
0,9	1,9.

Tabel IV-6

De ontmanganingssnelheidsconstanten, gemeten bij verschillende bedhoogten in een recirculatie-opstelling.

$[\text{Mn}^{2+}]_0 = 2 \text{ mg/l}$; $[\text{O}_2] \sim 8 \text{ mg/l}$; $\text{pH} = 8,35$; $[\text{HCO}_3^-]_t = 400 \text{ mg/l}$;
 $V_{\text{tot}} = 1400 \text{ cm}^3$; $v_0 = 0,87 \text{ cm/sec}$.

Het blijkt dat k_{gem} . lineair toeneemt met de bedlengte of met het bedvolume V_{bed} volgens:

$$k_{\text{gem.}} = \frac{k\epsilon}{V_{\text{tot}}} \cdot V_{\text{bed}}$$

V_{tot} . wordt constant gehouden, zodat $\frac{k\epsilon}{V_{\text{tot}}}$ constant is. Dit betekent, dat ook k constant is door het gehele bed.

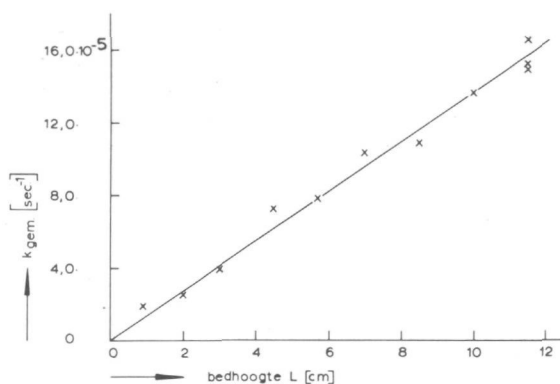


Fig. IV. 9

De gemeten ontmanganingsnelheidsconstante als functie van de bedlengte.

Niet alleen de katalytische activiteit van de mangaanoxydes, maar ook de andere factoren, die de ontmanganingsnelheid bepalen, blijven blijkaar constant als functie van de beddiepte.

De mangaan(II)-concentratie als functie van de beddiepte kan nu als volgt worden beschreven:

$$[\text{Mn}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}]_0 e^{-\frac{k O_2 \epsilon l}{\Phi_V}} \quad (\text{IV. 7})$$

IV. 5. Afhankelijkheid van de zuurstofconcentratie

De experimenten om te bepalen hoe de ontmanganingsnelheid afhangt van de O_2 -concentratie in de oplossing, zijn bij voorkeur uitgevoerd in recirculatie-opstellingen, omdat de O_2 -concentratie dan gemakkelijker op een bepaalde waarde kan worden gehouden.

De O_2 -concentratie is steeds electrochemisch gemeten met een O_2 -meter van Beckmann type 777 of met een O_2 -electrode van Electrofact, die op de Electrofact pH-meter type 53 A wordt aangesloten.

Deze laatste kan O_2 -concentraties bepalen tot enkele honderdsten van mg/l met een nauwkeurigheid van ca. 0,01 mg/l.

De lage O_2 -concentraties worden verkregen door met O_2 -vrije stikstof de zuurstof tot gewenste O_2 -concentratie te verdrijven.

Voor de vrij grote O_2 -diffusie door allerlei kunststoffen maakt het zeer moeilijk zeer lage O_2 -concentraties te bereiken. Wanneer uitsluitend glas wordt gebruikt, is dit minder moeilijk te realiseren.

De hoge O_2 -concentraties, m. a. w. de concentraties boven die van de verzadiging, worden bereikt door zuurstofgas in het water te leiden. Bij atmosferische druk zijn, weliswaar afhankelijk van de temperatuur, O_2 -concentraties van ongeveer 40 mg/l mogelijk.

Hoewel in de praktijk meestal de lage ($< 1,0$ mg/l) noch de hoge (> 10 mg/l) O_2 -concentraties in het water, dat door ontmanganende bedden stroomt, voorkomen, zijn deze toch in de modelexperimenten gebruikt om zo mogelijk te worden geïnformeerd over deze enigszins extreme trajecten van de O_2 -concentraties. Wellicht, dat met deze gegevens meer inzicht kan worden verkregen in het mechanisme der ontmanganing.

In Tabel IV. 7 en Fig. IV. 10 zijn een aantal ontmanganingssnelheden vermeld, resp. uitgezet, die bij verschillende O_2 -concentraties zijn gemeten. Zoals was te verwachten, gaat de ontmanganingssnelheid nul naderen als ook de O_2 -concentratie onmeetbaar klein wordt.

Hoe het exacte verloop van de ontmanganingssnelheid bij toenemende, weliswaar nog lage ($< 1,0$ mg/l) O_2 -concentratie is, is experimenteel moeilijk vast te stellen, omdat in de eerste plaats de O_2 -analyse nog niet ideaal is. Verder is in dit traject de O_2 -concentratie moeilijk op een bepaalde waarde constant te houden.

Ten derde treden in dit traject enigszins vreemde verschijnselen op als men van hogere naar lagere O_2 -concentraties gaat. De ontmanganingssnelheid gaat dan zelfs groter worden in plaats van afnemen naar nul. Waarschijnlijk zijn er nog voldoende O-ionen op het oppervlak overgebleven of komen bij de lage O_2 -concentratie er zoveel O-ionen uit het rooster, dat daardoor de ontmanganingssnelheid tijdelijk kan stijgen als de O_2 -concentratie stapsgewijs naar nul gaat.

Als de O_2 -concentratie van nul naar hogere waarden gaat, zal de ontmanganingssnelheid waarschijnlijk toenemen volgens de O-ionen-adsorptie-isotherm, omdat men zich de oxydatie-reactie-snelheid als volgt kan voorstellen:

$$\frac{-d[Mn^{2+}]}{dt} = k[Mn^{2+}] \sigma_{O^-} \quad (IV. 8)$$

waarin σ_{O^-} de O-ionen-bezetting op het katalysator-oppervlak voorstelt.

Het is echter niet gelukt de adsorptie-isotherm van de O-ionen op het mangaanoxyde-oppervlak te bepalen. Voor de electronen-productie is nodig, dat de Mn^{2+} -oxydatie gelijktijdig optreedt. Als dit echter het geval is, is niet meer te achterhalen hoeveel O-ionen voor de adsorptie op een bepaald moment zijn gebruikt.

Bij O_2 -concentraties van 1,0 tot 10 mg/l blijkt de ontmanganingssnelheid onafhankelijk van de O_2 -concentratie. Hier is de bezetting van O-ionen waarschijnlijk constant. In dit traject is de ontmanganingssnelheid 0^e orde in de O_2 -concentratie. Met deze situatie heeft men

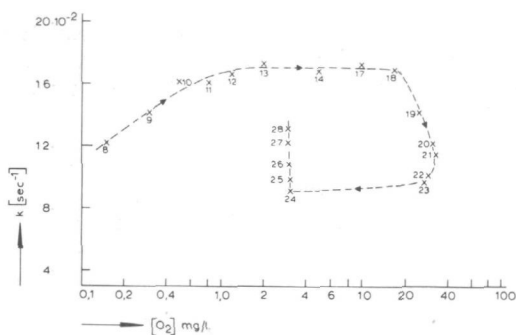


Fig. IV. 10

De berekende ontmanganingssnelheidsconstante als functie van de O_2 -concentratie. De punten zijn in de aangegeven volgorde gemeten.

nr. Exp.	$[O_2]$ mg/l	$k \cdot \left[\frac{1}{\text{sec}}\right]$
8	0,15	$12,2 \cdot 10^{-2}$
9	0,30	14,2.
10	0,50	16,1.
11	0,80	16,1.
12	1,2	16,7.
13	2,0	17,3.
14	5,0	16,9.
17	10,0	17,2.
18	16,5	16,9.
19	24,0	14,2.
20	31,0	12,2.
21	33,0	11,4.
22	28,0	10,1.
23	26,0	9,6.
24	3,0	9,1.
25	3,0	9,8.
26	3,0	10,8.
27	3,0	12,2.
28	3,0	13,1.

Tabel IV. 7

De ontmanganingssnelheidsconstanten, bepaald bij verschillende zuurstofconcentraties in recirculatie opstelling.

$[Mn^{2+}]_0 = 2 \text{ mg/l}$; $\text{pH} = 8,37$; $[HCO_3^-]_t = 400 \text{ mg/l}$; $v_0 = 0,86 \text{ cm/sec}$; $V_{\text{tot}} = 1400 \text{ cm}^3$.

het meest in de praktijk te maken. Bij O_2 -concentraties groter dan 10 mg/l daalt de ontmanganingssnelheid. Dit is waarschijnlijk een gevolg van een snellere dooroxydatie van het mangaanoxyde ten gevolge van een grotere O-diffusie naar de dieper liggende lagen van het kristalrooster. Het aantal roosterstoringen neemt af en daardoor de halfeleiding (Zie vergelijking (II. 12)). Deze O-diffusie gaat langzaam, vandaar dat bij een grote O_2 -concentratie een langzame daling van de ontmanganingssnelheid optreedt. Gaat men daarna weer naar een lagere O_2 -concentratie, dan wordt de ontmanganingssnelheid weer langzaam groter en kan op zijn oorspronkelijke waarde terugkomen, zoals in Fig. IV. 10 is aangegeven.

Zeer belangrijk voor de katalytische activiteit is derhalve de verhouding van de vormingssnelheid van het nieuwe oxyde met een lage oxydatiegraad en de snelheid van de dooroxydatie van dit oxyde naar een hogere oxydatiegraad. Als met zeer lage Mn^{2+} -concentraties wordt gewerkt, is het mogelijk, dat de vorming van het nieuwe oxyde met lage oxydatiegraad zo langzaam is, dat de dooroxydatie sneller is. De ontmanganingssnelheidsconstante k kan daardoor afnemen.

IV.6. Afhankelijkheid van de zuurgraad en de hoeveelheid toegevoegd bicarbonaat

De pH, hier bedoeld, is die in de oplossing, hoewel de pH bij het katalysator-oppervlakte eventueel bepalend is voor de snelheid van de oxydatiereactie. De pH bij het oppervlak is echter niet te meten.

In Hoofdstuk V zullen hieraan enkele beschouwingen worden gewijd. In correlatie met de pH zal hier ook de buffer en de buffercapaciteit van HCO_3^- ter sprake komen.

De pH bij de experimenten wordt steeds geregeld met NaOH-oplossing of met CO_2 -gas uit een bombe.

De ontmanganingssnelheid wordt met wisselende hoeveelheden HCO_3^- , toegevoegd als $NaHCO_3$, en bij verschillende pH-waarden gemeten, zoals in Tabel IV. 8 is vermeld en in Fig. IV. 11 getekend.

Als geen of weinig HCO_3^- wordt toegevoegd is de pH niet voldoende constant te houden en is de ontmanganingssnelheid zo laag, dat ook zij niet voldoende nauwkeurig is te bepalen.

Daarom zijn ook experimenten uitgevoerd, waarbij de k -waarden worden gemeten als functie van $[HCO_3^-]_t$ bij bepaalde pH-waarden (Tabel IV. 9 en Fig. IV. 12a) en voor verschillende zee fracties (Tabel V. 9 en Fig. IV. 12b).

Door extrapoleren kan men bij deze pH-waarden de ontmanganingssnelheden bepalen als geen HCO_3^- is toegevoegd.

De k -waarden uit Fig. IV. 12a kunnen weer in Fig. IV. 13 en Fig. IV. 14 als functie van $[OH^-]$ en pH worden uitgezet.

Het blijkt uit de bovenvermelde resultaten, dat bij Mn^{2+} -concentraties

	pH	[OH ⁻] in grion/l	k . [$\frac{1}{\text{sec}}$]	pH	[OH ⁻] in grion/l	k . [$\frac{1}{\text{sec}}$]	pH	[OH ⁻] in grion/l	k . [$\frac{1}{\text{sec}}$]
	8,36	2,29.10 ⁻⁶	36,0.10 ⁻³	7,97	9,32.10 ⁻⁷	11,8.10 ⁻³	8,25	1,78.10 ⁻⁶	11,55.10 ⁻³
	8,36	2,29.	34,6.	7,78	6,04.	6,7.	7,50	3,16.10 ⁻⁷	1,28.
	8,20	1,58.	22,6.	7,78	6,04.	6,4.	8,06	1,25.10 ⁻⁶	6,77.
	8,20	1,58.	24,1.	7,50	3,16.	3,4.	7,88	7,58.10 ⁻⁷	3,95.
	8,31	2,04.	30,0.	7,50	3,16.	3,7.	7,60	3,98.10 ⁻⁷	1,87.
	8,30	2,00.	31,5.	7,03	1,07.	0	8,36	2,29.10 ⁻⁶	13,74.
	8,02	1,05.	16,2.	7,30	2,00.	1,8.			
	8,00	1,00.	13,8.	8,27	1,86.10 ⁻⁶	24,0.			
				8,28	1,90.	25,0.			
				8,36	2,28.	30,4.			
				8,36	2,28.	28,5.			
				8,16	1,44.	18,4.			
				8,17	1,48.	18,6.			
[Mn ²⁺] _o	5 mg/l			5 mg/l			5 mg/l		
[HCO ₃ ⁻] _t	400 mg/l			400 mg/l			250 mg/l		
v _o	0,111 cm/sec			0,111 cm/sec			0,515 cm/sec		
L	8,0 cm			8 cm			4,5 cm		
T	32 °C			29 °C			21 °C		
d	0,085-0,100 cm			0,085-0,100 cm			0,085-0,100 cm		
V _{tot.}	1000 cm ³			1000 cm ³			2300 cm ³		

Tabel IV-8

De ontmanganingssnelheidsconstanten als functie van de pH, bepaald onder wisselende omstandigheden in recirculatie-opstelling.

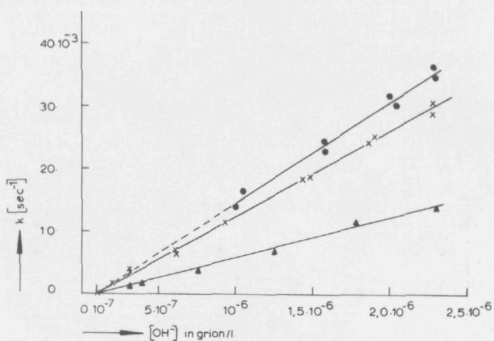


Fig. IV. 11

De berekende ontmanganingssnelheidsconstante als functie van de OH^- -concentratie.

● bij 32°C ; x bij 29°C ; ▲ bij 21°C .

pH = 8,37		pH = 8,15		pH = 8,00	
$[\text{HCO}_3^-]_t$ mg/l	k [$\frac{1}{\text{sec}}$]	$[\text{HCO}_3^-]_t$ mg/l	k [$\frac{1}{\text{sec}}$]	$[\text{HCO}_3^-]_t$ mg/l	k [$\frac{1}{\text{sec}}$]
300	$16,13 \cdot 10^{-3}$	50	$5,25 \cdot 10^{-3}$	75	$3,78 \cdot 10^{-3}$
300	16,86.	150	7,23.	175	5,02.
300	17,53.	300	10,54.	275	6,10.
300	17,72.	450	12,97.	350	7,34.
100	10,99.	600	15,03.	400	7,49.
175	13,07.			400	7,98.
250	15,30.			450	8,08.
325	17,75.			600	10,64.
425	19,79.				
575	25,19.				

Tabel IV-9

De ontmanganingssnelheidsconstanten, bepaald bij verschillende hoeveelheden toegevoegd HCO_3^- in recirculatie-opstelling.

$[\text{Mn}^{2+}]_0 = 2,5 \text{ mg/l}$; $[\text{O}_2] \sim 8 \text{ mg/l}$; $v_0 = 0,523 \text{ cm/sec}$.

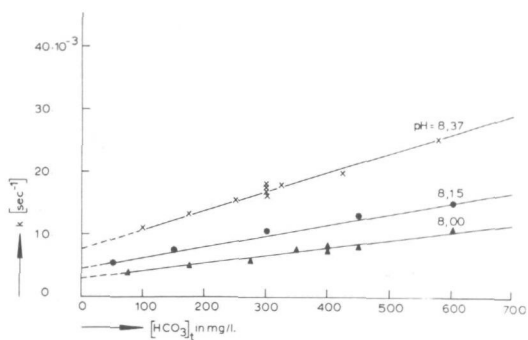


Fig. IV. 12a

De berekende ontmanganingssnelheidsconstante als functie van de totale hoeveelheid toegevoegd bicarbonaat bij verschillende pH-waarden.

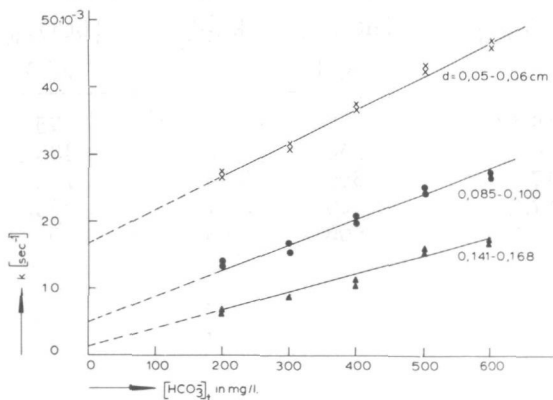


Fig. IV. 12b

De berekende ontmanganingssnelheidsconstante als functie van de totale hoeveelheid toegevoegd bicarbonaat met verschillende zeeffracties (zie Tabel V. 9).

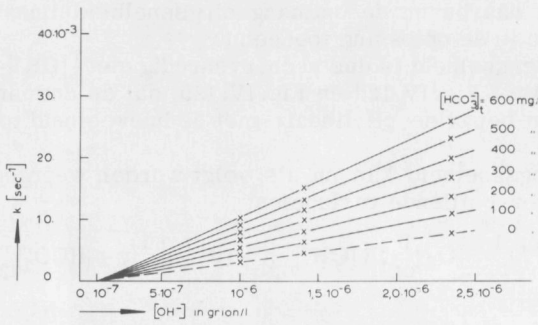


Fig. IV. 13

De ontgangingssnelheidsconstante als functie van de OH^- -concentratie, ontleend aan de drie lijnen van Fig. IV. 12a.

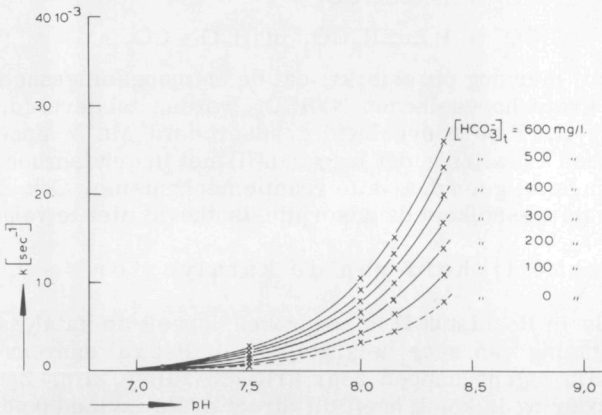


Fig. IV. 14

De ontgangingssnelheidsconstante als functie van de pH, ontleend aan de drie lijnen van Fig. IV. 12a.

van 0,05 tot 5,0 mg/l de ontmanganing bij pH = 7,0 in het geheel niet verloopt en dat daarboven de ontmanganingssnelheid lineair met de OH⁻-concentratie in de oplossing toeneemt.

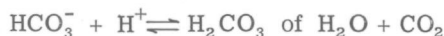
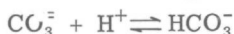
De ontmanganingssnelheid is dus recht evenredig met $\{[\text{OH}^-] \cdot 10^{-7,0}\}$. Bovendien blijkt uit Fig. IV.12a en Fig. IV.12b, dat de ontmanganingssnelheid bij een bepaalde pH lineair met de hoeveelheid toegevoegd HCO₃⁻ toeneemt.

De ontmanganingssnelheid kan nu als volgt worden weergegeven als functie van de verschillende variabelen:

$$\frac{-d[\text{Mn}^{2+}]}{dt} = k[\text{Mn}^{2+}]_{\text{opl.}}^1 [\text{O}_2]_{\text{opl.}}^0 \{[\text{OH}^-]_{\text{opl.}} \cdot 10^{-7,0}\}^1 \{c + [\text{HCO}_3^-]_{\text{t,opl.}}\}^1 \quad (\text{IV.9})$$

Bij het oppervlak komen volgens vergelijking (II.11) protonen vrij. Hoe bij het oppervlak een pH-verlaging kan optreden, tengevolge van de H⁺-attractie, respectievelijk de OH⁻, HCO₃⁻ en CO₃⁼-repulsie door het elektrisch negatief geladen katalysator-oppervlak en de invloed hiervan op de stoftransporten zal nader in Hoofdstuk V worden besproken.

Afhankelijk van de pH kunnen de OH⁻, HCO₃⁻, en de CO₃⁼-ionen in de twee voorgaande gevallen als volgt reageren:



Tenslotte zij hier nog opgemerkt, dat de ontmanganingssnelheid toeneemt als grote hoeveelheden NaHCO₃ worden toegevoegd, waarbij volgens Fig. II.17 de hoeveelheid geadsorbeerd Mn²⁺ afneemt. Ook hierin ligt een aanwijzing, dat mangaan(II) niet in geadsorbeerde vorm reageert, m. a. w. geen dual-site reactiemechanisme. Ook hier blijkt de ontmanganingssnelheid de adsorptie-isotherm niet te volgen.

IV.7. Afhankelijkheid van de katalysator

Zoals reeds in Hoofdstuk II is besproken, speelt de katalysator voor de ontmanganing een zeer belangrijke rol. Het zal daarom duidelijk zijn, dat zijn eigenschappen zeer kritisch zullen zijn. Zodra daar enige verandering in komt, heeft dit direct grote invloed op de oxydatiesnelheid en daarmee op de ontmanganingssnelheid.

De reproduceerbaarheid van de experimenten is derhalve niet groot. Het feit, dat de invloed van de katalysator zo duidelijk naar voren komt, is een bewijs, dat de oxydatiereactiesnelheid niet-oneindig snel is en op zijn minst "mede"-snelheidsbepalend voor de ontmanganingssnelheid.

46
11

Dit is overigens in overeenstemming met de 1^e-orde afhankelijkheid in de Mn²⁺-concentratie en de afhankelijkheid van de O₂-concentratie. Wat de bijdrage van de pH op de oxydatiesnelheid en/of op het stoftransport is, is nog niet duidelijk. Als de temperatuur behalve op het stoftransport via de viscositeit en de diffusie ook op de reactiesnelheid invloed uitoefent, zal dit hoogstwaarschijnlijk met de Arrhenius-vergelijking kunnen worden beschreven.

Omdat de activiteit van de katalysator vooral door zijn halfgeleidings-eigenschappen wordt bepaald en hierin een zeer belangrijke snelheidsbeperkende factor voor de ontmanganingssnelheid ligt, kan, zoals reeds eerder in II.4 gezegd, de invloed van de temperatuur op de ontmanganingssnelheid misschien worden beschreven via de halfgeleiding met behulp van de vergelijking van Fermi-Dirac:

$$\sigma = Ae^{-E/kT} \quad (IV. 10)$$

IV.8. Afhangelijkheid van de temperatuur

Terwijl in Hoofdstuk V de invloed van de temperatuur op het stoftransport zal worden nagegaan, zal hier die op de gehele ontmanganingssnelheid worden bepaald.

Daartoe zijn bij verschillende temperaturen tussen 5 en 40°C de ontmanganingssnelheden gemeten. De resultaten zijn in Tabel IV. 10 vermeld en in Fig. IV. 15 uitgezet.

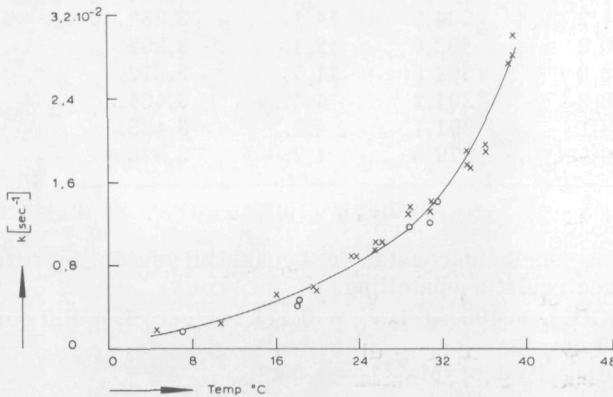


Fig. IV. 15

De berekende ontmanganingssnelheidsconstante als functie van de temperatuur.

x bij [Mn²⁺]₀ = 5 mg/l; o bij [Mn²⁺]₀ = 1 mg/l.

	Temp. [°C]	Temp. [°K]	k [$\frac{1}{\text{sec}}$]	$\frac{1}{T}$ [$\frac{1}{\text{°K}}$]
x	25,9	298,9	10,9.10 ⁻³	3,346.10 ⁻³
	26,1	299,1	10,7.	3,343.
	30,9	303,9	14,1.	3,291.
	30,9	303,9	13,1.	3,291.
	34,4	307,4	17,5.	3,253.
	34,4	307,4	18,9.	3,253.
	34,3	307,3	17,7.	3,254.
	38,8	311,8	30,0.	3,207.
	38,8	311,8	28,1.	3,207.
	38,3	311,3	27,3.	3,212.
	36,1	309,1	18,9.	3,235.
	36,1	309,1	19,5.	3,235.
	28,9	301,9	13,5.	3,312.
	28,8	301,9	13,1.	3,313.
	23,5	296,5	9,9.	3,373.
	23,6	296,6	9,9.	3,372.
	19,5	292,5	5,8.	3,419.
	4,6	277,6	1,7.	3,602.
	10,7	283,7	2,4.	3,525.
	16,0	289,0	5,1.	2,460.
	19,6	292,7	5,6.	3,412.
	25,5	298,5	9,5.	3,324.
	o	31,2	304,2	14,1.
30,8		303,8	12,1.	3,292.
28,8		301,8	11,7.	3,313.
18,2		291,2	4,4.	3,434.
18,1		291,1	4,2.	3,435.
6,5		279,5	1,7.	3,578.

Tabel IV. 10

De ontmanganingsnelheidsconstanten, bepaald bij verschillende temperaturen in recirculatie-opstelling.

pH = 8,39; $[\text{HCO}_3^-]_t = 400 \text{ mg/l}$; $v_o = 0,111 \text{ cm/sec}$; L = 8,0 cm;

d = 0,085 - 0,10 cm;

x: $[\text{Mn}^{2+}]_o = 5 \text{ mg/l}$ en o: $[\text{Mn}^{2+}]_o = 1 \text{ mg/l}$.

Wordt $\log k$ uitgezet tegen de reciproke absolute temperatuur, $\frac{1}{T}$, volgens de vergelijking van Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E_A/RT} \quad \text{of} \quad \text{(IV. 11)}$$

$$\log k = \log k_0 - 0,434 \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$\frac{E_A}{RT} = \frac{14 \times 4,1868 \times 10^3}{8,315 T} = \frac{7000}{T}$$

krijgt men, zoals volgt uit Fig. IV. 16, een rechte lijn waaruit de activeringsenergie $E_A = 14$ kcal/mol wordt bepaald.

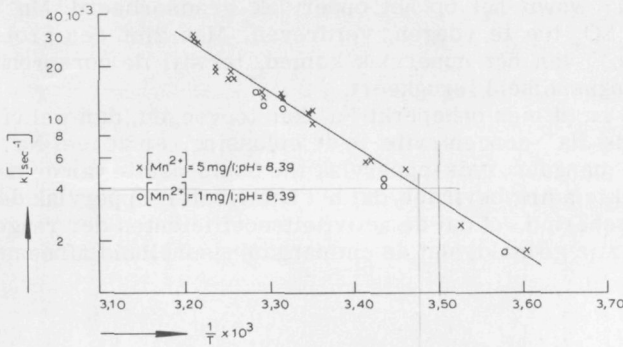


Fig. IV. 16

De logarithmische uitgezette berekende ontmanganingssnelheidsconstante als functie van de reciproke absolute temperatuur.

Omdat ook het stoftransport bij hogere temperatuur toeneemt, zal op de verkregen resultaten de bijdrage van het stoftransport in mindering moeten worden gebracht.

Deze zal in Hoofdstuk V worden berekend. Men mag verwachten, dat deze bijdrage relatief zeer klein zal zijn, zo niet te verwaarlozen.

Als dit laatste het geval is, kan men aannemen dat k in de Arrhenius-vergelijking en in de vergelijking van Fermi-Dirac onder invloed van de temperatuur op dezelfde wijze zullen veranderen.

Men kan de aanslagenergie E in de vergelijking van Fermi-Dirac als volgt berekenen:

$$E = E_A \cdot \frac{k}{R} = 5000 \text{ cm}^{-1} \quad \text{(IV. 12)}$$

Dit kan de aanslag-energie zijn voor de z.g.n. kwasi-vrije electronen van de Mn-ionen van een roosterstoring. Vergelijking van de hier gevonden aanslagenergie met die van een kristalrooster als van hausmanniet is niet mogelijk, omdat deze laatste niet bekend zijn en zeer moeilijk te bepalen.

In ieder geval zijn ook hier aanwijzingen, dat de oxydatie-reactie snelheidsbepalend is voor de ontmanging.

IV.9. Invloed van de aanwezigheid van andere ionen

Reeds in IV.4 en IV.6 is aangetoond, dat de ontmangingssnelheid de adsorptie-isothermen van Mn^{2+} niet volgt.

In Fig. IV.17 wordt het op het oppervlak geadsorbeerd Mn^{2+} door NaCl of Na_2SO_4 toe te voegen, verdreven. Men ziet een grote hoeveelheid Mn^{2+} van het oppervlak komen, terwijl de oorspronkelijke ontmangingssnelheid terugkeert.

De vraag is nu of men onbepakt Na^+ kan toevoegen, dan wel of boven een bepaalde Na^+ -concentratie in de oplossing, er zoveel Na^+ -ionen zich bij het mangaanoxyde-oppervlak ter compensatie van de negatieve oppervlaktelading bevinden, dat het katalysator-oppervlak dermate wordt afgeschermd, of dat de activiteitscoëfficiënten der reagerende deeltjes zo zijn gedaald, dat de ontmangingssnelheid afneemt.

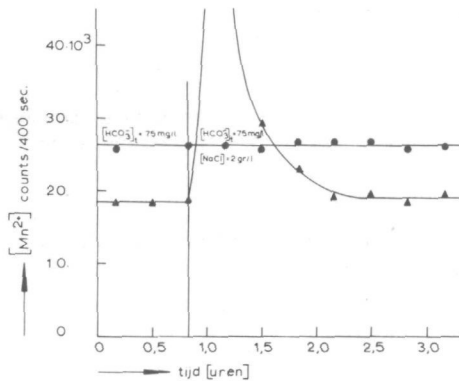


Fig. IV. 17

De in- en uitgaande mangaan(II)-concentraties als functie van de tijd. Toevoegen van 2 gr NaCl/l verdrijft veel mangaan van het katalysatoroppervlak.

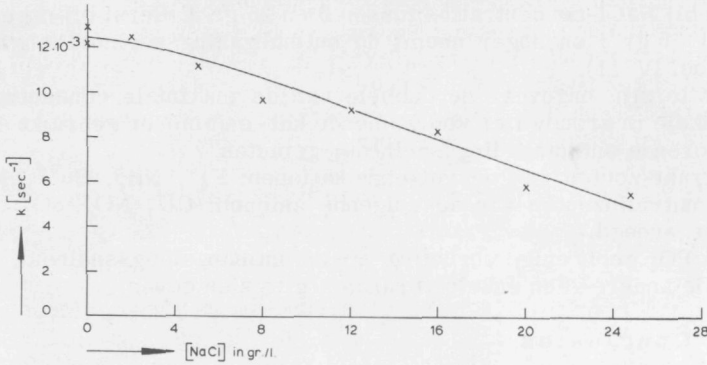


Fig. IV. 18

De berekende ontgangingssnelheidsconstante als functie van de hoeveelheid toegevoegde NaCl.

[NaCl] in gr/l	k. [$\frac{1}{\text{sec}}$]
0	$12,91 \cdot 10^{-3}$
0	12,15.
2	12,43.
5	11,17.
8	9,71.
12	9,37.
16	8,34.
20	5,88.
25	5,58.

Tabel IV-11

De ontgangingssnelheidsconstanten bepaald bij verschillende NaCl-concentraties in recirculatie-opstelling.

In Fig. IV. 18 zijn de ontmanganingssnelheden uitgezet, die zijn gemeten bij NaCl-concentraties tussen 0 en 25 gr/l. Eerst bij ongeveer $[\text{NaCl}] = 5 \text{ gr/l}$ en hoger neemt de ontmanganingssnelheid langzaam af (Tabel IV. 11).

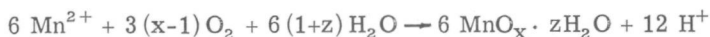
Tenslotte zijn ongeveer de dubbele van de maximale concentraties van enkele in grondwater voorkomende kat- en anionen gebruikt en de bijbehorende ontmanganingssnelheden gemeten.

De nitraat-zouten van de volgende kationen: Na^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} , Mg^{2+} en de natriumzouten van de volgende anionen: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} zijn toegevoegd.

Alleen PO_4^{3-} geeft enige verlaging van de ontmanganingssnelheid, terwijl alle andere geen enkele verandering te zien geven.

IV. 10. Conclusies

De reeds in Hoofdstuk II gegeven bruto reactievergelijking



mag wat de coëfficiënten als juist worden aangenomen, afgezien van de hoeveelheid water, die zich in het kristalrooster van het oxyde bevindt.

De ontmanganingssnelheid is eerste orde in de Mn^{2+} -concentratie en volgt dus de Mn^{2+} -adsorptie-isotherm niet. We hebben derhalve met een "single-site" of Rideal-reactiemechanisme te maken. Bovendien wordt dit bevestigd door het feit, dat grotere Na^+ -concentraties Mn^{2+} kan doen desorberen, terwijl de ontmanganingssnelheid niet kleiner wordt. In het normale O_2 -concentratie-traject van de praktijk van 1,0 tot 10,0 mg/l is de ontmanganingssnelheid 0^e-orde in de O_2 -concentratie.

Dit is een gevolg van het feit, dat zuurstof in geadsorbeerde ion-vorm in relatief lage bezetting met mangaan reageert.

De bezetting van de O-ionen tijdens de stationaire ontmanganing is afhankelijk van de beschikbaarheid van O_2 -moleculen in het water en van de halfgeleidingseigenschappen van de katalysator.

In het 0^e-orde gebied is de halfgeleiding de snelheidsbepalende factor. Bij de O_2 -concentraties boven het 0^e-orde gebied kan de O-diffusie naar het inwendige van de katalysator zo groot worden, dat het aantal O-vacatures en daarmee de geleidbaarheid, de O-ionenbezetting en de ontmanganingssnelheid afneemt. De verhouding in de snelheden van de twee concurrerende reacties, de vorming van een nieuw oxyde met een lage oxydatiegraad en de dooroxydatie, kan hierdoor ongunstig worden beïnvloed. Aangezien bij hogere temperatuur het energievervalschil tussen de geleidingsband en het roosterstoringsenergieniveau, door de electronen gemakkelijker kan worden overwonnen, zal daarvoor de O-ionenbezetting en derhalve ook de ontmanganingssnelheid

toenemen.

De geleidbaarheid, die sterk afhankelijk is van de oxydatiegraad, is hoogstwaarschijnlijk de oorzaak, dat de reproduceerbaarheid van de experimenten niet groot is.

Behalve de Mn^{2+} -, de O_2 -concentratie en de katalysator is ook de pH zeer belangrijk. Bij $pH \leq 7,0$ treedt geen ontmanging op. Boven $pH = 7,0$ neemt de ontmangingssnelheid lineair met de OH^- -concentratie in de oplossing toe. Bovendien neemt zij lineair toe met de hoeveelheid toegevoegde HCO_3^- .

HCO_3^- en CO_3^{2-} zullen niet alleen een pH-bufferende werking hebben, maar ook een belangrijke bijdrage leveren aan het transport van H^+ -ionen van het oppervlak. Deze aspecten komen in Hoofdstuk V aan de orde.

De aanwezigheid van andere kat- en anionen in de normale concentraties van de praktijkwaters hebben geen of een te verwaarlozen invloed op de ontmangingssnelheid.

Voor de ontmangingssnelheid kan men de verschillende afhankelijkheden als volgt samenvatten:

$$\frac{-d[Mn^{2+}]}{dt} = k [Mn^{2+}]_{opl.}^1 [O_2]_{opl.}^0 \{ [OH^-]_{opl.} - 10^{-7,0} \},$$

waarin:

$$k = k_0 e^{-7000/T} \{ c + [HCO_3^-]_{t, opl.} \}, \text{ waarin } c = 4,32 \cdot 10^{-3} \text{ (Fig. IV. 13).}$$

Hoofdstuk V

STOFTRANSPORT

V.1. Inleiding

Na de invloed van de concentraties der reactanten en reactieproducten in de oplossing op de ontmangingssnelheid te hebben nagegaan, is het noodzakelijk ook de eventueel remmende factoren van het stoftransport en eventueel van de ad- en desorptie aan het oppervlak te leren kennen.

Hieruit kan men waarschijnlijk de combinatie van variabelen bepalen, waardoor de ontmanging optimaal kan worden gepropageerd.

Als blijkt, dat niet alleen de reactiekinetiek, maar ook het stoftransport snelheidsbepalend is voor de ontmanging, zal worden nagegaan welk transport van welke reactant of reactieproduct hierin de belangrijkste rol speelt. Eerst zal echter in V.2 een inventarisatie worden opgemaakt van wat uit de vorige hoofdstukken bekend is, om op basis daarvan een aantal verwachtingen uit te spreken. Om na te gaan of daaraan wordt voldaan, wordt in de paragrafen V.3 tot en met V.8 een aantal experimenten en berekeningen uitgevoerd.

In V.9 zullen de onderlinge beïnvloedingen van reactiekinetiek en stoftransport worden gezien om tenslotte de eindconclusies kort weer te geven.

V.2. Enige beschouwingen

Om de invloed van verschillende variabelen kwantitatief te kunnen beschrijven wordt eerst een materiaalbalans opgesteld van het mangaan over het zandbed, dat als een ideale buisreactor wordt opgevat, waarin de mangaan(II)-oxydatie verloopt met een snelheid, die eerste orde is in de mangaan(II)-concentratie.

De hoeveelheid mangaan $d\Phi_{\text{Mn}^{2+}}$, die uit de mangaanhoudende waterstroom Φ_V bij het stromen door de kolom met doorsnede-oppervlak O over een stukje dl wordt afgevangen, heeft een concentratieverandering $d[\text{Mn}^{2+}]$ tengevolge. Deze hoeveelheid mangaan wordt naar het oppervlak getransporteerd en daar door oxydatie gebonden.

Deze stadia van het mangaan kunnen als volgt in de materiaalbalansen worden weergegeven:

$$-d\Phi_{\text{Mn}^{2+}} = k_{\text{tr.Mn}^{2+}} \Delta[\text{Mn}^{2+}] S_V O dl = k_r [\text{Mn}^{2+}] S_V O dl = k [\text{Mn}^{2+}] \epsilon O dl \quad (\text{V.1})$$

Hierin is: $\Phi_{\text{Mn}^{2+}} = \Phi_v [\text{Mn}^{2+}] = \text{massastroom van Mn}^{2+} [\text{mg/sec}]$

$\Phi_v = v_0 O = \text{volume waterstroom} [\text{cm}^3/\text{sec}]$

$v_0 = \text{stroomsnelheid door de lege kolom} [\text{cm/sec}]$

$k_{\text{tr. Mn}^{2+}} = \text{stoftransportcoëfficiënt van Mn}^{2+} [\text{cm/sec}]$

$\Delta[\text{Mn}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}]_{\text{opl}} - [\text{Mn}^{2+}]_{\text{opp}} \quad [\text{mg/l}]$

$[\text{Mn}^{2+}]_{\text{opl.}} = \text{mangaanconcentratie in de bulk van de oplossing} [\text{mg/l}]$

$[\text{Mn}^{2+}]_{\text{opp.}} = \text{mangaanconcentratie tegen het katalysatoroppervlak} [\text{mg/l}]$

$S_v = S_0(1-\epsilon) = \text{specifiek oppervlak per eenheid bedvolume} [\text{cm}^{-1}]$

$S_0 = \text{specifiek oppervlak per volume-eenheid zand} [\text{cm}^{-1}]$

$O = \text{oppervlak doorsnede van kolom} [\text{cm}^2]$

$l = \text{beddiepte} [\text{cm}]$

$k_r = \text{reactiesnelheidsconstante per oppervlakte-eenheid en per tijdseenheid} [\text{cm/sec}]$

$k = \text{reactiesnelheidsconstante per volume-eenheid en per tijdseenheid} [\frac{1}{\text{sec}}]$

$\epsilon = \text{porositeit}$

Het mangaan(II)-transport naar het oppervlak per oppervlakte-eenheid en per tijdseenheid is als volgt aan te geven:

$$\begin{aligned} \Phi''_{\text{Mn}^{2+}} &= \frac{-d\Phi_{\text{Mn}^{2+}}}{S_v O dl} = k_{\text{tr. Mn}^{2+}} \cdot \Delta[\text{Mn}^{2+}] = k_r [\text{Mn}^{2+}] = \frac{k[\text{Mn}^{2+}] \epsilon}{S_v} = \\ &= \frac{\epsilon k [\text{Mn}^{2+}]_0 e^{-\frac{k l \epsilon O}{\Phi_v}}}{S_0(1-\epsilon)} \end{aligned} \quad (\text{V. 2})$$

Als k is gemeten en berekend, zoals in IV.4 is vermeld, kan $\Phi''_{\text{Mn}^{2+}}$ op elke diepte van het bed worden berekend.

In vergelijking (IV.3): $[\text{Mn}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}]_0 e^{-kt}$ is t de verblijftijd in het

bed: $t = \frac{l \epsilon O}{\Phi_v}$ en k bleek onder bepaalde omstandigheden over het gehele bed constant (IV.4.3.).

Geeft men de voorkeur aan het gebruik van k_r in plaats van k , dan is

$$k_r = \frac{k_e}{S_v}$$

Als de mangaanionen alleen onder invloed van een concentratieverschil naar het oppervlak zouden worden getransporteerd, dan mag men stellen:

$$\Phi''_{Mn^{2+}} = k_{tr.Mn^{2+}} \{ [Mn^{2+}]_{opl} - [Mn^{2+}]_{opp} \} \quad (V. 3)$$

$k_{tr.Mn^{2+}}$ kan men berekenen uit de door Lévêque [1] gegeven dimensioneloze vergelijking voor laminaire stroming:

$$Sh = c (Re)^m (Sc)^n \quad (V. 4)$$

waarin: $c = 2,0$

$n = 0,33$

m kan enigszins variëren, maar is meestal ca. 0,33

In V. 3 zal met een bed van kwartzand de waarde van m worden bepaald.

In V. 4 zullen de diffusie-coëfficiënten met gegevens uit de literatuur worden berekend om vervolgens met de aldus verkregen waarden en vergelijking (V.4) de transportcoëfficiënten van Mn^{2+} , O_2 , OH^- , CO_3^- , HCO_3^- en H_2CO_3 respectievelijk CO_2 te berekenen.

De laatste berekeningen kunnen echter niet meer zijn dan schattingen. Immers Mn^{2+} , O_2 , OH^- , CO_3^- en HCO_3^- gaan naar het oppervlak en H_2CO_3 of CO_2 er van af.

Bovendien is in het voorgaande aangenomen, dat het mangaanoxyde-oppervlak geen invloed uitoefent op de transportsnelheid van de genoemde ionen en moleculen. Dit zal echter in strijd zijn met de werkelijkheid, omdat het oppervlak een negatieve lading heeft. Derhalve is te verwachten, dat de Mn^{2+} -ionen er door zullen worden agetrokken en de OH^- , CO_3^- en HCO_3^- -ionen afgestoten. Dit betekent dat de Mn^{2+} -ionen zich sneller naar het oppervlak zullen bewegen en de OH^- , CO_3^- en HCO_3^- -ionen langzamer dan op grond van uitsluitend hun respectievelijke concentratieverschillen is te verwachten.

De situatie wordt nog gecompliceerder als men bedenkt, dat op elke afstand van het oppervlak zich momentaan de zuur-base-evenwichten van OH^- , CO_3^- , HCO_3^- en H_2CO_3 instellen.

Hoe groot de transportsnelheid vande Mn^{2+} -ionen naar het oppervlak is, zal in V.5 worden gezien door tijdens de stationaire ontmanging de Mn^{2+} -adsorptie te meten met Mn^{54} als radiologische tracer.

Te verwachten is, dat deze hoeveelheid geadsorbeerd Mn^{2+} vrijwel gelijk is aan die, gemeten onder evenwichtsomstandigheden (II. 7). Dit betekent, dat $[Mn^{2+}]_{opl}$ vrijwel gelijk is aan $[Mn^{2+}]_{opp}$. Dit is mogelijk doordat de werkelijke effectieve transportcoëfficiënt $k_{tr,eff.Mn^{2+}}$

zeer groot, althans enkele malen groter is dan $k_{tr.Mn^{2+}}$. Hierdoor wordt verklaard, dat het Mn^{2+} -stoftransport niet snelheidsbepalend is voor de ontmanganing.

In IV. 5 is gebleken, dat voor het normale O_2 -concentratie-traject van 1,0 tot 10 mg/l de ontmanganingssnelheid 0^e-orde is in de O_2 -concentratie.

Dit betekent, dat noch het O_2 -transport, noch de O_2 -adsorptie of -dissociatie, noch de O-ionisatie snelheidsbepalend zijn. Gepoogd is de O_2 -adsorptie-isothermen te meten. Dit is echter niet gelukt. Waarschijnlijk omdat moest worden gewerkt zonder mangaan in de wateroplossing.

Als we echter mangaan(II) in de oplossing hebben, wordt O_2 ook voor de mangaanoxydatie gebruikt. De O^- -vorming zal waarschijnlijk alleen verlopen onder ontmanganingsomstandigheden.

Wat de zuurstof betreft, is alleen van belang hoe groot de bezetting is van haar ionen op het katalysatoroppervlak. Hoe groot deze bezetting is, is voor de O_2 -concentraties groter dan 1,0 mg/l, uitsluitend afhankelijk van de katalysator zelf bij een bepaalde temperatuur.

Mn^{2+} behoeft niet te worden geadsorbeerd en van H^+ mag worden aangenomen, dat haar desorptie momentaan verloopt.

De snelheid van de eventuele H^+ -afvoer is echter het enige transport van reactanten en reactieproducten, dat snelheidsbepalend is voor de ontmanganingssnelheid. Deze H^+ -afvoer wordt bepaald door de OH^- , CO_3^- - en HCO_3^- -aanvoer. Deze wordt behalve door de concentraties ook door de transportsnelheden beheerst.

Het stoftransport van OH^- , CO_3^- en HCO_3^- naar het oppervlak vindt plaats tengevolge van een concentratieverschil, maar wordt tegen-gewerkt door de electrostatische repulsie tussen het negatieve oppervlak en de negatieve OH^- , CO_3^- - en HCO_3^- -ionen.

Deze electrostatische invloed is ook reeds in Hoofdstuk IV ter sprake geweest. Daar bleek HCO_3^- niet alleen als buffer, maar ook als transporteur van H^+ - of OH^- -ionen op te treden. De H^+ -afvoer van of de OH^- -aanvoer naar het oppervlak zal afhankelijk zijn van de hoeveelheid OH^- , CO_3^- en HCO_3^- , die per oppervlakte-eenheid en per tijdseenheid het oppervlak bereikt of in de nabijheid van het oppervlak komt. Deze hoeveelheid OH^- , CO_3^- en HCO_3^- zal afhankelijk zijn van v_0 , $[HCO_3^-]_t$ en de pH. Lineair met de totale hoeveelheid toegevoegd HCO_3^- , $[HCO_3^-]_t$, neemt de H^+ -afvoer of de OH^- -aanvoer bij een bepaalde v_0 en pH toe, hoewel HCO_3^- geen reactant is van de mangaan(II)-oxydatie-reactie.

In V. 6 zal aandacht worden besteed aan de pH bij het mangaanoxyde-oppervlak om aldus een idee over de transportsnelheid van de OH^- , CO_3^- - en HCO_3^- -ionen te krijgen.

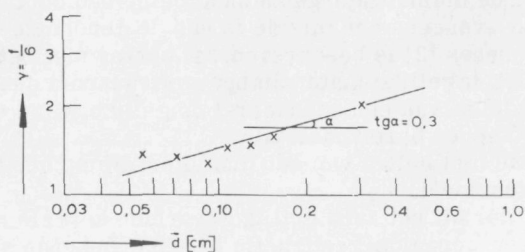


Fig. V. 1

De γ -waarden (γ = reciproke bolvormigheidsfactor) uitgezet als functie van de gemiddelde diameter van verschillende zeeffracties.

\bar{d} [cm]	f	$\gamma = \frac{f}{6}$
0,0550	8,3	1,38
0,0725	8,1	1,35
0,0925	7,6	1,27
0,1095	8,7	1,45
0,1300	8,8	1,47
0,1545	9,5	1,58
0,3098	12,2	2,03

Tabel-1

γ als functie van de gemiddelde deeltjesgrootte der zeeffracties van kwartszand.

γ is de reciproke bolvormigheidsfactor. $\gamma = \frac{1}{\psi} = \frac{f}{6}$

Volgens de vergelijking van Lévêque (V.4) wordt k_{tr} behalve door de stroomsnelheid ook bepaald door de diameter der zandkorrels. Verder wordt de ontmanganingssnelheid beïnvloed door het specifiek oppervlak, dat eveneens een functie is van de genoemde diameter. Zoals door Thoenes [2] is beschreven, zal echter niet het gehele specifiek oppervlak ingelijke mate aan het stoftransport deelnemen, omdat niet alle delen van een zandkorrel op gelijke wijze voor de OH^- , CO_3^- - en HCO_3^- -ionen bereikbaar zijn.

Thoenes werkte met bollen van één diameter, die op een bekende manier werden gestapeld.

Wij hebben echter bij het zand grillig gevormde korrels met alle diameters van een bepaalde zeeffractie in een onbekende stapeling. De vormfactor $\psi = \frac{6}{f}$ neemt met \bar{d} als volgt af: $\psi = k_2 \bar{d}^{-0,3}$ [3], zoals blijkt uit Tabel V.1 en Fig. V.1, waarin de γ -waarden, berekend uit de f -waarden van Tabel III.3, zijn aangegeven.

In V.8 zal de invloed van de temperatuur op het stoftransport door berekening worden nagegaan. In IV.8 is de experimentele relatie tussen de ontmanganingssnelheid en de temperatuur gemeten. Wil men weten hoe de temperatuur van invloed is op de oxydatiesnelheid, dan kan de invloed van de temperatuur op het stoftransport in mindering worden gebracht op de experimenteel gemeten waarden.

V.3. Afhankelijkheid van de stroomsnelheid

Uit de dimensieloze vergelijking van Lévêque kan de volgende evenredigheid worden afgeleid:

$$k_{tr} \div v^a \quad (V.5)$$

Uit vergelijking (V.2) volgt:

$$\Phi''_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{k[\text{Mn}^{2+}]e}{S_v}$$

Aangezien uit de reactievergelijking (II.11) volgt, dat in stationaire toestand twee protonen vrijkomen als één Mn^{2+} door oxydatie wordt gebonden en in het voorgaande is aangetoond, dat het transport van OH^- , CO_3^- - en HCO_3^- -ionen snelheidsbepalend is, mag men stellen:

$$2 \Phi''_{\text{Mn}^{2+}} = \Phi''_{\text{OH}^-} + 2 \Phi''_{\text{CO}_3^-} + \Phi''_{\text{HCO}_3^-} \quad (V.6)$$

Nu geldt:

$$\frac{2k[\text{Mn}^{2+}]e}{S_v} = k_{tr, \text{eff. OH}^-} \cdot \Delta[\text{OH}^-] + 2 k_{tr, \text{eff. CO}_3^-} \cdot \Delta[\text{CO}_3^-] + k_{tr, \text{eff. HCO}_3^-} \cdot \Delta[\text{HCO}_3^-] \quad (V.7)$$

v_o [cm/sec.]	v_o [m/uur]	$k \cdot [\frac{1}{\text{sec}}]$
0,75	27,07	$37,4 \cdot 10^{-3}$
0,62	22,16	34,2.
0,48	17,12	29,5.
0,35	12,47	26,0.
0,22	8,09	22,4.
0,066	2,39	14,0.
0,050	1,79	11,9.

Tabel V-2

De ontmanganingssnelheidsconstanten, gemeten bij variërende stroomsnelheden in doorstroomopstelling.

$[\text{Mn}^{2+}]_o = 0,5 \text{ mg/l}$; $\text{pH} = 8,37$; $[\text{HCO}_3^-]_t = 400 \text{ mg/l}$; $[\text{O}_2] \approx 1 \text{ mg/l}$;
 $L = 11,7 \text{ cm}$.

$\frac{v_o \text{ [cm/sec]}}{\bar{d} \text{ [cm]}}$	0,11	0,20	0,37	$\text{tg } \beta$	$L \text{ [cm]}$
0,05-0,06	$25,2 \cdot 10^{-3}$ 23,1. 22,6.	$31,0 \cdot 10^{-3}$ 24,7. 27,0. 26,0. 28,5.	$35,8 \cdot 10^{-3}$ 38,4. 37,0. 38,4.	0,38	8,1
0,085-0,100	$14,2 \cdot 10^{-3}$ 14,8. 14,8.	$17,0 \cdot 10^{-3}$ 18,4. 16,7. 15,4. 17,0.	$19,6 \cdot 10^{-3}$ 20,0. 21,0.	0,28	8,1
0,141-0,168	$8,3 \cdot 10^{-3}$ 8,6. 8,9.	$9,5 \cdot 10^{-3}$ 10,2. 10,4. 9,8.	$11,8 \cdot 10^{-3}$ 11,8. 12,4.	0,28	8,2
$\text{tg } \alpha$	- 1,01	- 1,02	- 1,11		

Tabel V-3

De ontmanganingssnelheidsconstanten, $k [\frac{1}{\text{sec}}]$, bepaald voor verschillende zeeffracties bij verschillende stroomsnelheden in recirculatieopstelling.

$[\text{Mn}^{2+}] = 5 \text{ mg/l}$; $[\text{O}_2] \approx 8 \text{ mg/l}$; $\text{pH} = 8,40$; $[\text{HCO}_3^-]_t = 400 \text{ mg/l}$;
 $V_{\text{tot}} = 8.500 \text{ cm}^3$.

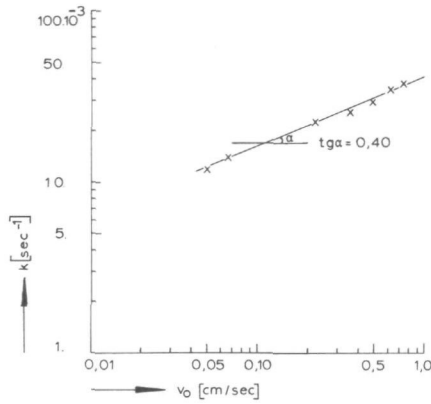


Fig. V. 3

De ontmanganingssnelheidsconstante als functie van de stroomsnelheid dubbel-logarithmisch uitgezet.

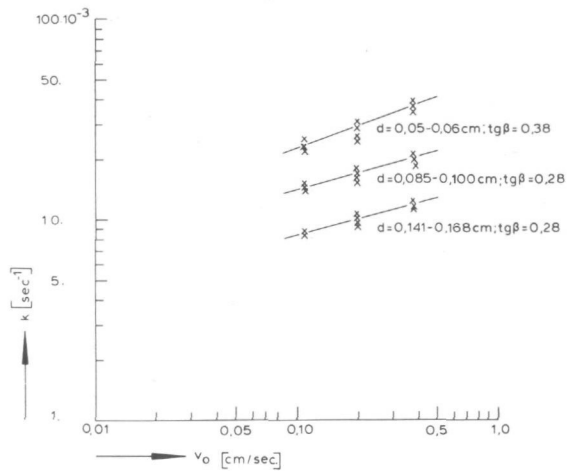


Fig. V. 4

De ontmanganingssnelheidsconstante als functie van de stroomsnelheid dubbel-logarithmisch uitgezet voor verschillende zeeffracties van kwartsand als filtermateriaal.

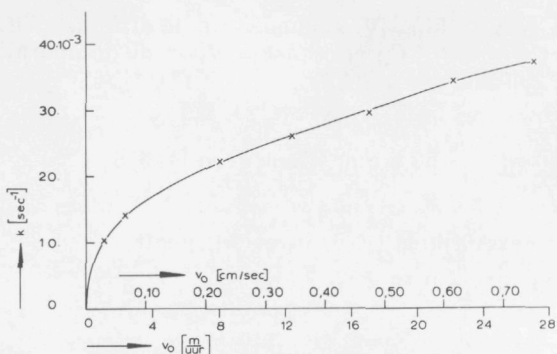


Fig. V. 2

De ontmanganingsnelheidsconstante uitgezet als functie van de stroomsnelheid van het water door het ontmanganend filter.

Voor de $k_{tr,eff.}$ van OH^- , CO_3^{2-} en HCO_3^- wordt ook de evenredigheid (V. 5) aangenomen, zodat door substitutie van de evenredigheid (V. 5) in vergelijking (V. 7) kan worden afgeleid, dat

$$k = Cv^a \quad (V. 8)$$

C is een evenredigheidsconstante.

In de Tabellen V.2 en V.3 en in de Figuren V.2 tot en met V.4 zijn de resultaten van enige experimenten weergegeven. Uit de dubbellogarithmisch uitgezette resultaten (Fig. V.3 en V.4) wordt gevonden:

$$a = 0,35 \pm 0,07$$

V.4. Diffusie- en stoftransportcoëfficiënten

De diffusiecoëfficiënten van vrije ionen kunnen we berekenen uit de ionenbeweeglijkheden met behulp van de volgende betrekking:

$$D = \frac{\Lambda RT}{zF^2} \quad (V. 9)$$

Hierin is: Λ = het equivalent geleidingsvermogen [$cm^2/Ohm.greq$]
 R = de molaire gasconstante [$= 8,314 J/mol.^0K$]
 T = de absolute temperatuur [0K]
 z = de waardigheid van het ion
 F = de Faradayconstante [$= 96.500 Coulomb/greq$]

Met behulp van vergelijking (V. 9) kunnen we de diffusiecoëfficiënten van Mn^{2+} , OH^- , $CO_3^{=}$ en HCO_3^- berekenen. Voor de temperatuur nemen we $25^\circ C$ of $298^\circ K$.

Voor Mn^{2+} is:

$$\Lambda_{Mn^{2+}} = 53,5 \text{ cm}^2/\text{Ohm.greq [4, 5, 6]}$$

en $z = 2$.

Deze waarden in vergelijking (V. 9) ingevuld, geeft:

$$D_{Mn^{2+}} = 0,72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Voor HCO_3^- geldt:

$$\Lambda_{HCO_3^-} = 44,5 \text{ cm}^2/\text{Ohm.greq [7]}$$

en $z = 1$.

Zodat $D_{HCO_3^-} = 1,18 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$

Voor de diffusiecoëfficiënt van O_2 zijn in de literatuur de volgende experimentele waarden gevonden:

$$D_{O_2} = 1,80 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec bij } 20^\circ C [8]$$

$$D_{O_2} = 2,41 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec [9]}$$

In de literatuur [9] worden drie methoden gegeven ter berekening van diffusiecoëfficiënten. Voor de diffusiecoëfficiënt van zuurstof wordt aldus gevonden volgens de

methode van Wilke-Chang: $2,40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$
 methode van Scheibel: $2,50 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$
 methode van Othmer-Thaker: $2,29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$

Zo kan men ook de diffusiecoëfficiënt van H_2CO_3 met behulp van de formule van Wilke-Chang berekenen.

Voor de temperatuur van $25^\circ C$ vinden we:

$$D_{H_2CO_3} = 1,75 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Als experimentele waarde is in de literatuur [10] vermeld:

$$\text{bij } 20,4^\circ C: \quad D_{H_2CO_3} = 1,54 \text{ cm}^2/\text{dag} = 1,78 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Met behulp van de aldus gevonden waarden voor de diffusiecoëfficiënten, die in Tabel V. 4 zijn samengebracht, kan men ook de stoftransportcoëfficiënten van Mn^{2+} , O_2 , OH^- , $CO_3^{=}$, HCO_3^- en H_2CO_3 of CO_2 berekenen voor een bepaald geval door gebruik te maken van de door Lévêque gegeven relatie:

$$Sh = 2(Re_h)^{0,35} (Sc)^{0,33} \quad (V. 10)$$

	$D_{25^{\circ}\text{C}}$ [cm ² /sec]	$\Lambda_{25^{\circ}\text{C}}$ [cm ² /ohm.greq.]	lit.
Mn ²⁺	0,72.10 ⁻⁵	53,5	[4, 5, 6]
O ₂	2,40.		[8, 9]
OH ⁻	5,28.	197,6	[6, 7]
CO ₃ ⁼	0,96.	72,0	[4]
HCO ₃ ⁻	1,18.	44,5	[7]
H ₂ CO ₃	1,75.		[9]

Tabel V-4

Het equivalent geleidingsvermogen en de diffusiecoëfficiënt van verschillende ionen en moleculen in water bij 25°C.

	$k_{\text{tr. } 25^{\circ}\text{C}}$ [cm/sec]
Mn ²⁺	4,02.10 ⁻²
O ₂	9,05.
OH ⁻	15,30.
CO ₃ ⁼	5,20.
HCO ₃ ⁻	5,60.
H ₂ CO ₃	7,35.

Tabel V-5

De partiële stoftransportcoëfficiënten bij 25°C, berekend met behulp van de dimensieloze vergelijking van Lévêque (verg.(V.10)) onder bepaalde omstandigheden.

waarin:

$$\text{Sh} = \frac{\epsilon k_{\text{tr}} \bar{d}}{(1-\epsilon)\gamma D}, \quad \text{Re}_h = \frac{v_0 \bar{d}}{(1-\epsilon)\gamma \nu} \quad \text{en} \quad \text{Sc} = \frac{\nu}{D} \quad [2]$$

De experimentele condities zijn:

$$\epsilon = 0,375 \quad (\text{Tabel III. 3})$$

$$v_0 = 0,12 \text{ cm/sec}$$

$$\bar{d} = 0,0925 \text{ cm}$$

$$\gamma = \frac{f}{6} = 1,27 \quad (\text{Tabel III. 3})$$

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = 8,95 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

De berekende waarden voor de transportcoëfficiënten van de verschillende ionen en moleculen zijn in Tabel V. 5 vermeld.

V. 5. Mangaan(II)-adsorptie tijdens stationaire ontmanganing - Stoftransport van Mn^{2+}

Tengevolge van de electrostatische attractie tussen het negatieve oppervlak van het mangaanoxyde en de positieve mangaan(II)-ionen, is het mogelijk, dat het Mn^{2+} -transport naar het oppervlak sneller verloopt dan uit de stoftransportcoëfficiënt van Mn^{2+} , $k_{\text{tr}} \cdot \text{Mn}^{2+}$, volgt. De stoftransportcoëfficiënt die het effectieve Mn^{2+} -transport niet alleen tengevolge van het concentratieverschil, maar ook van de electrostatische attractie, beschrijft, wordt met $k_{\text{tr}} \cdot \text{eff. Mn}^{2+}$ aangeduid. Het mangaantransport per oppervlakte-eenheid en per tijdseenheid kan als volgt worden aangegeven:

$$\Phi''_{\text{Mn}^{2+}} = k_{\text{tr}} \cdot \text{eff. Mn}^{2+} \{ [\text{Mn}^{2+}]_{\text{opl}} - [\text{Mn}^{2+}]_{\text{opp}} \} \quad (\text{V. 11})$$

Door de mangaan(II)-concentratie bij het oppervlak, $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{opp}}$, te bepalen langs indirecte weg, kan met $\Phi''_{\text{Mn}^{2+}}$ en $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{opl}}$ de $k_{\text{tr}} \cdot \text{eff. Mn}^{2+}$ worden berekend.

Als $k_{\text{tr}} \cdot \text{eff. Mn}^{2+}$ inderdaad groot is ten opzichte van $\Phi''_{\text{Mn}^{2+}}$, wordt $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{opp}}$ vrijwel gelijk aan $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{opl}}$.

Dit betekent, dat de hoeveelheid geadsorbeerd Mn^{2+} -ionen onder evenwichtscondities (zie II. 7) gelijk of vrijwel gelijk is aan de hoeveelheid onder stationaire ontmanganingsomstandigheden.

Deze laatste hoeveelheid kan worden bepaald door gebruik te maken van Mn^{54} als radiologische tracer.

Een aanwijzing, dat veel uitwisselbare Mn^{2+} -ionen zich op het mangaanoxyde bevinden, volgt bijvoorbeeld uit een experiment, waarbij met een constante absolute radioactiviteit, maar met wisselende

Mn^{2+} -concentraties, dat wil zeggen met eveneens wisselende specifieke activiteit, wordt gewerkt, zoals in Fig. V. 5 is aangegeven. Als van een hoge ($[Mn^{2+}] = 0,5 \text{ mg/l}$) naar een lage ($[Mn^{2+}] = 7,0 \text{ mg/l}$) specifieke activiteit wordt overgegaan, ontstaat een hoge berg radioactiviteit. Bij overgang van een lage naar een hoge specifieke activiteit is het omgekeerde het geval. Dan meet men een dal.

Verder volgt de Mn^{2+} -adsorptie tijdens de ontmanganing uit de verdringing van Mn^{2+} tengevolge van hoge Na^+ -concentraties (Fig. IV. 17) of verlagingen van de pH (Fig. V. 6).

Deze kwalitatieve experimenten tonen aan, dat het Mn^{2+} -transport voldoende snel en derhalve niet snelheidsbepalend is. Dit is overigens ook reeds af te leiden uit het feit dat de ontmanganingssnelheid eerste orde is in de Mn^{2+} -concentratie.

Een meer kwantitatieve benadering van de Mn^{2+} -adsorptie en daarmee van de Mn^{2+} -concentratie tegen het oppervlak en derhalve van de $k_{tr. \text{ eff. } Mn^{2+}}$ onder stationaire ontmanganingsomstandigheden is mogelijk door achtereenvolgens een niet- en een wel getraceerde oplossing met dezelfde Mn^{2+} -concentratie te ontmanganen (Fig. V. 7). In de eerste fase wordt de Mn^{2+} -concentratie colorimetrisch (App. A. 2. 2.) en in de tweede fase radiologisch bepaald (App. A. 2. 3.).

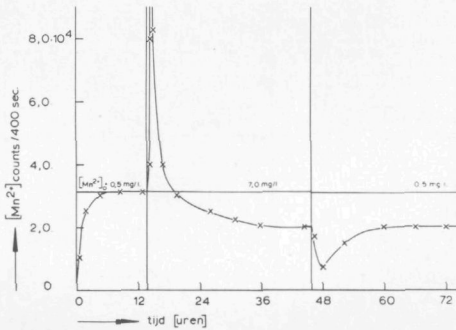


Fig. V. 5

Bij verandering van een hoge naar een lage specifieke activiteit (= verhouding radioactieve en niet-radioactieve mangaanionen) komen veel actieve mangaanionen van het oppervlak vrij; bij overgang van een lage naar een hoge specifieke activiteit worden veel actieve mangaanionen door het oppervlak uit het overstromende water afgevangen.

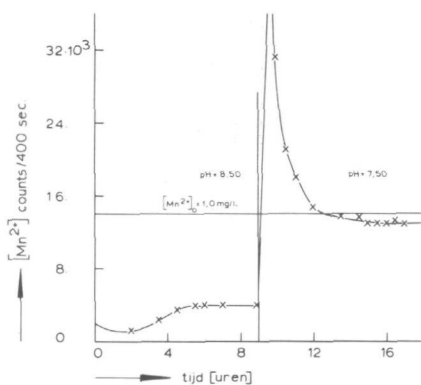


Fig. V. 6

Bij overgang van een hoge naar een lage pH worden geadsorbeerde mangaanionen verdreven.

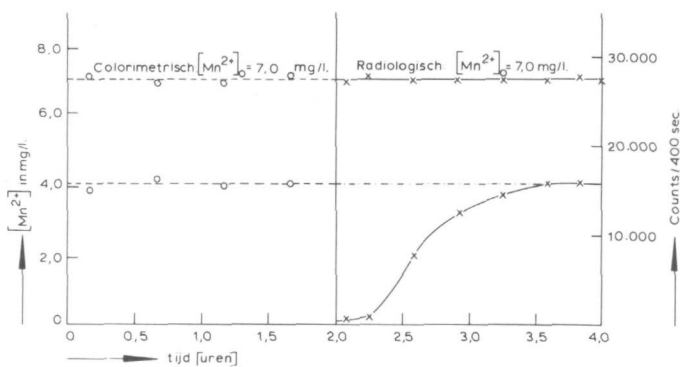


Fig. V. 7

Een ontmanganingsexperiment ter bepaling van de hoeveelheid geadsorbeerd Mn^{2+} onder stationaire ontmanganingsomstandigheden.

Bij wisseling van oplossing wordt op het filterbed radioactief tegen niet-radioactief mangaan uitgewisseld. Hierdoor wordt in de uitstromende oplossing minder actief mangaan gemeten dan met de doorslagcurve van een kolom zonder bed overeenkomt. Dit verschil is een maat voor de hoeveelheid op het oppervlak aanwezig uitwisselbaar mangaan. Omdat in beide stadia met gelijke ingaande mangaanconcentraties wordt gewerkt, blijft de mangaanconcentratie, de mangaan(II)-bezetting op het oppervlak en de ontmanganingssnelheid als functie van de beddiepte met de tijd constant.

De hoeveelheid geadsorbeerde mangaan Q , die minder wordt gemeten met in achtname van de verblijftijd in de kolom, wordt planimetrisch bepaald.

Als deze hoeveelheid vrijwel gelijk is aan de hoeveelheid, die wordt berekend met behulp van de Van Bemmelen-Freundlich-relatie die in (II. 7) is gevonden, dan mag worden aangenomen, dat de mangaan(II)-concentratie in de oplossing en die bij het oppervlak eveneens vrijwel gelijk zijn. Omdat de Mn^{2+} -concentratie in de oplossing als functie voor de beddiepte logaritmisch afneemt, kan de totale hoeveelheid geadsorbeerd mangaan door integratie worden bepaald.

Bij een bepaalde mangaanconcentratie in de oplossing wordt volgens de Van Bemmelen-Freundlich-relatie de volgende hoeveelheid geadsorbeerd:

$$a = b [Mn^{2+}]^{1/n}$$

of per oppervlakte-eenheid:

$$p = \frac{a}{m} = C [Mn^{2+}]^{1/n} \quad (V. 12)$$

Als functie van de beddiepte is:

$$p = C [Mn^{2+}]_0^{1/n} \cdot e^{\frac{-k l O \epsilon}{\Phi_v \cdot n}} \quad (V. 13)$$

De totale hoeveelheid geadsorbeerd mangaan(II) over het gehele bed is:

$$\begin{aligned} R &= C [Mn^{2+}]_0^{1/n} \int_{l=0}^{l=L} \cdot e^{\frac{-k l O \epsilon}{\Phi_v n}} \cdot O S_v dl = \\ &= C [Mn^{2+}]_0^{1/n} O \cdot S_0 (1 - \epsilon) \int_{l=0}^{l=L} \cdot e^{\frac{-k O \epsilon l}{\Phi_v n}} dl = \\ &= \frac{b}{A} \frac{S_0 (1 - \epsilon) \Phi_v n}{k \epsilon} \left(1 - e^{\frac{-k O \epsilon L}{\Phi_v n}} \right) [Mn^{2+}]_0^{1/n} \quad (V. 14) \end{aligned}$$

Waarin: $C = \frac{b}{A}$ en $A =$ oppervlak in cm^2 van het zand van het gehele bed met $L = 12,5$ cm.

$[\text{Mn}^{2+}]_{\text{eind}}$ in mg/l	Mn^{2+} geads. [mg] L = 7,3	Mn^{2+} geads. [mg] L = 12,5 cm
0,224	0,092	0,125
0,737	0,299	0,406
1,225	0,567	0,770
1,724	0,811	1,100
2,258	0,970	1,310
2,827	1,165	1,590

Tabel V-6

De hoeveelheid geadsorbeerd mangaan(II) in evenwichtstoestand berekend uit Tabel II. 9 voor een bedlengte van 12,5 cm; pH = 8,35; $[\text{HCO}_3^-]_t = 400$ mg/l en $[\text{Na}^+] = 151$ mg/l; d = 0,085-0,100 cm; O = 4,52 cm².

$[\text{Mn}^{2+}]_0$ in mg/l	Q(gemeten) [mg]
0,50	0,20
0,50	0,40
0,75	0,30
1,00	0,50
1,50	0,90
2,00	0,90
2,00	1,35
2,00	1,30
5,00	1,80
5,00	2,40
5,00	2,70
5,00	2,70
5,00	2,80
6,00	3,00
6,00	3,10
7,00	3,20
7,00	3,20
10,00	2,90

Tabel V-7

De gemeten hoeveelheid geadsorbeerd mangaan(II) onder stationaire ontmanganingsomstandigheden.

pH = 8,35; $[\text{HCO}_3^-]_t = 400$ mg/l; $[\text{Na}^+] = 151$ mg/l; d = 0,085-0,100 cm; L = 12,5 cm; O = 4,52 cm²; $v_0 = 0,073$ cm/sec.

De gegevens van Tabel V. 6, verkregen uit Tabel II. 9 door omrekening voor een bedlengte van 12,5 cm, voor pH = 8,35 en $[\text{HCO}_3^-]_t = 400$ mg/l zijn in Fig. V. 8 uitgezet. Daaruit volgt, dat $b = 0,625$ en $n = 0,96$. Uit Tabel III. 3 volgt voor de zee fractie van 0,085 - 0,100 cm, dat $S_0 = 82,60/\text{cm}$ en $\epsilon = 0,375$.

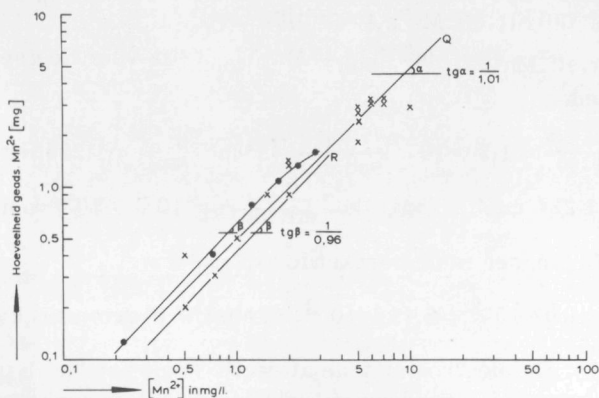


Fig. V. 8

De hoeveelheden geadsorbeerd Mn^{2+} als functie van de Mn^{2+} -concentratie in de oplossing, dubbel-logarithmisch uitgezet.

Q gemeten onder stationaire ontmanganingsomstandigheden (x) (Tabel V. 7).

R berekend (zie verg. (V. 14)) uit de adsorptie-isotherm uit Tabel II. 9 en in deze figuur aangegeven door de zwarte punten (●) voor een bedlengte van 12,5 cm.

Verder geldt: $\Phi_V = 0,33 \text{ cm}^3/\text{sec}$. d.w.z. $v_0 = 0,073 \text{ cm}/\text{sec}$.

$$O = 4,52 \text{ cm}^2$$

$$L = 12,5 \text{ cm}$$

$$k = 1,46 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

Met deze gegevens wordt berekend, dat $R = 0,416 [\text{Mn}^{2+}]_0^{\frac{1}{0,96}}$ (V. 15)

In Tabel V. 7 zijn de gemeten Q-waarden bij verschillende $[\text{Mn}^{2+}]_0$ gegeven.

De gegevens van Tabel V. 6, de lijn van vergelijking (V. 15) en de resultaten van Tabel V. 7 zijn in Fig. V. 8 samengebracht. Het blijkt, dat de lijnen een redelijke overeenkomst vertonen, zodat inderdaad mag worden aangenomen, dat de mangaan(II)-concentraties in de oplossing en bij het oppervlak vrijwel gelijk zijn.

De metingen zijn echter te onnauwkeurig om hieruit een exacte waarde voor $[Mn^{2+}]_{opp.}$ te bepalen.

Een schatting dat $[Mn^{2+}]_{opp.}$ 0,1 % kleiner is dan de $[Mn^{2+}]_{opl.}$ maakt een berekening van $k_{tr.eff.} Mn^{2+}$ mogelijk.

In $\Phi''_{Mn^{2+}} = k_{tr.eff.} Mn^{2+} \{ [Mn^{2+}]_{opl.} - [Mn^{2+}]_{opp.} \}$ is voor de genoemde omstandigheden:

$$\Phi''_{Mn^{2+}} = \frac{k [Mn^{2+}]_c}{S_0(1-\epsilon)} = 1,3 \cdot 10^{-7} \frac{mg}{sec.cm^2}; [Mn^{2+}]_{opl.} = 1,225 mg/l \text{ en}$$

$$[Mn^{2+}]_{opp.} = 1,224 mg/l, \text{ zodat } k_{tr.eff.} Mn^{2+} = 10,8 \cdot 10^{-2} cm/sec.$$

Voor $v_0 = 0,075 cm/sec$ is de berekende $k_{tr.} Mn^{2+} =$

$$= \left(\frac{0,075}{0,12} \right)^{0,35} \cdot 4,02 \cdot 10^{-2} = 3,41 \cdot 10^{-2} \text{ (Tabel V. 5) driemaal kleiner}$$

dan $k_{tr.eff.} Mn^{2+}$. De electrostatische attractie heeft het Mn^{2+} -transport driemaal versneld, waardoor zij voldoende snel en derhalve niet snelheidsbepalend is voor de ontmanging.

Als men aanneemt, dat $[Mn^{2+}]_{opp.}$ 0,01 % kleiner dan $[Mn^{2+}]_{opl.}$, dan is $k_{tr.eff.} Mn^{2+}$ 30 maal groter dan de berekende $k_{tr.} Mn^{2+}$.

Uit het feit, dat de Mn^{2+} -bezetting op het katalysator-oppervlak en derhalve de Mn^{2+} -concentratie bij het oppervlak zowel bij de experimenten ter bepaling van de adsorptie-isothermen en als tijdens de stationaire ontmanging vrijwel gelijk is, volgt, dat het aantal actieve plaatsen op de katalysator, waar de oxydatie plaats vindt, H^+ -ionen vrijkomen of OH^- -ionen worden verbruikt, zeer klein is. Dit betekent enerzijds, dat ook de O^- -bezetting zeer laag zal zijn, zodat zij niet kan worden gemeten. Dit is in overeenstemming met hetgeen Winter [12] vond.

Anderzijds heeft dit tot gevolg, dat de pH bij het oppervlak onder evenwichts- en stationaire ontmangingsomstandigheden vrijwel gelijk is. Derhalve zullen ook de pH bij het oppervlak en die in de bulk van de oplossing vrijwel gelijke waarden hebben.

V.6. Stoftransport van OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- en H_2CO_3 of CO_2

Omdat voor het gehele Mn^{2+} -concentratie-gebied van 0,05 tot 10,0 mg/l de ontmanganingssnelheid lineair afhankelijk is niet alleen van de OH^- -concentratie boven $\text{pH} = 7,0$ maar ook van de totale hoeveelheid toegevoegd bicarbonaat $[\text{HCO}_3^-]_{\text{t}}$, is het duidelijk dat het bicarbonaat niet alleen als pH-buffer in het water optreedt, maar ook een belangrijke rol speelt bij het transport van H^+ -ionen van of OH^- -ionen naar het oppervlak.

De stoftransport-afhankelijkheid is immers gebleken uit de wijze, waarop de ontmanganingssnelheid afhankelijk is van de stroomsnelheid door het filterbed. Aangezien de stoftransporten van de Mn^{2+} -ionen en O_2 -moleculen naar het oppervlak voldoende snel bleken te zijn, moet het wel het transport van de H^+ -ionen van of van de OH^- , CO_3^{2-} - en HCO_3^- -ionen naar het oppervlak zijn, waarop de stroomsnelheid van invloed is.

Dit transport-aspect is te verklaren met behulp van de electrostatistische attractie tussen het negatief geladen mangaanoxyde-oppervlak en de H^+ -ionen en/of de electrostatistische repulsie t.o.v. de OH^- , CO_3^{2-} - en HCO_3^- -ionen. Het transport van het neutrale H_2CO_3 en/of CO_2 van het oppervlak zal hierbij geen dominerende rol spelen voor de ontmanganing.

De stoftransporten van genoemde ionen kan men met behulp van effectieve stoftransportcoëfficiënten als volgt uitdrukken:

$$\Phi''_{\text{OH}^-} = k_{\text{tr.eff.}} \cdot \text{OH}^- \cdot \{ [\text{OH}^-]_{\text{opl.}} - [\text{OH}^-]_{\text{opp.}} \} \quad (\text{V. 16})$$

$$\Phi''_{\text{CO}_3^{2-}} = k_{\text{tr.eff.}} \cdot \text{CO}_3^{2-} \cdot \{ [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{opl.}} - [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{opp.}} \} \quad (\text{V. 17})$$

$$\Phi''_{\text{HCO}_3^-} = k_{\text{tr.eff.}} \cdot \text{HCO}_3^- \cdot \{ [\text{HCO}_3^-]_{\text{opl.}} - [\text{HCO}_3^-]_{\text{opp.}} \} \quad (\text{V. 18})$$

$$\Phi''_{\text{H}_2\text{CO}_3} = k_{\text{tr.eff.}} \cdot \text{H}_2\text{CO}_3 \cdot \{ [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{opp.}} - [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{opl.}} \} \quad (\text{V. 19})$$

De berekening van de pH bij het oppervlak stuit echter op moeilijkheden, omdat we bij het oppervlak met een elektrische dubbellaag hebben te maken, waarin zich vooral positieve ionen, zoals Mn^{2+} , Na^+ en H^+ , bevinden ter compensatie van de negatieve oppervlakte-lading. Hierdoor zullen de negatieve ionen moeilijk het oppervlak naderen. De pH en de CO_3^{2-} - en HCO_3^- -concentratie zullen derhalve bij het oppervlak tijdens de stationaire ontmanganing lager zijn dan in de oplossing.

Hiervoor kan een aanwijzing zijn, hetgeen reeds in II.8 ter sprake is geweest.

Terwijl tijdens de stationaire ontmanganing geen MnCO_3 op het mangaanoxyde neerslaat, is dit soms wel het geval als de ontmanganing

wordt stopgezet. Na verloop van ca. 10 uur ziet men de donkerbruine kleur van het filterbed veranderen in een lichtere kleur. Met behulp van röntgendiffractie is op een dergelijke oxyde MnCO_3 aangetoond. Doordat de pH en de CO_3^{2-} -concentratie bij het oppervlak door het stilzetten zullen oplopen, kan het oplosbaarheidsproduct van MnCO_3 ($L_{\text{MnCO}_3} = 10^{-10,41}$; zie Tabel II. 2) gemakkelijker worden overschreden. Dit zou overigens ook reeds in de oplossing moeten gebeuren. Evenals bij de carbonaten van andere metalen, kunnen de ionen van MnCO_3 echter vrij lang metastabiël in oplossing blijven.

Het mangaanoxyde kan de vorming van MnCO_3 uit haar ionen in dergelijke gevallen waarschijnlijk meer of minder initiëren. Als het mangaanoxyde inderdaad voorkomt, dat Mn^{2+} - en CO_3^{2-} -ionen bij het oppervlak metastabiël aanwezig zijn, kan de pH bij het oppervlak als volgt voor een bepaald geval worden berekend, mits men aanneemt, dat de totale hoeveelheid CO_3^{2-} , HCO_3^- en H_2CO_3 bij het oppervlak gelijk is aan die in de oplossing.

Als wordt gewerkt met een $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ mg/l} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ grion/l}$ en $[\text{HCO}_3^-]_t = 400 \text{ mg/l} = 6,55 \cdot 10^{-3} \text{ grion/l}$, dan kan met behulp van $K_{Z_1} = 10^{-6,38}$, $K_{Z_2} = 10^{-10,32}$ en $L_{\text{MnCO}_3} = 10^{-10,41}$ (Tabel II. 2) de pH, waarbij juist het oplosbaarheidsproduct wordt bereikt, worden berekend.

Deze pH door berekening gevonden is: $\text{pH} = 7,14$.

Als aan de gestelde voorwaarden wordt voldaan, zal de pH bij het oppervlak gelijk of lager zijn.

Er zal nu een meer exacte, maar in feite niet meer dan een schattende, berekening ter bepaling van de grootheden bij het oppervlak volgen.

Voor het geval de pH van het ingaande water 8,00 is en de totale hoeveelheid toegevoegd bicarbonaat 400 mg/l bedraagt en verder de condities gelden waarvoor Fig. IV. 13 is opgezet, wordt een berekening uitgevoerd voor $k_{\text{tr. eff. OH}^-}$, $k_{\text{tr. eff. CO}_3^{2-}}$, $k_{\text{tr. eff. HCO}_3^-}$ en de pH bij het oppervlak.

Bij deze pH mag de CO_3^{2-} -concentratie worden verwaarloosd.

Aangenomen wordt, dat bij een $[\text{HCO}_3^-]_t = 400 \text{ mg/l} = 6,55 \cdot 10^{-3} \text{ grion/l}$ evenveel OH^- -ionen naar het oppervlak worden getransporteerd als bij $[\text{HCO}_3^-]_t = 0 \text{ mg/l}$.

Bij $\text{pH} = 8,00$ en $[\text{HCO}_3^-]_t = 0 \text{ mg/l}$ is volgens Fig. IV. 13 $k = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ en bij $[\text{HCO}_3^-]_t = 400 \text{ mg/l}$ $k = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

Voor $[\text{Mn}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ grion/l}$ is

$$\Phi''_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{\epsilon k [\text{Mn}^{2+}]}{S_0 (1 - \epsilon)} = 1,09 \cdot 10^{-12} \text{ grion cm}^2 \text{ sec. als } [\text{HCO}_3^-]_t = 0 \text{ mg/l en}$$

$$\Phi''_{\text{Mn}^{2+}} = 2,83 \cdot 10^{-12} \text{ grion/cm}^2 \text{ sec als } [\text{HCO}_3^-]_t = 400 \text{ mg/l.}$$

Bij $\text{pH} = 8,00$ is $\Phi''_{\text{HCO}_3^-} = \Phi''_{\text{H}_2\text{CO}_3}$

Omdat H_2CO_3 ongeladen is, wordt aangenomen, dat geldt:

$$k_{\text{tr.eff.H}_2\text{CO}_3} = k_{\text{tr.H}_2\text{CO}_3}$$

Voor $v_0 = 0,523$ cm/sec (Tabel IV. 9) is

$$k_{\text{tr.H}_2\text{CO}_3} = \left(\frac{0,523}{0,12}\right)^{0,35} 7,35 \cdot 10^{-2} = 12,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm/sec.}$$

Uit de volgende vergelijkingen kunnen de $[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{opp.}}$, $[\text{HCO}_3^-]_{\text{opp.}}$, $\text{pH}_{\text{Opp.}}$, $k_{\text{tr.eff.OH}^-}$ en $k_{\text{tr.eff.HCO}_3^-}$ worden berekend:

$$\Phi''_{\text{OH}^-} = k_{\text{tr.eff.OH}^-} \cdot \{[\text{OH}^-]_{\text{opl.}} - [\text{OH}^-]_{\text{opp.}}\} = 2,18 \cdot 10^{-12} \text{ grion/cm}^2 \text{ sec} \quad (\text{V. 16})$$

$$2 \Phi''_{\text{Mn}^{2+}} = \Phi''_{\text{OH}^-} + \Phi''_{\text{HCO}_3^-} = 5,66 \cdot 10^{-12} \text{ grion/cm}^2 \text{ sec.} \quad (\text{V. 6})$$

$$\begin{aligned} \Phi''_{\text{HCO}_3^-} &= k_{\text{tr.eff.HCO}_3^-} \cdot \{[\text{HCO}_3^-]_{\text{opl.}} - [\text{HCO}_3^-]_{\text{opp.}}\} = \Phi''_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \\ &= k_{\text{tr.eff.H}_2\text{CO}_3} \cdot \{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{opp.}} - [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{opl.}}\} \quad (\text{V. 18 en 19}) \end{aligned}$$

Verder wordt aangenomen dat:

$$k_{\text{tr.eff.OH}^-} : k_{\text{tr.eff.HCO}_3^-} = 15,30 : 5,60 \quad (\text{Tabel V. 5})$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{opl.}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{opl.}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{opl.}} = 6,55 \cdot 10^{-3} \text{ grion/l;}$$

$$K_{Z_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6,38}; \quad K_{Z_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10,32}.$$

Uit de berekening volgt:

$$k_{\text{tr.eff.OH}^-} = 10,44 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec; } \text{pH}_{\text{Opp.}} = 7,99$$

$$k_{\text{tr.eff.HCO}_3^-} = 3,84 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec; } [\text{HCO}_3^-]_{\text{opp.}} = 6,36 \cdot 10^{-3} \text{ grion/l}$$

$$\text{en } [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{opp.}} = 1,531 \cdot 10^{-4} \text{ grion/l}$$

Voor $v_0 = 0,523$ cm/sec is:

$$k_{\text{tr.OH}^-} = 25,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm/sec,}$$

$$k_{\text{tr.CO}_3^{2-}} = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm/sec en}$$

$$k_{\text{tr.HCO}_3^-} = 9,38 \cdot 10^{-2} \text{ cm/sec.}$$

Zowel $k_{\text{tr.eff.OH}^-}$ als $k_{\text{tr.eff.HCO}_3^-}$ blijken ongeveer 150 maal kleiner te zijn dan de berekende $k_{\text{tr.OH}^-}$ en $k_{\text{tr.HCO}_3^-}$. Er treedt derhalve een aanzienlijke vertraging op in het stoftransport van deze ionen, terwijl de pH's bij het oppervlak en in de oplossing vrijwel gelijk zijn.

Hoewel de nauwkeurigheid van de experimenten niet groot genoeg is om te concluderen of het lineaire verband tussen de ontmanganingsnelheid en $[\text{HCO}_3^-]_t$ ook bij de pH-waarden boven 8,00, waar de CO_3^{2-} -concentratie steeds groter gaat worden, exact blijft gelden, mag men, als men dit aanneemt, dezelfde vertraging voor het CO_3^{2-} -transport aannemen, zodat

$$k_{\text{tr.eff.}}\text{CO}_3^{2-} = 3,64 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec.}$$

V.7. Afhankelijkheid van de grootte der zandkorrels

De invloed van de grootte der zandkorrels op de ontmanganingsnelheid loopt enerzijds via het specifiek oppervlak, hetgeen tot uitdrukking komt in vergelijking (V. 2):

$$\Phi''_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{k[\text{Mn}^{2+}]\epsilon}{S_v} = \frac{\epsilon k[\text{Mn}^{2+}]\bar{d}}{6(1-\epsilon)\gamma}$$

anderzijds via het stromingspatroon en daarmee via het stoftransport, dat wordt beschreven door de vergelijkingen (V. 6) en (V. 7):

$$\begin{aligned} 2\Phi''_{\text{Mn}^{2+}} &= \Phi''_{\text{OH}^-} + 2\Phi''_{\text{CO}_3^{2-}} + \Phi''_{\text{HCO}_3^-} = \\ &= k_{\text{tr.eff.}}\text{OH}^- \cdot \Delta[\text{OH}^-] + 2k_{\text{tr.eff.}}\text{CO}_3^{2-} \cdot \Delta[\text{CO}_3^{2-}] + k_{\text{tr.eff.}}\text{HCO}_3^- \cdot \Delta[\text{HCO}_3^-] \end{aligned}$$

Als men aanneemt, dat voor de verschillende zee fracties van zand $\Delta[\text{OH}^-]$, $\Delta[\text{CO}_3^{2-}]$ en $\Delta[\text{HCO}_3^-]$ gelijk blijven en de effectieve transportcoëfficiënten met de vergelijking van Lévêque (verg. (V. 10)) zijn te beschrijven d. w. z. $k_{\text{tr.eff.}} \propto \bar{d}^{-0,45}$, zijn de vergelijkingen (V. 2) en (V. 7) als volgt te combineren, waaruit volgt hoe k afhankelijk is van \bar{d} :

$$2\Phi''_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{2\epsilon k[\text{Mn}^{2+}]\bar{d}}{6(1-\epsilon)\gamma} = ck\bar{d}^{-0,70} = c'\bar{d}^{-0,45}$$

of

$$k = c''\bar{d}^{-1,15} \quad (\text{V. 20})$$

De porositeit ϵ verandert niet significant met de \bar{d} , zoals blijkt uit Tabel III. 3.

In Fig. V. 1 zijn de waarden van γ en \bar{d} dubbellogaritmisch tegen elkaar uitgezet. Hieruit volgt, dat γ met \bar{d} toeneemt met de exponent 0,3. Dit is in redelijke overeenstemming met literatuur-gegevens [3].

Uit experimenten met toverballen, verricht door Thoenes [2] blijkt, dat niet het gehele specifieke oppervlak S_v der deeltjes in gelijke mate aan de stofuitwisseling deelneemt. In het bijzonder kan men hier denken aan die delen van de korreloppervlakken, waar de korrels

tegen elkaar aan liggen en de oppervlakken, die grenzen aan de zogenaamde "dode hoeken". De laatste liggen buiten de grillige kanalen, waaruit men een gepakt bed van korrelig materiaal opgebouwd denkt. Het ligt nu in de lijn der verwachtingen, dat de fractie van de korreloppervlakken, die grenst aan deze dode hoeken, relatief kleiner wordt bij de zeeffracties van grotere diameters, m.a.w. dat bij toenemende grootte der zandkorrels het specifiek oppervlak, dat effectief deelneemt aan de stofuitwisseling, relatief groter is.

Ter verificatie van correlatie (V.20) zijn een aantal experimenten uitgevoerd met filterbedden van verschillende zeeffracties (Tabel V.8 en Fig. V.9 en Fig. V.10).

Bij elk zijn bovendien verschillende stroomsnelheden v_0 en $[\text{HCO}_3^-]_t$ toegepast. De resultaten van deze experimenten zijn neergelegd in Tabel V.3 en V.9 en uitgezet in de Fig. V.11, V.12 en V.13.

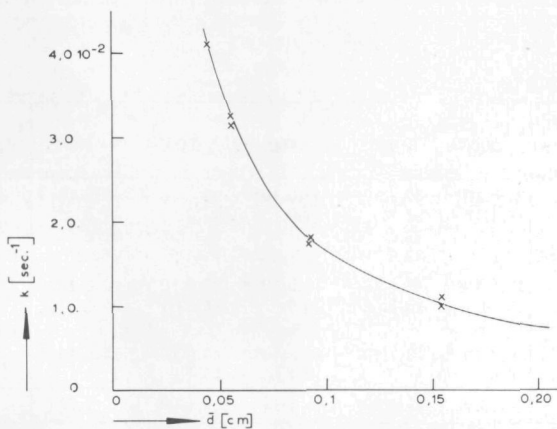


Fig. V.9

De ontmanganingssnelheidsconstante als functie van de gemiddelde diameter van verschillende zeeffracties.

\bar{d} [cm]	k [sec ⁻¹]
0,0435	4,10.10 ⁻²
0,0550	3,25.
0,0550	3,15.
0,0925	1,81.
0,0925	1,74.
0,1545	1,10.
0,1545	1,00.

Tabel V-8

De ontmanganingssnelheidsconstanten als functie van de gemiddelde diameter van verschillende zeeffracties in doorstroom-opstelling. $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 0,5$ mg/l; $[\text{O}_2] = 8,0$ mg/l; pH = 8,40; $[\text{HCO}_3^-]_t = 400$ mg/l; $v_0 = 0,20$ cm/sec; T = 21°C.

$[\text{HCO}_3^-]_t$ in mg/l \bar{d} [cm]	200	300	400	500	600	V_{tot} [cm ³]	L[cm]
0,05-0,06	27,5.10 ⁻³ 26,7. 23,6.	30,9.10 ⁻³ 31,7. 32,6. 32,6.	37,0.10 ⁻³ 37,0.	43,5.10 ⁻³ 42,6.	48,3.10 ⁻³ 47,0. 46,2. 46,2.	8.500	8,3
0,085-0,100	12,9.10 ⁻³ 13,14. 13,14.	16,5.10 ⁻³ 15,3.	20,5.10 ⁻³ 20,0.	25,0.10 ⁻³ 24,5.	27,0.10 ⁻³ 27,0.	6.500	8,4
0,141-0,168	6,7.10 ⁻³ 6,6.	8,7.10 ⁻³	11,3.10 ⁻³ 10,4.	16,0.10 ⁻³ 15,4.	17,0.10 ⁻³ 17,0.	4.500	8,0
tg α	- 1,20	- 1,20	- 1,15	- 1,00	- 1,02		

Tabel V-9

De ontmanganingssnelheidsconstanten, $k \left[\frac{1}{\text{sec}} \right]$, bepaald voor verschillende zandfracties bij variërende $[\text{HCO}_3^-]_t$ in recirculatie-opstelling.

$[\text{Mn}^{2+}]_0 = 5$ mg/l; $[\text{O}_2] \approx 8$ mg/l; pH = 8,40; $v_0 = 0,34$ cm/sec.

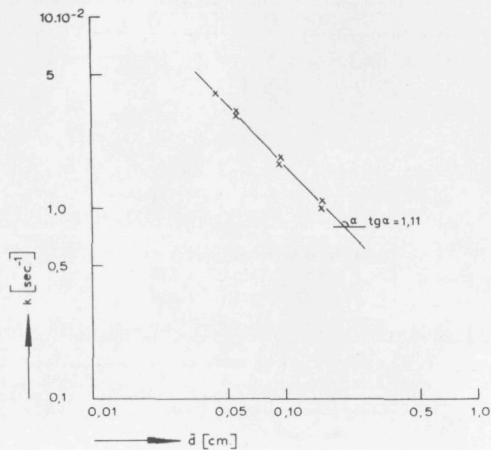


Fig. V. 10

De ontmangingsnelheidsconstante als functie van de gemiddelde diameter van verschillende zee fracties dubbel-logarithmisch uitgezet.

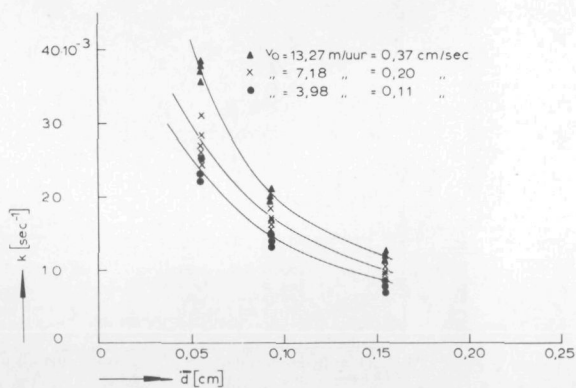


Fig. V. 11

De ontmangingsnelheidsconstante als functie van de gemiddelde diameter van drie zee fracties bij drie stroomsnelheden.

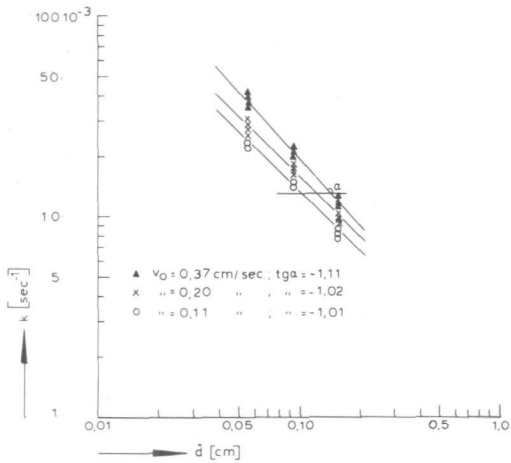


Fig. V. 12

De ontmanganingssnelheidsconstante als functie van de gemiddelde diameter van drie zee fracties, dubbel-logarithmisch uitgezet voor drie stroomsnelheden.

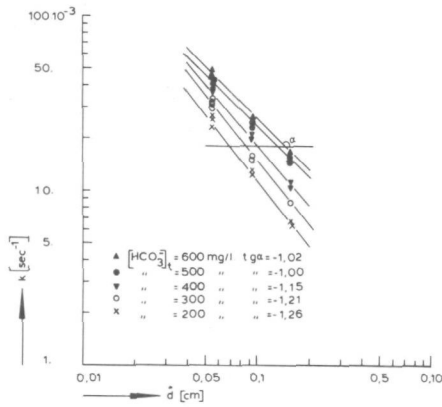


Fig. V. 13

De ontmanganingssnelheidsconstante als functie van de gemiddelde diameter van drie zee fracties, dubbel-logarithmisch uitgezet voor vijf hoeveelheden toegevoegd bicarbonaat.

Het blijkt, dat de experimenteel gevonden exponenten, waarmee k van d afhankelijk is, onderling niet meer verschillen dan op basis van de reproduceerbaarheid der experimenten is te verwachten. De gemiddelde exponent kan worden gesteld op $-1,1 \pm 0,2$. Dit is in goede overeenstemming met de theoretisch afgeleide correlatie (V. 20). Bij deze afleiding is geen inwendig oppervlak aangenomen, maar alleen gerekend met het effectief specifiek uitwendig oppervlak bepaald volgens de methode van Kozeny-Carman.

Een zandbed, bedekt met mangaanoxyde, dat gedurende een jaar voor ontmanging in gebruik was en waarvan de laag mangaanoxyde enigszins in dikte toenam, bleek steeds dezelfde ontmangingssnelheid te geven, zodat een eventueel toenemend inwendig oppervlak niet waarschijnlijk is en het uitwendig oppervlak constant mag worden verondersteld.

Ook Tillmans [13] vond reeds, dat het geen verschil maakt of de korrels van het filter slechts oppervlakkig zijn bedekt met mangaanoxyde of volledig daaruit bestaan.

V.8. De invloed van de temperatuur

Behalve dat de temperatuur van invloed is op de reactiesnelheid, zoals in IV.8 is besproken, zal zij het ook zijn op het stoftransport via de viscositeit en de diffusie. Dit zal vooral gelden voor het stoftransport van de OH^- , CO_3^- - en de HCO_3^- -ionen.

Als we aannemen, dat ook de effectieve stoftransportcoëfficiënten van deze ionen mogen worden beschreven met de dimensieloze vergelijking van Lévêque:

$$\frac{\epsilon k_{\text{tr. eff.}} \bar{d}}{(1-\epsilon) \gamma D} = 2 \left(\frac{\rho v_0 \bar{d}}{(1-\epsilon) \gamma \eta} \right)^{0,35} \left(\frac{\eta}{D} \right)^{0,33} \quad (\text{V. 10})$$

$$\text{dan is:} \quad k_{\text{tr. eff.}} \div D^{0,67} \eta^{-0,02} \quad (\text{V. 21})$$

$$\text{Volgens Andrade is:} \quad \eta = A e^{b/T} \quad [14] \quad (\text{V. 22})$$

$$\text{en} \quad D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad [15] \quad (\text{V. 23})$$

waarin: k = constante van Boltzmann en
 r = diameter van het molecuul of ion.

Uit de vergelijkingen (V. 21), (V. 22) en (V. 23) volgt:

$$k_{\text{tr. eff.}} \div \frac{T^{0,67}}{e^{0,69 b/T}} \text{ voor } \text{OH}^-, \text{CO}_3^- \text{ en } \text{HCO}_3^-.$$

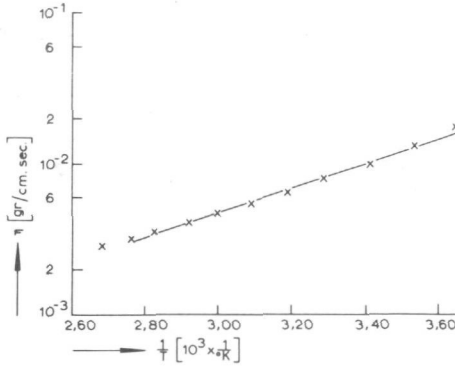


Fig. V. 14

De dynamische viscositeit als functie van de reciproke absolute temperatuur.

T [°C]	T [°K]	$\frac{1}{T}$ [$\frac{1}{\text{°K}}$]	η [Poise]
0	273	$3,65 \cdot 10^{-3}$	$17,94 \cdot 10^{-3}$
10	283	3,53.	13,10.
20	293	3,41.	10,09.
30	303	3,29.	8,00.
40	313	3,19.	6,54.
50	323	3,09.	5,49.
60	333	3,00.	4,70.
70	343	2,92.	4,07.
80	353	2,83.	3,57.
90	363	2,76.	3,16.
100	373	2,68.	2,84.

Tabel V-10

De dynamische viscositeit van water als functie van de temperatuur [16, 17]

De literatuurgegevens [16, 17] van de dynamische viscositeit als functie van de reciproke temperatuur, in Fig. V. 14 uitgezet, wijzen uit dat $b = 1890$ zodat:

$$k_{\text{tr.eff.}} \div \frac{T^{0,67}}{e^{1308/T}}$$

Als het quotiënt $\frac{T^{0,67}}{e^{1308/T}}$ wordt uitgerekend voor 5° en 30°C resp.

278° en 303°K , blijkt het bij 5°C de waarde 0,363 en bij 30°C 0,616 te hebben.

In vergelijking $2 \Phi''_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{2 \epsilon k [\text{Mn}^{2+}] \bar{d}}{6 (1-\epsilon) \gamma} =$

$$k_{\text{tr.eff.}} \text{OH}^- \cdot \Delta[\text{OH}^-] + 2k_{\text{tr.eff.}} \text{CO}_3^{=} \cdot \Delta[\text{CO}_3^{=}] + k_{\text{tr.eff.}} \text{HCO}_3^- \cdot \Delta[\text{HCO}_3^-]$$

nemen de effectieve transportcoëfficiënten van 5° naar 30°C met een factor 1,7 toe, onder de bovenvermelde aannamen. De ontmanganings-snelheidsconstante neemt echter toe van $0,15 \cdot 10^{-2}$ naar $1,73 \cdot 10^{-2}/\text{sec}$ volgens Fig. IV. 15.

De bijdrage van het stoftransport aan de toename der ontmanganings-snelheid, tengevolge van een temperatuursstijging van 5° naar 30°C is slechts 6 à 7%. Aangezien dit binnen de nauwkeurigheid van uitvoering der experimenten ligt, is deze bijdrage te verwaarlozen, zodat de in IV. 8 genoemde waarde voor de activeringsenergie wordt gehandhaafd en daarop geen mindering wordt aangebracht.

De toename van de ontmanganingssnelheid bij stijgende temperatuur kan worden verklaard, hetzij door het feit, dat meer botsingen van de Mn^{2+} -ionen tot oxydatie leiden, hetzij door een toename in het aantal actieve plaatsen op het katalysatoroppervlak, hetzij door beide.

Als de grotere ontmanganingssnelheid een gevolg is van een toename van het aantal actieve plaatsen, zou hierdoor de samenhang met de toename van de geleiding bij temperatuursstijging zijn vastgesteld. Dit is echter niet met zekerheid te zeggen.

V. 9. Conclusies

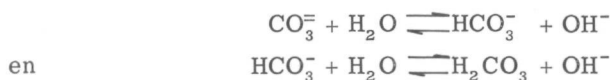
Uit het feit, dat de ontmanganingssnelheid eerste orde is in de mangaan(II)-concentratie, sterk afhankelijk is van de katalytische activiteit van het mangaanoxyde en volgens Arrhenius afhankelijk is van de temperatuur, is af te leiden, dat de oxydatiereactie zeker mede-snelheidsbepalend is voor de ontmanganingssnelheid.

Bovendien laten de invloeden van de toegevoegde bicarbonaat-concentratie, de stroomsnelheid door het bed en de korrelgrootte van het zand, op de ontmanganingssnelheid zien, dat ook het stoftransport

snelheidsbepalend is voor de ontmanganingssnelheid.

Het is een uitzonderlijk verschijnsel, dat zowel de chemische reactie als het stoftransport snelheidsbepalend zijn voor de totale conversie. Hier is het OH^- , CO_3^- - en HCO_3^- -transport bepalend voor de OH^- concentratie bij het oppervlak en deze op haar beurt weer voor de oxydatiesnelheid. Omdat, gelijk in II.3 is beschreven de mangaan(II)-oxydatie tot Mn_3O_4 geen evenwichts-, maar een aflopende reactie is, is het onmogelijk, dat het stoftransport van OH^- , CO_3^- en HCO_3^- voor de afvoer van de vrijkomende H^+ -ionen snelheidsbepalend is voor de ontmanganing, m. a. w. de afvoer van de H^+ -ionen kan de oxydatie-reactiesnelheid niet beïnvloeden.

Daarom is het beter in plaats van de vergelijkingen in IV.6 te schrijven:



En in plaats van reactievergelijking (II.11):



In reactievergelijking (V.24) is OH^- een reactant. Op deze wijze is duidelijk, dat de oxydatiesnelheid afhankelijk is van de pH, zoals overigens was te verwachten. Uit berekeningen is gebleken, dat de pH's bij het oppervlak en in de oplossing vrijwel gelijk zijn. Mede hierdoor is het mogelijk, dat de hoeveelheden geadsorbeerd Mn^{2+} , gemeten onder stationaire ontmanganings- en evenwichtsomstandigheden, eveneens vrijwel gelijk blijven.

Anderzijds is dit slechts mogelijk, doordat het transport van de Mn^{2+} -ionen naar het negatief geladen oppervlak snel genoeg is als gevolg van de electrostatische attractie.

Daarentegen is het transport van de OH^- , CO_3^- - en HCO_3^- -ionen langzamer dan uit de berekende transportcoëfficiënten volgt. Dit kan worden toegeschreven aan de electrostatische repulsie.

De transportsnelheid van de OH^- -ionen is zo laag t. o. v. de reactiesnelheid, dat lineair met de hoeveelheid bicarbonaat, die aan het water wordt toegevoegd, OH^- -ionen aan het oppervlak worden afgestaan en de ontmanganingssnelheid toeneemt.

Het transport van deze OH^- , CO_3^- - en HCO_3^- -ionen naar het oppervlak en het verbruik van de OH^- -ionen door de oxydatie-reactie is een zelf-regulerend systeem, waarbij de pH bij het oppervlak de sleutelpositie inneemt.

Als men van de drie gebruikelijke deelprocessen bij de zuivering van grondwater alleen de ontmanganing in beschouwing neemt, is voor de praktijk van groot belang, dat de ontmanganingssnelheid per volume-eenheid bed toeneemt bij hogere temperaturen, bij grotere stroom-

snelheden en bij kleinere diameters van de zandkorrels.

Bij grotere stroomsnelheden neemt de verblijftijd in het bed af en de druk over het bed toe, evenals bij kleinere groottes van de zandkorrels. Daarom zal men in de praktijk genoegen moeten nemen met een compromis.

Resumerend kan men de variabelen, die onder praktijk-omstandigheden van invloed zijn op de ontmanganingssnelheid, als volgt samenvatten:

$$\frac{-d[\text{Mn}^{2+}]}{dt} = k_0[\text{Mn}^{2+}][\text{O}_2]^0 \{ [\text{OH}^-]_{\text{opl.}} \cdot 10^{-7,0} \} \{ 4,32 \cdot 10^{-3} + [\text{HCO}_3^-]_t \} \cdot e^{-7000/T} \cdot v_0^{0,35} \cdot \bar{d}^{-1,1} \quad (\text{V. 25})$$

Geïntegreerd geeft (V. 25):

$$\ln[\text{Mn}^{2+}] = \ln[\text{Mn}^{2+}]_0 - k_0 t \{ [\text{OH}^-]_{\text{opl.}} \cdot 10^{-7,0} \} \{ 4,32 \cdot 10^{-3} + [\text{HCO}_3^-]_t \} \cdot e^{-7000/T} \cdot v_0^{0,35} \cdot \bar{d}^{-1,1} \quad (\text{V. 26})$$

Voor de omstandigheden van Fig. IV.13 kan k gemakkelijk worden berekend:

$$k_0 = 1,43 \cdot 10^{15}$$

waarin $[\text{OH}^-]_{\text{opl.}}$ en $[\text{HCO}_3^-]_t$ worden uitgedrukt in grion/l, v_0 in cm/sec, d in cm en T in $^{\circ}\text{K}$.

In (V. 26) is t de verblijftijd van het water in het filterbed. Zij is gelijk aan:

$$t = \frac{l}{\langle v \rangle} = \frac{l \epsilon}{v_0}$$

Als $l \frac{1}{2}$ de halfwaarde-beddiepte is - dit is beddiepte, waarover de mangaan(II)-concentratie in de oplossing tot de helft is afgenomen - dan kan vergelijking (V. 26) als volgt worden geschreven:

$$l \frac{1}{2} = \frac{1,29 \cdot 10^{-15} \cdot e^{7000/T} \cdot v_0^{0,65} \cdot \bar{d}^{1,1}}{\{ [\text{OH}^-]_{\text{opl.}} \cdot 10^{-7,0} \} \{ 4,32 \cdot 10^{-3} + [\text{HCO}_3^-]_t \}} [\text{cm}] \quad (\text{V. 27})$$

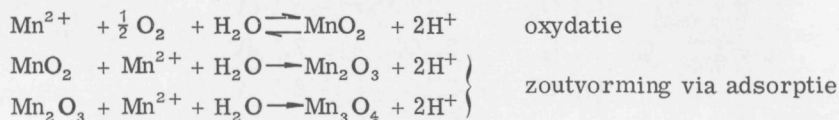
Het aantal halfwaardebeddieptes wordt bepaald door de grootte van de beginmangaan(II)-concentratie en de gewenste eindconcentratie.

Met behulp van vergelijking (V. 27), bouw- en exploitatiekosten, kan men de economisch gunstigste halfwaardebeddiepte en zodanig de gewenste beddiepte voor de ontmanganingszone bepalen.

Hoofdstuk VI

REACTIEMECHANISME EN SLOTBESCHOUWINGEN

Door Tillmans [1] is het volgende reactiemechanisme voorgesteld:



Tegen dit mechanisme zijn een aantal bedenkingen aan te voeren.

Behalve dat uit de eigen experimenten is gebleken, dat MnO_2 geen katalytische activiteit bezit, is het onwaarschijnlijk, dat uit het thermodynamisch stabiele (zie Fig. II. 3) MnO_2 het metabiele Mn_2O_3 of zelfs Mn_3O_4 wordt gevormd. Bovendien is niet voorstelbaar, dat een Mn_3O_4 met een lage oxydatiegraad op deze wijze ontstaat, dat vervolgens wil dooroxyderen.

De bijdrage van de katalysator tot de oxydatiereactiesnelheid komt in het genoemde reactiemechanisme evenmin tot uitdrukking als de kristalopbouw. Zoals in de voorgaande hoofdstukken is aangetoond, komt de invloed van de katalysator tot uiting in de vorming van O^- -ionen op het katalysator-oppervlak, die voldoende reactief zijn om de botsende mangaan(II)-ionen door oxydatie te binden. De vraag is nu in welke vorm de zuurstof aan het oppervlak reageert. Dat het mangaan door botsing en niet in geadsorbeerde vorm via een overgangstoestand reageert, wordt afgeleid uit het feit, dat we met een single site- of "Rideal" reactiemechanisme hebben te maken.

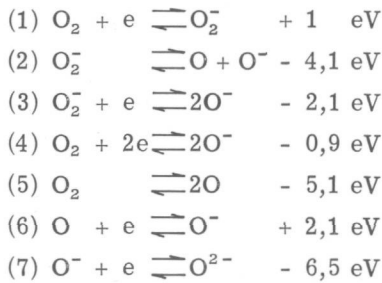
Omdat het Mn^{2+} -transport naar het negatieve oppervlak voldoende snel is, is de oxydatiesnelheid lineair afhankelijk van de Mn^{2+} -concentratie in de oplossing.

In Tabel VI. 1 zijn de door Massey [2, 3] gegeven energieëffecten in electronvolt vermeld bij de verschillende zuurstof-dissociaties en ionisaties.

Wanneer we aannemen, dat de genoemde energieën niet te veel veranderen door de aanwezigheid van een vaste stofoppervlak of van water en we elke activeringsenergie verwaarlozen, kunnen we concluderen, dat (1) uit Tabel VI. 1 de meest waarschijnlijke overgang is, die wordt gevolgd door (3). Dat de neutrale zuurstofatomen ontstaan door dissociatie van O_2 is onwaarschijnlijk. [4, 5, 6].

Ook de directe vorming van O_2^- uit O_2 , die zich in de waterfase bevindt, is niet te verwachten, evenmin als de voortgaande ionisatie tot O^{2-} (7).

Het is natuurlijk een grove simplificatie van de werkelijke stand van zaken om de geladen deeltjes als O_2^- en O^- te schrijven, omdat er



Tabel VI-1

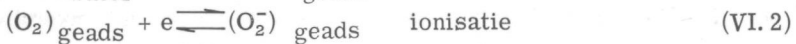
De ionisatie van zuurstof [7] met energieëffecten.

interactie zal optreden tussen de geadsorbeerde deeltjes en het oppervlak. Er zal hierdoor ongetwijfeld een gedeeltelijke electronen-deling plaats vinden.

Niettemin zijn de symbolen O_2^- en O^- voorshands bruikbaar.

De bezetting van deze ionen is klein ten opzichte van de B.E.T. monomoleculaire laag [7].

De vorming van de zuurstof-ionen kan men zich als volgt voorstellen [7]:



De electronen worden door de katalysator geleverd.

De adsorptie (VI.1) en dissociatie en tweede ionisatie (VI. 3) verlopen snel, maar de eerste ionisatie (VI.2) langzaam [7]. Toch is deze laatste niet de snelheidsbepalende stap voor de ontmanging. Dit blijft de oxydatiereactie zelf.

Uit het feit dat de ontmangingssnelheidsconstante in

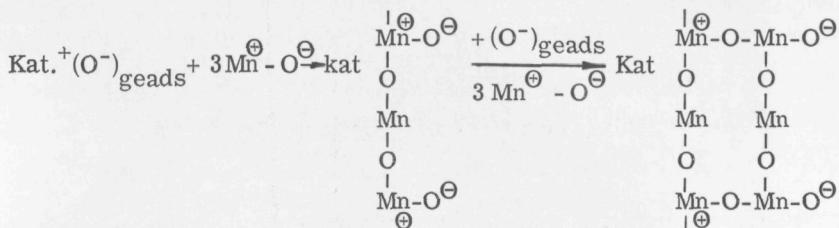
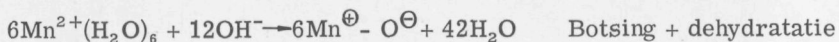
$$\frac{-d[\text{Mn}^{2+}]}{dt} = k [\text{Mn}^{2+}]$$

constant is voor het gehele mangaanconcentratie-traject van 0,05 tot 10,0 mg/l volgt, dat de snelheid, waarmee de O^- -ionen worden gevormd, voldoende groot is.

Ook het transport van de zuurstofmoleculen is voldoende snel. Dit blijkt uit de nulde orde afhankelijkheid van de zuurstofconcentratie in het gebied van 1 tot 10 mg/l.

De O^- -ionen-bezetting zal echter bij toenemende oxydatiegraad afnemen, waardoor ook de reactiesnelheid daalt.

Hoedeze O^- -ionen met de botsende en gedeeltelijk oxyderende mangaan(II)-ionen het kristalrooster van het hausmanniet opbouwen, kan men zich als volgt tweedimensionaal voorstellen:



De verbruikte OH^- -ionen moeten worden aangevoerd. De snelheid van deze aanvoer is afhankelijk van de pH en de $[HCO_3^-]_t$ in de oplossing, als ook van het stromingspatroon, waarmee het water door het filterbed stroomt.

Omdat het $Mn^{\oplus} - O^{\ominus}$ steeds direct in het kristalrooster wordt ingebouwd, treedt de dehydratatie op, doordat het water wordt verdrongen.

Verder wordt op deze wijze het $Mn^{\oplus} - O^{\ominus}$ gebonden als eerst het O^- ion aanwezig is. Hierdoor kunnen twee van de drie Mn^{2+} -ionen worden geoxydeerd. Het 1e orde aspect is verwerkt en de negatieve oppervlaktelading is voorstelbaar.

APPENDICES

A.1. Bepaling van de oxydatiegraad van mangaan-oxydes

Om de oxydatiegraad van een mangaanoxyde te bepalen, wordt de hoeveelheid "actieve" zuurstof jodometrisch en de overeenkomstige totale hoeveelheid mangaan met behulp van atoomabsorptiespectrofotometrie gemeten.

A. Een hoeveelheid zand, waarop 10 tot 30 mg mangaanoxyde is gehecht, wordt in een erlenmeyer met ingeslepen stop gebracht. Hieraan wordt onder zeer goed schudden 70 tot 80 ml water toegevoegd, 20 tot 30 ml 4 N zwavelzuur en viermaal ongeveer 0,5 gr NaHCO_3 . Door deze laatste toevoeging moet zoveel CO_2 vrijkomen, dat de hoeveelheid zuurstof in de kolf zeer klein wordt gehouden. Vervolgens brengt men 1 tot 2 gr KJ in de kolf, waarna men deze afsluit. Als men niet bij rood licht kan werken, omhult men de kolf met een dichte zwarte doek en schudt tot het mangaanoxyde is opgelost. Dit is na 1 tot 5 minuten bereikt.

Daarna titreert men onmiddellijk op de gebruikelijke wijze met een 0,01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossing tegen stijfjel, met behulp van een microburet. De kolf moet men voorzichtig openen, omdat door de CO_2 -overdruk gemakkelijk J_2 -verlies kan optreden.

Beter is het om een erlenmeyer met kraag en ingeslepen stop te gebruiken. In deze kraag kan men water spuiten, waardoor het ontwijkende CO_2 stroomt. Als men om de 20 tot 30 seconden de druk aflaat, wordt J_2 -verlies vermeden [1].

B. Na de titratie met thio wordt de oplossing in een maatkolf van 250 ml gebracht. Met behulp van een vooraf bepaalde ijklijn van de extinctie als functie van de mangaanconcentratie in mg/l, kan met een atoomabsorptiespectrofotometer de mangaanconcentratie tot 0,005 mg/l nauwkeurig en zeer snel worden bepaald [2, 3]. Zie ook App. A. 2. 1.

A.2.1. Bepaling van mangaan(II)-concentraties met behulp van Atoomabsorptiespectrofotometrie

De atoomabsorptiespectrofotometrie berust op het principe, dat niet de aangeslagen, maar de atomen in de grondtoestand worden gedetecteerd.

Allereerst wordt het te bepalen monster in een C_2H_2 -lucht-vlam verstoffen, zodat aan de eigenlijke spectrometrische bepaling een fasen-

overgang voorafgaat, waarbij atomen uit de oplossing in damp overgaan [2, 3].

Als stralingsbron wordt een holle-kathodelamp gebruikt. De kathode bestaat geheel of gedeeltelijk uit het element, dat in de vlam moet worden bepaald.

De anode is een wolframdraad.

Bij spanningsverschillen van 200 tot 300 V en stroomsterkten van 5 tot 20 mA begint de kathode te gloeien, het element verdampt en zendt het gewenste atoomspectrum uit. Door absorptie van straling met de voor het te bepalen element karakteristieke golflengte worden atomen, die in de grondtoestand verkeren, aangeslagen. De hoeveelheid geabsorbeerde straling is een maat voor het aantal atomen in de vlam en dus voor de concentratie van het element in de vloeistof. Ook voor de atoomabsorptiespectrofotometrie geldt de Wet van Beer, zodat de extinctie gelijk is aan:

$$E = -\log \frac{I}{I_0} = -\log \left(\frac{100 - \% \text{geabs}}{100} \right)$$

Door eerst de extincties van monsters met bekende mangaan(II)-concentraties te meten is een ijklijn te maken. Met behulp van deze ijklijn kunnen vervolgens zeer snel, met redelijke nauwkeurigheid ($\approx 2\%$) tot lage concentraties (detectiegrens = 0,005 mg/l) veel mangaan(II)-concentraties worden bepaald.

Bij het onderhavige onderzoek is gebruik gemaakt van de Atoomabsorptie-Spectrofotometer van Perkin-Elmer type 303.

A.2.2. Colorimetrische bepaling van mangaan(II)

Van de te analyseren oplossing, die maximaal 10 mg mangaan per liter bevat, wordt 10 ml in een maatkolf van 25 ml gepipeteerd.

Hieraan voegt men 2 ml H_3PO_4 (1:1), 1 ml H_2SO_4 (gec.) en 0,5 gr KJO_4 toe. De oplossing wordt verwarmd tot paarskleuring en vervolgens 1 minuut doorgekookt, waarna de kolf 5 à 10 minuten warm wordt gehouden.

Na afkoelen aanvullen tot 25 ml met een verzadigde KJO_4 -oplossing, die met H_2SO_4 is aangezuurd.

Meting van de extinctie der permanganaat-oplossing met een spectrofotometer van "Jean et Constant" bij een golflengte van 5270 Å in een cuvet met een lichtweg van 3 cm lengte levert met behulp van een ijklijn de gevraagde Mn-concentratie.

Aangezien chloride kan storen, moet bij aanwezigheid hiervan, voordat KJO_4 wordt toegevoegd, de oplossing eerst worden ingedampd tot geen HCl-niveaus meer ontwijken [4].

A.2.3. Radiologische bepaling van mangaan(II)

De isotoop Mn^{54} wordt als radiologische tracer gebruikt en is een straler van γ -quanta, die een energie hebben van 0,824 MeV. De halveringstijd van het Mn^{54} is 278 dagen.

Het γ -spectrum is opgenomen en getekend in Fig. A. 1.

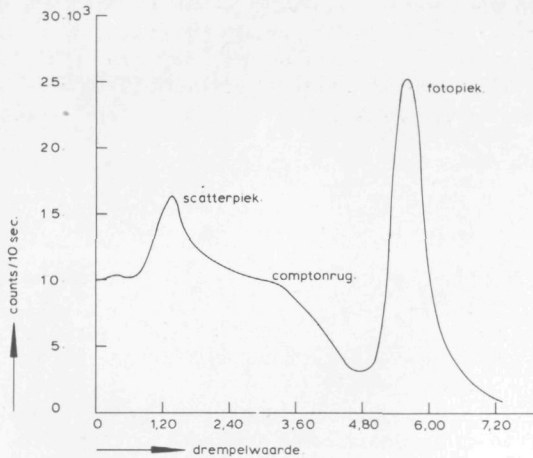


Fig. A. 1

Het γ -spectrum van Mn^{54} .

Omdat vooral bij de lagere energieën vaak "ruis" optreedt, dat wil zeggen tellingen worden geregistreerd, die echter niet afkomstig zijn van feitelijke desintegraties van het Mn^{54} , wordt de grootste nauwkeurigheid bereikt als uitsluitend de tellingen bij de energieën van de fotopiek worden geregistreerd. Met behulp van een discriminator kan men alle tellingen bij energieën beneden de onderste grens (low level) en die bij energieën boven de som van ondergrens en vensterbreedte, buiten beschouwing laten.

De tellingen worden bepaald met een zgn. automatische multichannel-sample-changer van Philips of met een Counter/Ratemeter P.W.4251 van Philips. In de detector wordt een put-kristal van NaJ als scintillator gebruikt.

Als de telbuisjes, die hierin worden geplaatst, worden gevuld met 3 ml oplossing is de tel-efficiency maximaal ($\approx 20\%$).

Met behulp van verschillende experimenten is aangetoond, dat het radioactieve en niet-radioactieve mangaan in hun gedrag bij oxydatie chemisch identiek zijn.

De analyse van het niet-radioactieve mangaan is colorimetrisch uitgevoerd.

A.3. Resultaten van röntgendiffractie.

	Lit. gegevens		I		II		III		IV		V	
	d	$\frac{I}{I_m} \times 100\%$	d	$\frac{I}{I_m} \times 100\%$	d	$\frac{I}{I_m} \times 100\%$	d	$\frac{I}{I_m} \times 100\%$	d	$\frac{I}{I_m} \times 100\%$	d	$\frac{I}{I_m} \times 100\%$
Hausmanniet (Mn_3O_4)	4,86	70					4,91	z	4,89	zz	4,89	zz
ASTM 8 - 17	3,05	50	3,088	zz	3,031	m	3,08	z	3,074	zz	3,067	z
1 - 1127	2,87	20	2,823	zz			2,88	zz			2,875	zz
	2,74	90	2,758	zz	2,736	zz	2,76	m	2,752	zz	2,749	m
tetragonaal	2,47	100	2,483	zz	2,470	zz	2,48	m	2,485	m	2,480	m
	2,34	50	2,383	zz			2,36	zz			2,355	zz
	2,04	60	2,079	zz	2,055	z	2,04	zz	2,038	zz	2,038	zz
a = 5,76	1,812	10	1,839	zz	1,818	zz					1,821	zz
	1,779	50							1,799	zz	1,795	zz
c = 9,44	1,689	20	1,714	zz			1,70	zz				
	1,629	15										
$Mn_3O_4 = MnO \cdot Mn_2O_3$	1,571	60			1,570	z			1,574	zz	1,574	z
	1,537	80			1,540	zz			1,543	zz	1,540	m
	1,462	10										
	1,434	10	1,443	z					1,44	zz	1,440	z
	1,405	10										
	1,378	10	1,379	zz	1,3817	z						
	1,340	20									1,347	zz
	1,323	30			1,318	zz						
	1,28	13			1,273	zz			1,282	zz	1,279	zz
	1,24	4									1,242)	zz
	1,19	5										
Hydrohausmanniet ($Mn_3O_4 \cdot nH_2O$)	4,95	20										
ASTM 12 - 252	4,65	100	4,614	s	4,592	s						
	3,10	30	3,088	zz	3,031	m						
	2,89	20										
tetragonaal	2,78	50	2,758	zz	2,736	zz						
a = 5,79	2,50	60	2,483	zz	2,47	zz						
	2,38	40	2,383	zz								
c = 9,49	2,05	30	2,079	zz	2,055	z						
	1,844	10	1,839	zz								
$Mn_3O_4 \cdot nH_2O = MnO \cdot Mn_2O_3 \cdot nH_2O$	1,803	20			1,818	zz						
	1,710	10	1,714	zz								
	1,655	10										
	1,586	40			1,570	z						
	1,549	50			1,540	zz						
	1,447	20	1,443	z								
	1,283	10										
	1,231	10										
Groutiet ($\alpha - MnOOH$)	5,34	20										
ASTM 12 - 733	4,20	100			4,24	z						
	3,47	20										
Orthorombisch	2,81	70			2,81	zz						
	2,67	70			2,678	zz						
	2,38	40			2,378	z						
a = 4,56	2,30	60			2,307	zz						
	2,22	10										
b = 10,70	1,94	20										
c = 2,85												
$\alpha - MnOOH = Mn_2O_3 \cdot H_2O$												
Manganiet ($\gamma - MnOOH$)	3,40	100					3,41	s				
	2,64	60					2,64	z				
ASTM 8 - 99	2,53	5					2,52	zz				
	2,41	20					2,42	m				
monoklien	2,28	50					2,28	zz				
	2,23	5										
$\gamma - MnOOH = \gamma - Mn_2O_3 \cdot H_2O$	2,20	5					2,19	zz				
	1,783	20					1,78	z)				
	1,708	40					1,70	zz				
	1,672	30										
Rhodochrosiet ($MnCO_3$)	3,66	35							3,647	m		
	2,84	100							2,840	s		
ASTM 7 - 268	2,39	20							2,385	m		
	2,172	27							2,173	m		
hexagonaal	2,000	23							2,000	m		
	1,829	12							1,830	z		
a = 4,777	1,770	30							1,772	m		
	1,763	33							1,763)		
c = 15,67	1,556	1							1,557	zz		
	1,533	13							1,532	z		
$MnCO_3 = MnO \cdot CO_2$	1,452	1							1,451	zz		
	1,423	<1							1,421	zz		
	1,379	10							1,379	m		
	1,306	<1							1,306	z		
	1,248	<1							1,248	zz		
	1,221	3							1,222	z		
	1,146	1										
	1,101	1										
$\alpha - kwarts (SiO_2)$	4,26	35			4,24	z	4,26	zz	4,227	zz		
	3,343	100			3,336	s	3,34		3,336	k		
ASTM 5 - 0490	2,458	12			2,470	zz	2,48	m	2,485	z		
	2,282	12			2,281	zz	2,28	zz				
	2,128	9			2,123	zz						
	1,817	17			1,818	zz	1,82	zz	1,830	z		
	1,541	15			1,541	zz			1,543	zz		
	1,453	3							1,451	z		
	1,382	7			1,382	z						
	1,375	11			1,373	z			1,378	m		
	1,288	3			1,273	zz			1,282	zz		
	1,256	4			1,258	zz			1,248	zz		
					1,260							

s = sterk
m = matig
z = zwak
zz = zeer zwak
k = korrelig
) = doublet

Monster I : homogene oxydatie bij: $[Mn^{2+}] = 15 \text{ mg/l}$; pH = 9,60; $[HCO_3^-]_t = 30 \text{ mg/l}$; kleur = bruinzwart.
II : Uit modelbed (I)
III : Uit modelbed (II)
IV : Uit modelbed (IV)
V : Mn_3O_4 - erts van Afdeling Mijnbouwkunde.

A.5. Bepaling van ζ -potentialen met behulp van stromingspotentialen

Afleiding van de Helmholtz-Smoluchowski-vergelijking:

Ter compensatie van de oppervlakte-lading bevinden zich tegengesteld geladen ionen tegenover dit oppervlak, zodat hier sprake is van een zgn. elektrische dubbellaag, die als een condensator is op te vatten. Hiervoor geldt:

$$\zeta = \frac{\sigma d}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{A. 1})$$

waarin: ζ = zêta-potentiaal [mV]
 d = de afstand van de geladen wand tot het hydrodynamisch afschuifvlak
 σ = de oppervlakte-ladingsdichtheid
 ϵ_0 = de permittiviteit van het vacuüm
 ϵ_r = de relatieve permittiviteit van het medium binnen de condensator.

De door convectie optredende stroom van geladen deeltjes door het bed als door een systeem van capillairen kan worden weergegeven door de vergelijking:

$$I = 2 \pi r \sigma v \quad (\text{A. 2})$$

waarin: r = de straal van het capillair
 v = de snelheid van de vloeistof in het capillair.

Voor een propstrooming mogen we bovendien stellen:

$$\frac{\Delta P S}{L} = 2 \pi r \frac{v}{d} \eta \quad (\text{A. 3})$$

waarin: ΔP = het drukverschil over het capillair [cm W.K.]
 S = de doorsnede van laag d [cm²]
 L = de lengte van het capillair [cm]
 η = de dynamische viscositeit van het medium in de Smoluchowski-laag [Poise = gr/cm sec]

De stroom veroorzaakt door geleiding:

$$I = \frac{ES \kappa}{L} \quad (\text{A. 4})$$

waarin: E = de stromingspotentialiaal [mV]
 κ = de specifieke geleidbaarheid [ohm⁻¹ cm⁻¹]

Na eliminatie van σ uit (A.1) en (A.2), van v uit (A.2) en (A.3) en van

I uit (A. 2) en (A. 4), wordt in het geval van evenwicht de convectiestroom gelijk en tegengesteld aan de geleidingsstroom, waaruit volgt:

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \frac{E}{\Delta P} \cdot \kappa \quad (\text{A. 5})$$

De Helmholtz-Smoluchowski-vergelijking.

Deze vergelijking is alleen geldig als de stroming laminair is en de straal van het capillair groot ten opzichte van de dikte van de elektrische dubbellaag. Hieraan wordt onder de omstandigheden van onze model-experimenten ruimschoots voldaan. De dikte is afhankelijk van de ionensterkte en is ongeveer 1000 Å in een 10^{-5}N electrolietoplossing [5].

Overigens is de gegeven vergelijking een benadering.

Een verfijnde afleiding voor de ζ -potential, waarbij rekening wordt gehouden met de deeltjesgrootte, is gegeven door Rutgers [6].

Voor de term $\frac{\eta}{\epsilon_0 \epsilon_r}$ zijn de waarden van de diëlectrische constante en de viscositeit van water gebruikt in plaats van de waarden, die gelden voor de oplossing aan de wand.

Dit is een geoorloofde benadering. Zie ook: Lyklema en Overbeek [7].

De waarde van $\frac{\eta}{\epsilon_0 \epsilon_r}$ wordt $13,18 \cdot 10^5$ Ohm cm^2 .

De specifieke geleidbaarheid $\kappa = \frac{C}{R}$, waarvan R wordt gemeten met een filoscoop en een geleidbaarheidscel met een cel-constante $C = 1,80$, kan worden berekend. R is meestal in de orde van 10^5 Ohm.

Eigenlijk behoort $\kappa = \frac{C}{R}$ over het bed te worden gemeten.

C_{bed} is onafhankelijk van de concentratie en kan als volgt worden bepaald:

een 0,1 N KCl-oplossing wordt door een bed gevoerd, R_{bed} over de elektroden en R_{vlst} worden met de geleidbaarheidscel gemeten. Gesteld wordt dat bij de toegepaste concentratie $\kappa_{\text{vlst}} = \kappa_{\text{bed}}$, zodat

C_{bed} uit $\left(\frac{C}{R}\right)_{\text{bed}} = \left(\frac{1,80}{R}\right)_{\text{vlst}}$ kan worden berekend.

Dit gaat niet op bij bijvoorbeeld $[\text{KCl}] = 10^{-6}\text{N}$, dan is $\kappa_{\text{bed}} > \kappa_{\text{vlst}}$.

Als meetelektroden zijn zilverdraden ($d = 1$ mm) gebruikt, die in spiraalvorm zijn gebracht met 1,5 cm lengte en 6 mm breedte. De rechte uiteinden worden door rubberstopjes gestoken, die zich bevinden in de openingen boven en onder het bed, dat bestaat uit filtermateriaal (Fig. A. 2).

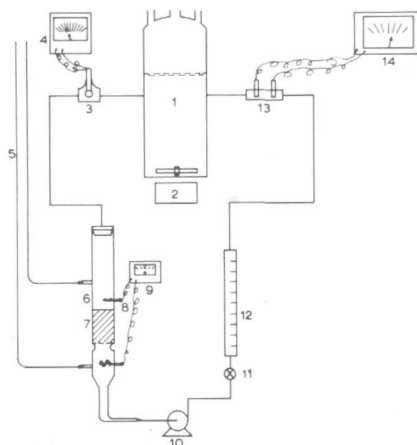


Fig. A. 2

De opstelling voor meting van stromingspotentialen.

1 = buffervat; 2 = magnetische roermotor; 3 = geleidbaarheidsmeetcel; 4 = geleidbaarheidsmeter; 5 = glazen buizen voor drukmeting; 6 = glazen buis; 7 = zandbed; 8 = Ag/AgCl-electrode; 9 = Vibron-electrometer; 10 = centrifugaalpomp; 11 = naaldventiel; 12 = flowmeter; 13 = cel met pH-electrodes, 14 = pH-meter.

Het gedeelte van elke electrode, dat in de vloeistof steekt, moet volledig met AgCl zijn bedekt om eventuele restpotentialen zo klein mogelijk te houden.

Daarvoor worden de electroden, de platina-kathode en de zilveren anodes, in 1 N HCl gedompeld gedurende 5 minuten en direct aangesloten aan de polen van een 6 V-accu.

Hierna worden ze in de kolom geplaatst, maar nu zonder bed, waarin de vloeistof werd rondgepompt, totdat de restpotential vrijwel geheel (tot $\pm 0,5$ mV) is verdwenen.

De met AgCl-bedeekte electroden kunnen dan worden gebruikt voor de meting van stromingspotentialen over een bed. Bij verschillende stroomsnelheden kan men de stromingspotential in mV meten met een Vibron-electrometer type B (inwendige weerstand 10^{13} Ohm), en vrijwel tegelijkertijd het drukverschil in de open manometers vóór en na het bed in cm waterkolom.

Meestal krijgt men een rechte lijn, die echter niet door de oorsprong gaat, maar de gedaante heeft van: $y = ax + b$.

Meestal wordt $\frac{E}{\Delta P} = a$ gesteld [8]. Met behulp van de Helmholtz-Smoluchowski-vergelijking (A. 5) kan nu de ζ -potentiaal worden berekend.

De elektroden worden na afloop van een proef bewaard in een 10^{-3} N KCl-oplossing.

A.6. Bereiding van dubbel-gedestilleerd water

Normaal leidingwater, dat éénmaal wordt gedestilleerd zonder rectificatie kan nog vrij veel organische stoffen bevatten.

Deze stoffen worden in sterk zuur milieu ($\text{pH} \approx 2$) met behulp van overmaat KMnO_4 zoveel mogelijk geoxydeerd, waardoor brokstukken ontstaan, die meestal een lager kookpunt hebben.

Gedurende 1 à 2 uur wordt dit water aan de open lucht gekookt.

Na afkoelen wordt met een ferrosulfaat-oplossing de paarskleuring van permanganaat juist weggenomen. Vervolgens wordt met een NaOH-oplossing de pH op 8,3 gebracht. De volumineuze vlokken, die hierbij ontstaan, zakken snel uit. De bovenstaande heldere oplossing wordt door een G-4 glasfilter geleid met behulp van een waterstraal-pomp. Het filtraat wordt met een rectificatiekolom gedestilleerd. Het aldus verkregen dubbel-gedestilleerde water wordt in donker bruine flessen bewaard, is stabiel van kwaliteit en wordt voor de model-experimenten van de ontmanging gebruikt.

Literatuur

HOOFDSTUK I

1. Tweede nota over de ruimtelijke ordening in Nederland. Verkorte uitg. Staatsuitg. 's-Gravenhage (1966) 35.
2. De toekomstige drinkwatervoorziening van Nederland; Rapport van de Centrale Commissie voor drinkwatervoorziening 1965 (1967).
3. K. Schilling, Vom Wasser 28 (1961) 188.
4. Preusz. Medicinalbeamtenverein zu Berlin, XVIII Hauptversammlung (1901) 58.
5. K. Schilling, Vom Wasser 28 (1961) 203.
6. H. Börner, Vom Wasser 17 (1949) 103.
7. J. Tillmans, c. s., Gas- und Wasserfach (G.W.F.) 71 (1928) 515.
8. W. A. Welch, J.A.W.W.A. 55 (1963) 735.
9. T. Saito, Y. Ozawa, G. Kondo, Kogyo Kagaku, Zasshi 66 (1963) 1641.
10. R. B. Adams, J.A.W.W.A. 52 (1960) 219.
11. B. F. Wiley, H. Jennings, J.A.W.W.A. 55 (1963) 729.
12. G. J. Coogan, J.A.W.W.A. 54 (1962) 1507.
13. G. R. Bell, J.A.W.W.A. 57 (1965) 655.
14. G. G. Bogren, Journal of the New England Wat. Works Ass. 76 (1962) 70.
15. J. Tillmans, Journ. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 57 (1914) 713.
16. E. R. Mathews, J.A.W.W.A. 39 (1947) 680.
17. K. Hooyer, Journ. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 63 (1920) 253.
18. P. Schenk, G. W. F. 103 (1962) 791.
19. Ned. Patent 6905517 15 okt. 1969.
20. W. Hopf, Wasser-Abwasser 101 (1960) 330.
21. W. Hopf, Vacantiecursus Drinkwatervoorziening 1968.
22. O. Vollmar, G. W. F. 77 (1934) 773.
23. A. E. Griffin, J.A.W.W.A. 52 (1960) 1326.
24. E. Böhrer, Wasserwirtschaft und Wassertechnik (W.W.T) 17 (1967) 10.
25. H. Lührig, G. W. F. 70 (1927) 1277.
26. T. Muraoka, Kogyo Yosui 52 (1963) 27.
27. J. W. Hubbel, J.A.W.W.A. 58 (1966) 591.
28. D. E. Davis, J. T. Campbell, Eng. New Record 116 (1936) 781.
29. F. L. Futral, R. S. Ingold, J.A.W.W.A. 45 (1953) 804.
30. H. H. Chambers, R. S. Ingold, Water and Sewage Works 103 (1956) 248.
31. H. A. Alsentzer, J.A.W.W.A. 55 (1963) 742.
32. S. F. Alling, J.A.W.W.A. 55 (1963) 749.

HOOFDSTUK II

1. J. D. Hem, U.S. Geol. Survey, Water Supply Paper No. 1667-A (1963).
2. W. M. Latimer, Oxidation Potentials, 2nd Ed. Prentice Hall, N.Y. (1952).
3. D. D. Perrin, J. Chem. Soc. (1962) 2197.
4. S. D. Faust, J. V. Hunter, Principles and Applications of Water Chemistry, J. Wiley and Sons, N.Y. (1967) 614.
5. A. D. Mah, Thermodyn. Properties of Manganese and its Compounds U.S. Bur. Mines, Report of Investigation 5600 (1960).
6. J. Brenet, c. s., Comp. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci. 254 (1962) 2552.
7. R. K. Fox, c. s., J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 1779.
8. G. Gattow, O. Glemser, Zeitschr. Anorg. Allgem. Chem. 309 (1961) 1, 20, 121.
9. G. Gattow, Batterien 16 (1962) 322.
10. E. J. Lavino; X-Ray diffraction key to Mn-oxide Minerals (1964).
11. T. E. Moore, M. Ellis, P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 856.
12. C. Klingsberg, R. Roy, The Am. Mineralogist, 44 (1959) 819.
13. M. Pourbaix, Atlas d'Equilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars Paris (1963) 286.
14. J. P. Brenet, J. P. Gabano, J. Reynaud, Electrochimica Acta 8 (1963) 207.
15. V. P. Chalyi, Russian Journal of Inorg. Chem. 8 (1963) 135.
16. C. Drotschman, Batterien 14 (1961) 128.
17. W. Feitknecht, W. Marti, Helv. Chim. Acta 28 (1945) 129.
18. A. Simon, Z. Anorg. Allgem. Chem. 232 (1937) 369.
19. W. Buser et al., Helv. Chim. Acta 37 (1954) 2332.
20. L. H. P. Jones, A. A. Milne, Scotland Min. Mag. 31 (1956) 283.
21. E. Frondel et al., Am. Mineralogist 45 (1960) 871.
22. H. S. Taylor, Proc. Roy. Soc. Sect. A. 108 (1925) 105.
23. P. J. Fensham, Quart. Rev. 11 (1957) 227.
24. G. Hüttig, J. Chim. Phys. 36 (1939) 84.
25. P. G. Ashmore, Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions, Butterworths, London (1965) 140.
26. R. H. Fowler, Statistical Mechanics; Cambridge Univ. Press 13 (1969) 1936.
27. H. M. Hulbert, Catalysis II, Reinh. Publ. Cy. N.Y. (1957) 247.
28. H. Börner, Vom Wasser 17 (1949) 111.
29. S. Hafner, Zeitschr. für Kristallographie 115 (1961) 331.
30. N. T. Mc Devit, W. L. Baum; Spectrochimica Acta 20 (1964) 801.
31. G. Gattow, O. Glemser, Zeitschr. Anorg. Allgem. Chem. 309 (1961) 121.
32. C. Cabannes-Ott, Annales de Chimie, Paris 5 (1960) 954.

33. M. Davis, *Infrared and Molecular Structure*; Els. Publ. Cy., Amsterdam (1963) 318.
34. *Atomic Energy Levels*, Vol. II, Nat. Bur. of Stand., Washington (1952) 27.
35. R. W. G. Wijckhoff, *Crystal Structures*, Vol. 3, 2nd Ed. Interscience Publ. inc. N.Y. (1965) 84.
36. Landolt-Börnstein, II. Band; 6 Auf.; 9 Teil, 325.
37. Landolt-Börnstein, II/2, *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds* 2-62.
38. R. V. Azaroff, *Zeitschr. für Kristall.* 112 (1956) 33.
39. P. W. Sellwood, *Magnetochemistry*, 2nd Ed. Interscience Publ. inc. N.Y. (1956) 326.
40. *Constantes sélectionnées; Diamagnetisme et Paramagnetisme, Relaxation* 7 (1957) 88.
41. C. N. Banwell, *Fundamentals of molecular spectroscopy*; McGraw Hill Publ. Cy. London (1967) 235.
42. M. Bersohn, J. C. Baird, *An introduction to electron paramagnetic resonance*, W. A. Benjamin, Inc. N.Y. Amsterdam (1966) 127.
43. H. Ikushima, *J. Phys. Soc. Japan* 21 (1966) 1866.
44. B. T. Allen, D. W. Nebert, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 1983.
45. G. A. Parks, *Chem. Rev.* 65 (1965) 177.
46. J. D. Hem, *J. Chem. Eng. Data* 3 (1963) 99.
47. J. Tillmans, *Zeitschr. für Angewandte Chemie* 40 (1927) 1533.
48. *Veröffentlichungen, Inst. Gastech. Feuerungstechn. und Wasserchem. der Techn. Hochschule, Karlsruhe* (1966) 163.
49. H. Thiele, *G. W. F.* 71 (1928) 289.
50. O. Vollmar, *J. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung* 63 (1920) 840.

HOOFDSTUK III

1. H. Lührig, *G. W. F.* 70 (1927) 1277.
2. F. Egger, *Vom Wasser* 5 (1931) 46.
3. Ned. Patent 6905517 (1969).
4. A. M. Gaudin en D. W. Fuerstenau, *Min. Eng.* 7 (1955) 66.
5. L. Lidström, *Acta Polytechnica Scand. Stockholm* (1968) No. 75.
6. J. F. Hazel; *J. Phys. Chem.* 42 (1938) 409.
7. O. Lösenbeck, *Kolloidchem.* 16 (1922) 27.
8. B. P. Robinson, *Geol. Survey Water Supply Paper* 1616.
9. C. Orr en J. H. Dallavalle, *Fine particle measurement*, McMillan Co. N.Y. (1959) 134.
10. J. Kozeny, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien*, 136 Abt. II. a (1927) 271.
11. P. C. Carman, *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)* 15 (1937) 150.
12. S. Ergun, *Chem. Eng. Prog.* 48 (1952) 89.
13. C. F. Lerk, *Dissertatie T. H. Delft* (1965) 50 en 127.

HOOFDSTUK IV

1. W. J. Beek, Collegedictaat: Stoftransport met en zonder chemische reactie (1969) 92.
2. H. Kramers, Collegedictaat: Fysische transportverschijnselen I (1961) 30 en 83.

HOOFDSTUK V

1. J. Lévêque, Annales des Mines 13 (1928) 381.
2. D. Thoenes, Diss. T. H. Delft (1957) 40.
3. J. A. de Leeuw den Bouter en L. H. de Nie, Fys. Tech. Scheid. Methoden (1967) 227.
4. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik-Chem. -Astronik-Geophysik und Technik 6e Aufl. II Band; 7 Teil, Springer Verlag, Berlin (1960) 260.
5. H. S. Harned and B. B. Owen, Physical Chem. of Electrolytic Solutions, Reinh. Publ. Corp. N.Y. (1958) 702.
6. P. Dingemans, Electrochemie, 5e druk, Waltman Delft (1964) 33.
7. G. Kortüm and J. O'M. Bockris, Textbook of Electrochemistry, Vol. II. Els. Publ. Cy. N.Y. (1951) Tabel III, 30, 701.
8. J. M. Coulson and J. F. Richardson, Chemical Engineering, Pergamon Press 1 (1964) 306.
9. R. C. Reid and T. K. Sherwood, The properties of gases and liquids, 2nd Ed. Mc Graw Hill Book Cy. (1966) 543.
10. Landolt-Börnstein; Physikalisch-Chemische Tabellen, 1e Band Springer Verlag, Berlin (1923) 247.
11. D. E. Gray, Am. Institute of Phys. Handbook 2nd Ed. Mc Graw Hill Book Cy., N.Y. (1963) 2-210.
12. E. R. S. Winter; Advanc. Catalysis 10 (1958) 196.
13. J. Tillmans en O. Heublein, Z. Untersuch. Nahrungs- und Genussmittel 27 (1914) 253.
14. H. Kramers, College-dictaat: Fysische Transportverschijnselen I (1961) 44
15. H. Kramers, College-dictaat: Fysische Transportverschijnselen I (1961) 179.
16. International Critical Tables, Mc Graw Hill Book Cy., Inc. N.Y. 5 (1929) 10.
17. Landolt-Börnstein; Physikalisch-Chemische Tabellen, 5 Auflage, Verlag von Julius Springer, Berlin, Hauptwerk (1923) 136.

HOOFDSTUK VI

1. J. Tillmans, J. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 57 (1914) 714.
2. H. S. W. Massey and E. H. S. Burlop; "Electronic and Ionic Impact Phenomena", Oxford Univ. Press, London, N.Y. (1952).
3. H. S. W. Massey, "Negative Ions", Cambridge Univ. Press, London N.Y. (1950).
4. W. E. Garner; J. Chem. Soc. (1947) 1239.
5. F. S. Stone et al.; "Chemistry of the Solid State", Acad. Press. N.Y. (1955) 394.
6. K. Hauffe, Angew. Chem. 67 (1955) 189.
7. E. R. S. Winter, Advanc. Catalysis 10 (1958) 196.

APPENDICES

1. G. Gattow, H. G. Wendlandt, Zeitschr. Anal. Chem. 174 (1960) 15.
2. J. Raminéz-Munoz, Atomic Absorption Spectroscopy, Elsevier Publ. Company, Amsterdam (1968).
3. W. T. Elwell, J. A. F. Gidley, Atomic Absorption Spectrophotometry, Perg. Press, Oxford.
4. A. I. Vogel, A Textbook of Quant. Inorg. Anal., London (1957) 648.
5. A. M. Gaudin, W. Fuerstenau, Min. Eng. 7 (1955) 66.
6. A. Rutgers, Frans. Far. Soc. 36 (1940) 69.
7. J. Lyklema, J. Th. G. Overbeek, J. Coll. Soc. 16 (1961) 501.
8. V. Pravdic, M. Mirmik, Croatica Chimica Acta 30 (1958).

SAMENVATTING

Het onderzoek, beschreven in dit proefschrift, is er op gericht geweest een beter inzicht te verkrijgen in het gebeuren van de verwijdering van opgelost tweewaardig mangaan uit water door de vorming van onoplosbare mangaanoxydes, gelijk dit bij de zuivering van grondwater vaak wordt toegepast.

Het onderzoek heeft zich beperkt tot het voor de praktijk van belang zijnde pH-gebied van 7,0 tot 8,6, waar uitsluitend de heterogene oxydatie van het mangaan(II) optreedt.

Door beluchting in het water gebrachte zuurstof wordt gebruikt als oxydatiemiddel en bicarbonaat/carbonaat als buffer.

In het genoemde pH-traject treedt geen spontane homogene oxydatie op en is de aanwezigheid van een katalysator noodzakelijk om een meetbare oxydatiesnelheid te verkrijgen. Omdat hiervoor vooral het onoplosbare reactieproduct Mn_3O_4 , hausmanniet, als zodanig dienst doet, spreekt men hier van een heterogene autokatalytische reactie. Mn_3O_4 is echter niet het thermodynamisch stabiele eindproduct, dat men zou mogen verwachten, gezien de stabiliteitsdiagrammen.

Dit zou het MnO_2 zijn. We hebben derhalve hier niet met een evenwichts-, maar met een aflopende reactie te maken, die binnen het mogelijke oxydatiegraad-traject van Mn_3O_4 of $Mn_3O_4 \cdot nH_2O$ naar zo hoog mogelijke waarde wil dooroxyderen. Het Mn_3O_4 heeft echter hoogstwaarschijnlijk bij de laagste oxydatiegraad de grootste halfgeleiding en daarmee de grootste katalytische activiteit. We hebben daarom met twee concurrerende reacties te maken, n. l. de vorming van een nieuw mangaanoxyde met een lage oxydatiegraad en de dooroxydatie van dit oxyde naar een hogere oxydatiegraad.

Om voldoende grote stroomsnelheden door een filterbed mogelijk te maken is het gewenst, dat het mangaanoxyde op een mechanisch sterk dragermateriaal is gehecht.

Zand is daarvoor, ook om economische redenen, zeer geschikt. Omdat de vorming van het eerste mangaanoxyde op een inert zandoppervlak zeer moeilijk is, is het nodig een hulpmiddel in te voeren, dat althans enige katalytische activiteit vertoont om enig mangaan(II) tot Mn_3O_4 te oxyderen.

In het algemeen zullen de oxydes van de overgangselementen hiervoor in aanmerking komen. Omdat naast mangaan meestal ook ijzer in het grondwater voorkomt, dat een veel grotere oxydatiesnelheid dan mangaan heeft, kan ijzeroxyde als katalysator optreden. Bovendien is ook de hechting van het positieve ijzeroxydesol op het negatief geladen zandoppervlak voldoende sterk.

Op dit ijzeroxyde-huidje kan de mangaan(II)-oxydatie beginnen. Dit gaat sneller wanneer het ijzeroxyde verser is.

Naarmate een steeds groter gedeelte van het zandoppervlak, bedekt met ijzeroxyde, is bedekt met mangaanoxyde, wordt meer mangaan(II) uit het overstromende water door oxydatie gebonden, m. a. w. neemt de ontmanganingssnelheid toe, totdat het gehele oppervlak met het katalytisch meest actieve mangaanoxyde is bedekt.

Met een filter van zand, dat aldus is bedekt, is nagegaan welke variabelen van invloed zijn op de ontmanganingssnelheid.

De experimenten zijn uitgevoerd in een perspex-kolom, waarin zich het bed bevindt, dat neerwaarts wordt doorstroomd.

Het filterbed is als een ideale buisreactor op te vatten. Gevonden is, dat de ontmanganingssnelheid eerste orde is in de mangaan(II)-concentratie voor het traject van 0,05 tot 10 mg/l, nulde orde in de zuurstofconcentratie voor het traject van 1,0 tot 10 mg/l en eveneens eerste orde in de OH^- -concentratie voor het traject van $10^{-7,0}$ tot $10^{-5,4}$ grion/l of van pH = 7,0 tot 8,6.

Verder is gebleken, dat de ontmanganingssnelheid lineair toeneemt met de hoeveelheid toegevoegd bicarbonaat.

Uit het feit, dat de ontmanganingssnelheid als functie van de mangaan(II)-concentratie en ook als functie van natriumconcentratie geheel anders verloopt dan de adsorptie-isothermen van mangaan(II) onder overigens dezelfde omstandigheden, is te concluderen dat het mangaan(II) niet in geadsorbeerde vorm reageert. We hebben derhalve met een "single site"-reactiemechanisme te maken.

Eveneens blijkt de oxydatie-snelheid sterk afhankelijk te zijn van de temperatuur en zeer sterk afhankelijk van de katalysator-eigenschappen.

De mangaan(II)-oxydatie is derhalve te beschrijven als een niet-oneindig snelle, aflopende, heterogene, autokatalytische reactie.

De aanwezigheid van andere gewoonlijk in grondwater voorkomende ionen blijkt geen of vrijwel geen invloed te hebben op de oxydatie-snelheid. Uit berekeningen is gebleken, dat de stoftransportsnelheid van de negatieve OH^- -ionen naar het negatief geladen oppervlak van het mangaanoxyde relatief laag is. De aanvoer van HCO_3^- - en CO_3^{2-} -ionen naar het oppervlak, die daar met H_2O eveneens OH^- -ionen kunnen leveren, is daarom ook van groot belang voor de ontmanganingssnelheid.

De pH bij het oppervlak is enerzijds van invloed op de ontmanganingssnelheid en wordt anderzijds bepaald door het OH^- , CO_3^{2-} en HCO_3^- -transport naar het oppervlak.

Omdat aldus het stoftransport van invloed is op de pH bij het oppervlak en derhalve op de ontmanganingssnelheid, is duidelijk, dat de hydrodynamische toestand om de filterkorrels een belangrijke rol speelt. Dit komt tot uitdrukking in de wijze, waarop de ontmanganingssnelheid afhankelijk is van de snelheid, waarmee het water door het filter stroomt en van de grootte der korrels, waaruit het filter

bestaat. Bovendien is de grootte van deze korrels bepalend voor het specifiek oppervlak.

Met het aldus verkregen beeld kan men, als men uitsluitend de fysisch-chemische ontmanging beschouwt, tot een meer overwogen procesvoering komen.

SUMMARY

The aim of the investigation described in this thesis is to gain a better insight into the removal of the soluble bivalent manganese out of water by means of oxidation and separation of the insoluble oxides formed. This method is often used in the purification process for groundwater. The investigation has been restricted to the pH-range from 7.0 up to 8.6.

Oxygen brought into water by aeration is used as an oxidant and bicarbonate/carbonate as a natural buffer.

In the pH-range mentioned the homogeneous oxidation does not proceed spontaneously and a catalyst must be present for an appreciable oxidation velocity. Because the insoluble reaction product Mn_3O_4 , hausmannite, is used as such, a heterogeneous autocatalytic reaction occurs.

Now Mn_3O_4 is not the thermodynamically stable endproduct, as can be seen from the stability-diagrams. This should be MnO_2 . Consequently the occurring reaction is not an equilibrium reaction, but a reaction which goes to completion.

For the process at hand Mn_3O_4 has the greatest semi-conductivity of all the manganic oxides and by this the greatest catalytical activity. For this reason two reactions are competing, viz. the formation of a new manganic oxide with a low oxidation grade and the overoxidation of this oxide to a higher oxidation grade.

In order to enable the use of high velocities of the water through the filterbed used to separate the insoluble oxides from water, it is necessary that the manganic oxide is firmly attached to the surface of the mechanically strong filter-material.

Sandgrains are suitable for this purpose, also for economical reasons. Because the formation of the initial manganic oxide on the surface of the catalytically inert sandgrains is very difficult, an aid is necessary. This aid should show catalytical activity for the oxidation of manganous ions to Mn_3O_4 .

The oxides of the transition metals can be used for such a purpose. Now besides manganese generally also ferrous salts are present in groundwater; ferric oxide can act as such a catalyst. The oxidation velocity of ferrous ions is much higher than that of manganous ions. Moreover, the attachment of the positive ferric oxide on the negatively charged surface of the sandgrains is firm enough.

On such a thin layer of ferric oxide the manganous oxidation can be initiated. This initiation will be faster when the ferric oxide is freshly precipitated.

It is understood that the demanganization velocity will be proportional to the size of the surface covered with Mn_3O_4 . The optimum situation

is when all the sandgrains are completely covered with such a layer, which will occur after a filter has been used for a certain time.

With a sandfilter covered in this way it has now been investigated which parameters govern the demanganization rate. For this purpose experiments have been carried out in a perspex column with a filter-bed, through which the water with manganous salts flows downward. It has been found, that the demanganizationrate is of a first order in the manganous ion concentration in the range of 0.05 to 10.0 mg/l; of zero order in the oxygen concentration in the range of 1.0 to 10.0 mg/l and of a first order in the hydroxylic ion concentration in the range of $10^{-7.0}$ to $10^{-5.4}$ grion/l or of pH = 7.0 to 8.6.

It was also shown that the demanganization rate increases linearly with the amount of bicarbonate added as sodiumbicarbonate. The demanganization rate as a function of the manganous ion concentration and also as a function of the sodiumbicarbonate concentration differs quite appreciably from the adsorption isotherms of manganous ions on Mn_3O_4 under the same conditions.

This means that the manganous ions do not react in the adsorbed form. As a consequence a single-site reaction mechanism exists.

The oxidation rate depends also on the temperature and on the properties of the catalyst.

The oxidation of manganous ions therefore is a heterogeneous autocatalytic reaction, which is not infinitely fast and goes to completion. It has been found, that the presence of other ions normally present in groundwater has no or practically no influence on the oxidation rate. Calculations indicate that the velocity of the mass transfer of the negative hydroxylic ions to the negatively charged surface of the manganic oxide is relatively slow. The transport of CO_3^- - and HCO_3^- -ions to the surface, producing OH^- -ions with water, is therefore also of great importance for the demanganization rate.

The pH near the surface is on one side of influence on the demanganization rate and is determined on the other side by the transport of the OH^- -, CO_3^- - and HCO_3^- -ions to the surface.

Because in this manner mass transfer determines the pH near the surface and consequently the demanganization rate, it is evident that the hydrodynamic situation in the filter is very important. This appears from the fact that the demanganization rate is dependent on the velocity of the waterflow through the filter and on the size of the filtergrains. Moreover the size of these grains determines the specific surface area.

Based on the experiments carried out and on the considerations given a demanganization rate equation has been derived in which both the chemical reaction velocity parameters and the physical mass transport parameters appear. The insight thus obtained will enable to rationalize the processes as carried out in practice.

STELLINGEN

1.

Koeling door lucht in plaats van door water verdient voor technische processen ernstige overweging.

M. F. Dehne; Chem. Eng. Prog. 65 (1969) 51.

G. Winters; The Chem. Eng. juni (1962) A 90.

2.

De verwijdering van fosfaten uit wasmiddelen zal nauwelijks bijdragen tot vermindering van de eutrofie-problemen.

H. L. Golterman; H₂O, 3 (1970) 209.

P. Leentvaar; Rivon-mededeling nr. 323 (1969).

3.

De statistisch gevonden negatieve correlatie tussen de hardheid van water en het optreden van hart- en vaatziekten heeft op zichzelf geen bewijskracht voor causale verbanden.

H. A. Schroeder; Journal Cron. Dis. 8 (1958) 312.

K. Biersteker; H₂O, 3 (1970) 360.

4.

Ten onrechte wordt regelmatig van orde's gesproken, waarmee heterogene reacties verlopen, terwijl niet bekend is hoe de grootte van het grensvlak als functie van de tijd verandert.

J. J. Morgan and W. Stumm; Div. Water and Waste Chem.; Am. Chem. Soc. 145th Meeting N.Y. 1963 (Not published).

Dit proefschrift.

5.

Het gebruik van de verzamelnaam bruinsteen in wetenschappelijke publicaties over mangaanoxides is onjuist.

G. Gattow; Batterien 15 (1961) 163.

K. Haberer; Veröffentlichungen; Inst. für Gastechnik, Feuerungstechnik und Wasserchemie der Technische Hochschule Karlsruhe (1966) 162.

6.

Het is een bedenkelijk verschijnsel als de gamma-wetenschappen meer belangstelling krijgen ten koste van de alfa-wetenschappen.

7.

De theologie der revolutie kan niet zonder grote schade voorbijgaan aan de continuïteit der historie.

H. Jonker; Liturgische Oriëntatie, N.V. Gebr. Zomer en Keuning, Uitg. Mij. Wageningen, 52.

8.

Het is bijzonder te betreuren, dat de mens ook gedurende de geschiedenis der Christelijke Kerk de harmonie tussen natuur en bovennatuur, tussen zichtbare en onzichtbare werkelijkheid, in de figuur van Christus zo weinig heeft onderkend.

9.

Zowel verbaal als inhoudelijk is voor de ontwikkelingshulp een andere dan de huidige opzet noodzakelijk.

10.

Een maatschappelijke groepering, die zelfs in een periode van de heroriëntatie dwangmethoden hanteert, spreekt daarmee een negatief oordeel over zichzelf uit.