

## Abschnitt 4.3.2, Auswahl 1

### Entmanganung im Filter, Bilder 4.3.2 A bis X

Querverweise: Der Abschnitt 4.3.2, Auswahl 2 befasst sich mit der Entmanganung im Untergrund, Auswahl 3 mit Störungen durch Manganoxide und Auswahl 4 mit Manganknollen.

Die Entmanganung eignet sich wie kaum ein anderer Aufbereitungsprozess für detaillierte Untersuchungen: Die Entmanganung läuft, wenn sie nicht durch Desinfektionsmittel beeinflusst wird, biologisch ab. Nach Untersuchungen von CZEKALLA (1988) sind an der biologischen Entmanganung im Wasserwerk Fuhrberg die folgenden Organismen beteiligt: Hyphomicrobium (überwiegend), daneben auch Kapselbildner (Stäbchen) und Scheidenbakterien. Die Organismen bilden einen Biofilm mit interessanten Eigenschaften. Das Mangandioxid ist ein wirksames Sorptionsmittel, untersucht wurde die Sorption von Nickel. Nicht zuletzt ist die Entmanganung auch für den Fotografen ergiebig, weil das Reaktionsprodukt Mangandioxid schwarz und dadurch sehr "fotogen" ist.

Im Jahre 1985 waren im Wasserwerk Fuhrberg der Stadtwerke Hannover AG umfangreiche Reparaturarbeiten erforderlich. In diesem Zusammenhang wurden einige Filter mit frischem Filterkies (Quarzkies) ausgerüstet. Dadurch ergab sich die Gelegenheit, die Einarbeitung der Filter analytisch und fotografisch zu verfolgen.

Dieser Abschnitt ist so aufgebaut, dass zunächst die Farbaufnahmen gezeigt und danach die interessanten Gesetzmäßigkeiten diskutiert werden.



Bild 4.3.2 A: "Galerie", Filterkies aus dem Filter 5 des Wasserwerks Fuhrberg während der Einarbeitung. Probenahme zu den Zeitpunkten 08.05.85 / 30.05.85 / 25.06.85 / 12.07.85 / 26.09.85 / 03.02.86 / letztes Gefäß: Kies von Filter 9 nach einer Betriebszeit von vier Jahren.



Bild 4.3.2 B: Kies, Filter 5, frisch, In Betrieb: 21.04.1985, 5 x 7,5 mm (FUHR\_03)  
(die Klammerausdrücke nehmen Bezug auf die Grafiken am Ende des Abschnitts)



Bild 4.3.2 C: wie B, 2 x 3 mm



Bild 4.3.2 D: Kies, 39 Tage alt, 5 x 7,5 mm, Elimination:  $\text{NH}_4^+$ : 100 %,  $\text{Mn}^{2+}$ : 0 % (FUHR\_04)



Bild 4.3.2 E: wie D, 2 x 3 mm



Bild 4.3.2 F: Kies, 65 Tage alt 5 x 7,5 mm, Elimination:  $\text{NH}_4^+$ : 100 %,  $\text{Mn}^{2+}$ : 50 % (FUHR\_05)



Bild 4.3.2 G: wie F, 2 x 3 mm



Bild 4.3.2 H: Kies, 82 Tage alt, 5 x 7,5 mm Elimination:  $\text{NH}_4^+$ : 100 %,  $\text{Mn}^{2+}$ : 100 % (FUHR\_06)



Bild 4.3.2 I: wie H, 2 x 3 mm



Bild 4.3.2 J: Kies, 158 Tage alt, 5 x 7,5 mm, (FUHR\_07)



Bild 4.3.2 K: wie J, 2 x 3 mm



Bild 4.3.2 L: Kies, 9,5 Monate alt, 5 x 7,5 mm, (FUHR\_08)



Bild 4.3.2 M: wie L, 2 x 3 mm

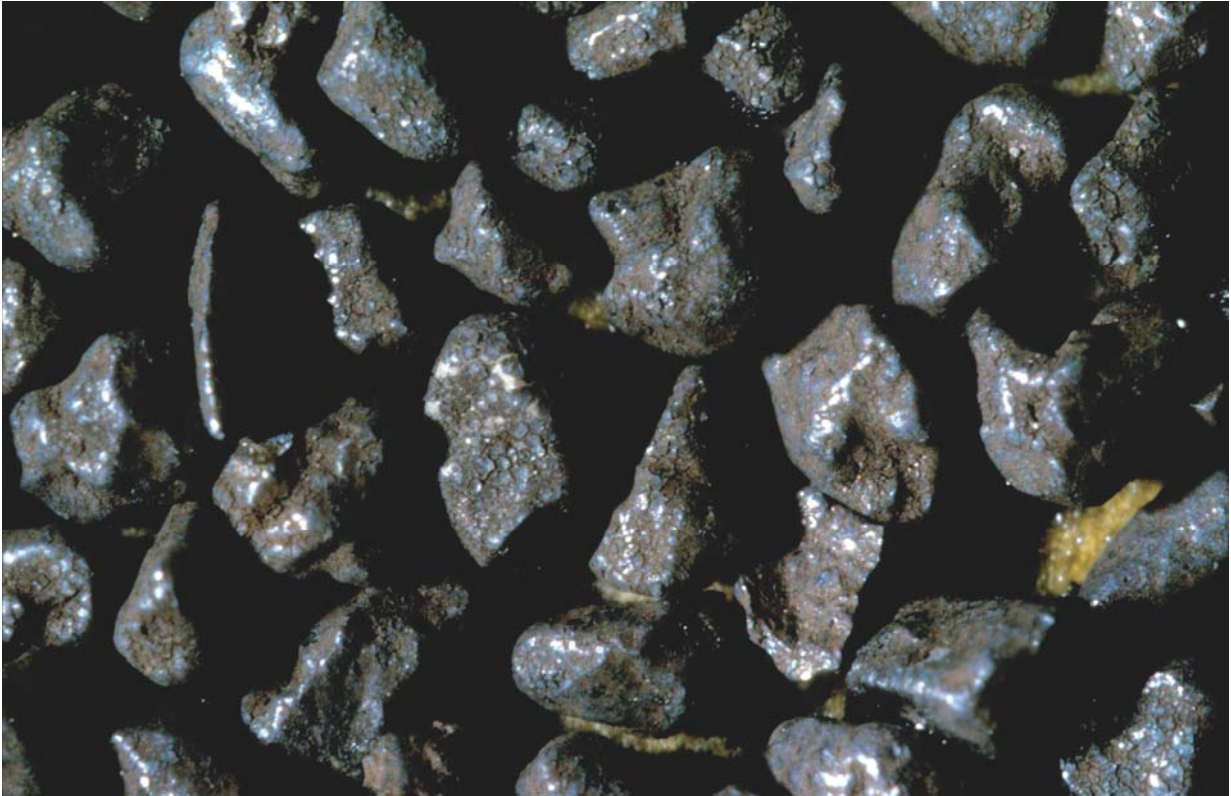


Bild 4.3.2 N: Kies, 2,8 Jahre alt, 5 x 7,5 mm, (FUHR\_09)

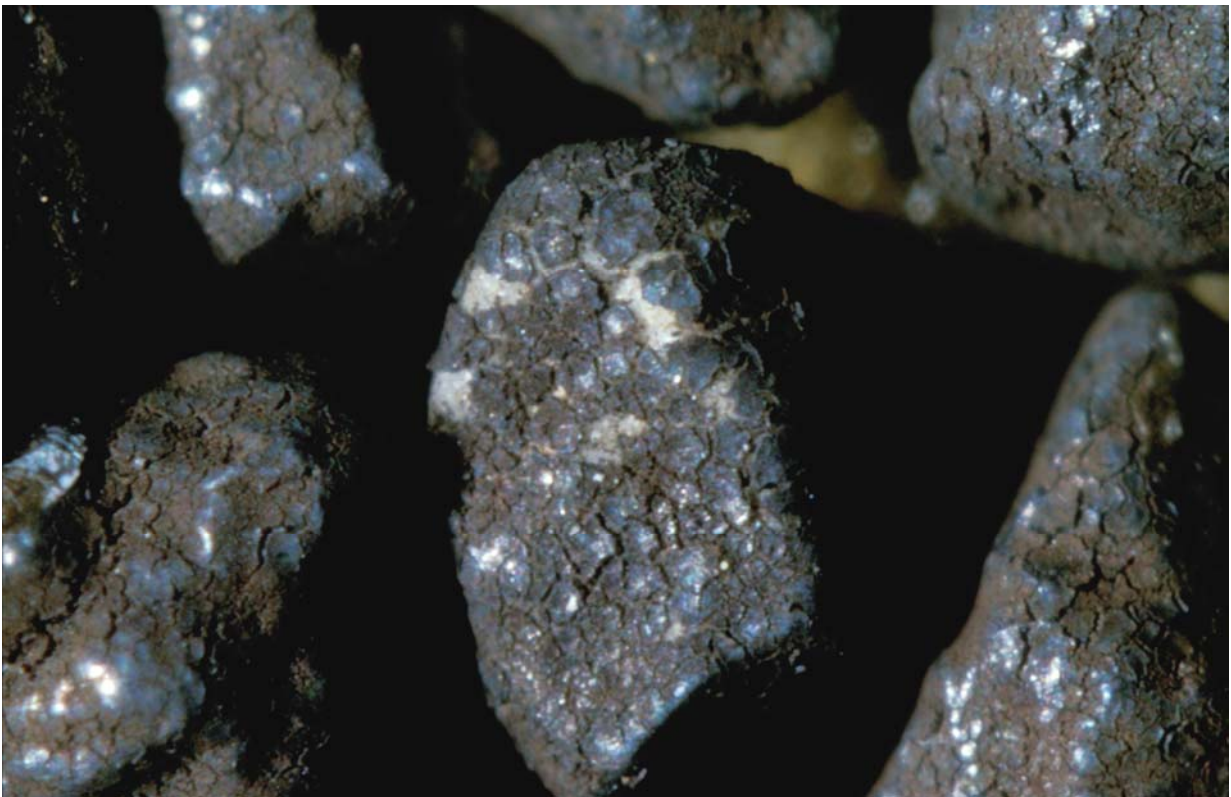


Bild 4.3.2 O: wie N, 2 x 3 mm





Bild 4.3.2 P: Kies, 16 Jahre alt, 5 x 7,5 mm, (FUHR\_10)



Bild 4.3.2 Q: wie P, 2 x 3 mm



Bild 4.3.2 R: wie P, 3,6 x 5,2 mm

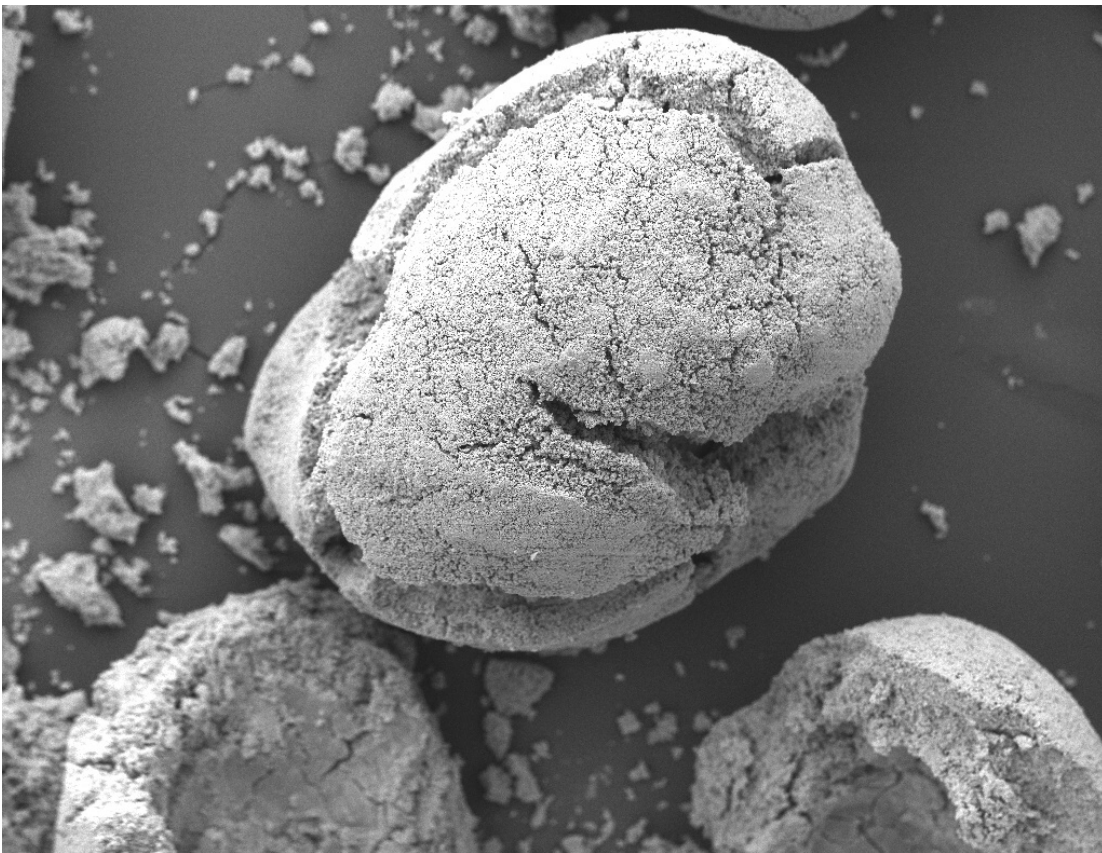


Bild 4.3.2 S: wie P, REM-Aufnahme: Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, Hannover, © LBEG Hannover  
Breite: 2,5 mm

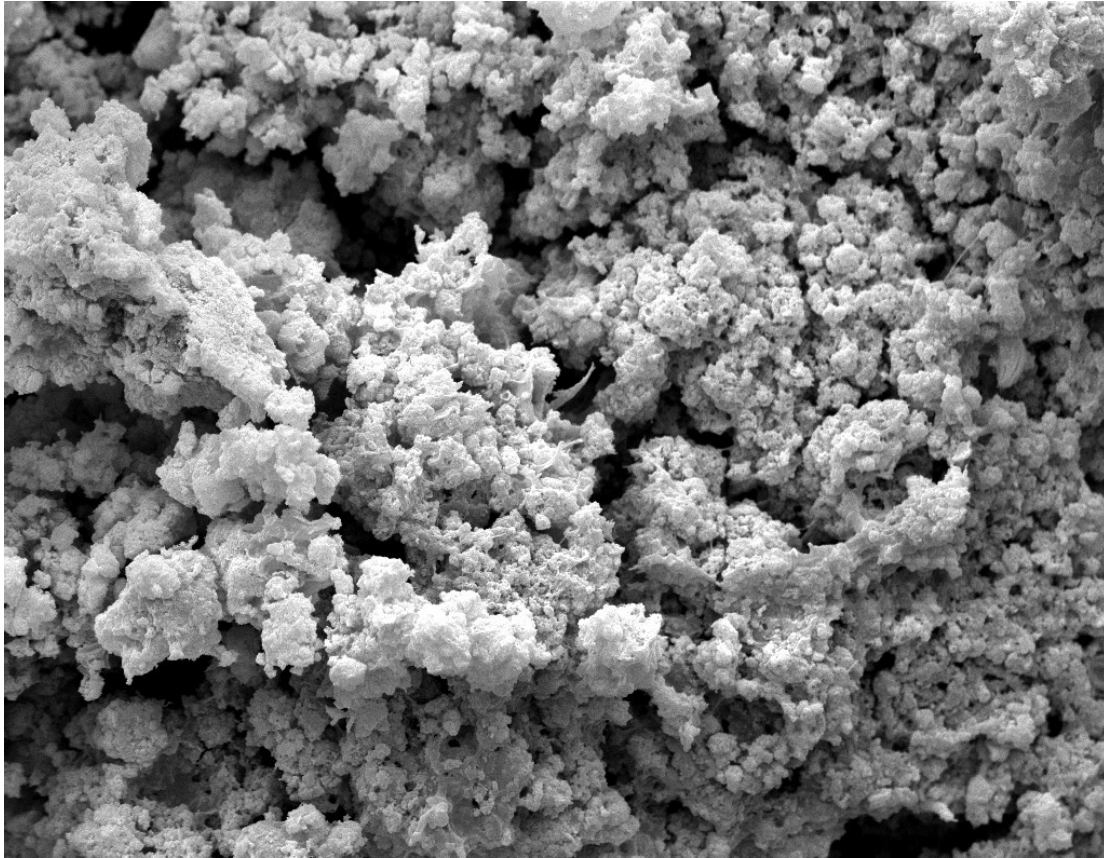


Bild 4.3.2 T wie S, © LBEG Hannover

Breite: 123  $\mu\text{m}$

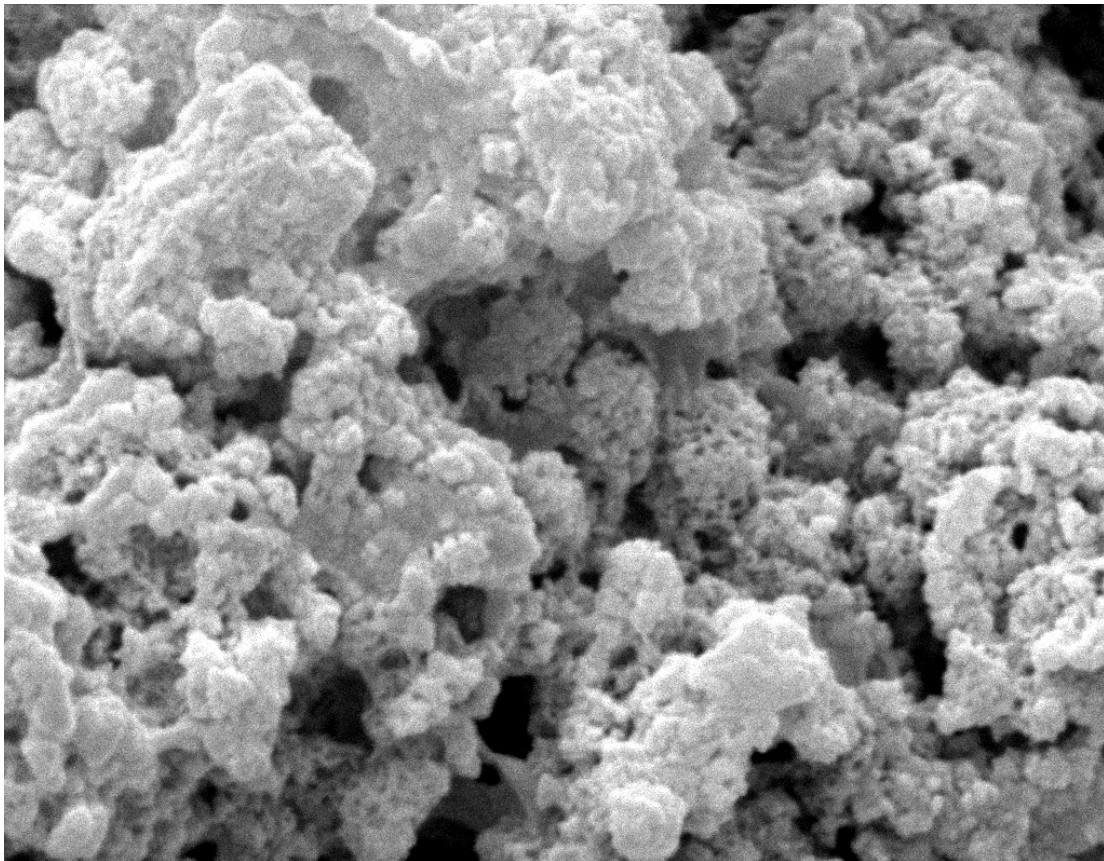


Bild 4.3.2 U: wie S, © LBEG Hannover

Breite: 12  $\mu\text{m}$

## Einarbeitung von Entmanganungsfiltern

Zunächst sei das Wasserwerk Fuhrberg kurz skizziert: Das Werk wurde 1959 in Betrieb genommen und 1964 erweitert. Das Rohwasser ist durch hohe Konzentrationen von Eisen, Mangan und Ammonium gekennzeichnet. Die Eisenkonzentration ist mit einem typischen Wert um 15 mg/l so hoch, dass den Filtern eine Flockungsanlage, bestehend aus vier "Accelatoren", vorgeschaltet ist. Wenn das Wasser auf die offenen Kiesfilter gelangt, ist daher das Eisen praktisch vollständig oxidiert und auch sehr weitgehend eliminiert. In den Filtern finden daher (neben einer rein mechanischen Elimination restlicher Eisenoxidhydratflocken) nur noch eine Nitrifikation des Ammoniums und eine Entmanganung statt.

Im Jahre 1985 mussten die Düsenböden der Halle 2 erneuert werden. Drei der fünf Filter dieser Halle wurden mit neuem Filterkies beschickt, bei den beiden anderen Filtern wurde eingearbeiteter Kies weiterverwendet, indem er von einem defekten in ein bereits saniertes Filter überspült wurde. Das folgende Bild zeigt den Verlauf der Einarbeitung der Filter 5, 8 und 9 an Hand der normierten Konzentrationen von Ammonium und Mangan im Filterablauf. Man erkennt, dass die Elimination des Mangans an die des Ammoniums gekoppelt ist. Das Bild enthält auch Informationen darüber, wie die Filter angeimpft wurden und welche Farbaufnahmen wann entstanden sind.

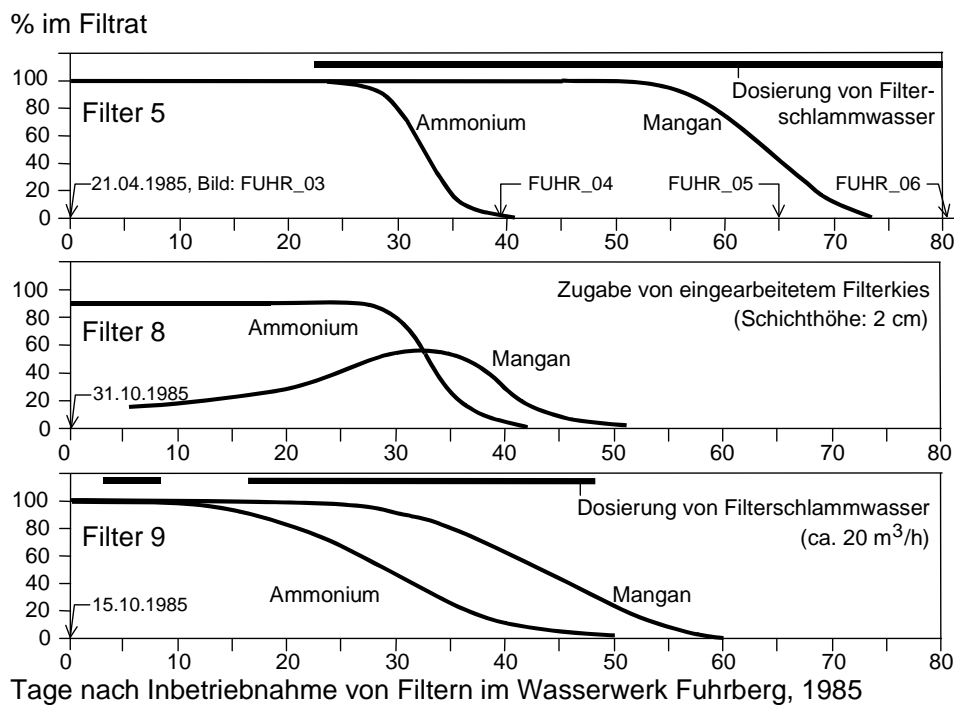


Bild 4.3.2 V: Verlauf der Einarbeitung von Entmanganungsfiltern im Wasserwerk Fuhrberg der Stadtwerke Hannover AG.

Die zur fotografischen Dokumentation aus Filter 5 entnommenen Kiesproben wurden außerdem auf Mangan, Eisen und Nickel untersucht. Herrn K.-H. Weber, Labor Analytik Berkhöpen, sei an dieser Stelle ausdrücklich gedankt. Die Belegung des Filterkorns mit Mangan und Nickel steigt mit wachsendem Biofilm an. Für die ersten zehn Monate der Einarbeitung des Filters 5 (April 1985 bis Februar 1986) ist dieser Anstieg in Bild 4.3.2 W dargestellt.

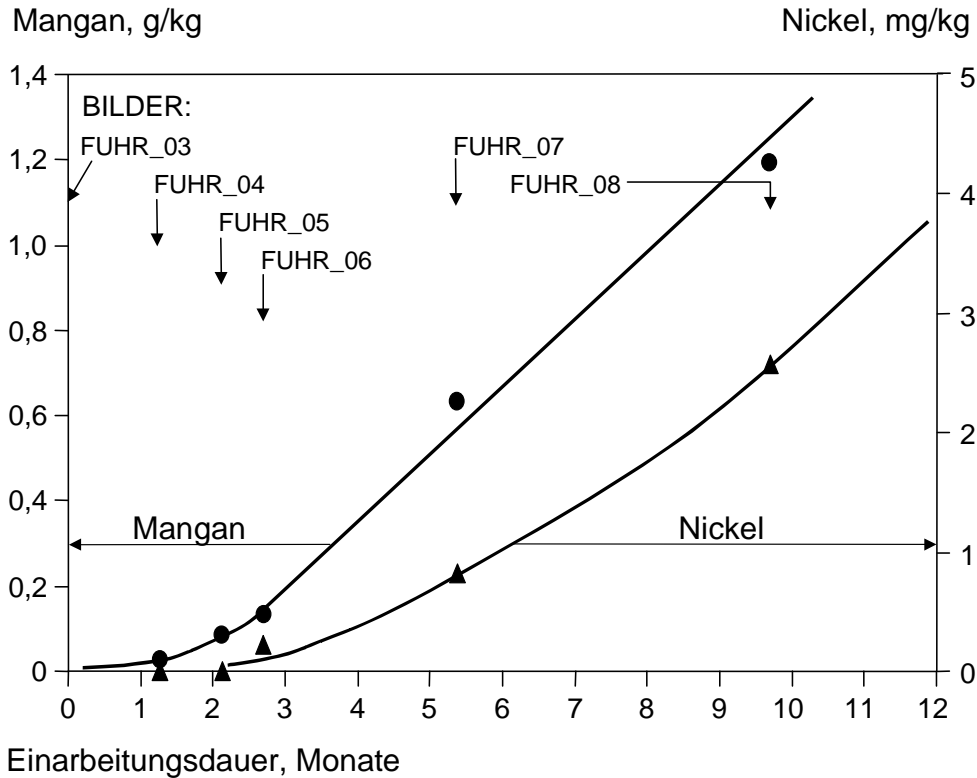


Bild 4.3.2 W: Zunahme des Mangan- und Nickelgehaltes des Filterkorns während der Einarbeitung von Filter 5. Die Zeitpunkte der Entnahme von Kiesproben sind wie in Bild 4.3.2 V gekennzeichnet.

### Eigenschaften des Biofilms

Zum Verständnis der Bilder gehört es, dass man sich mit der Beschaffenheit von Biofilmen vertraut macht (FLEMMING und WINGENDER, 2001 und 2002). Eine wichtige Komponente von Biofilmen sind die extrazellulären polymeren Substanzen ("EPS"), die sehr viel Wasser enthalten und dem Biofilm eine gummiartige Konsistenz verleihen. Dadurch wird er gegen die beim Rückspülen auftretenden Kräfte widerstandsfähig. Typisch für Biofilme ist, dass sie mengenmäßig überwiegend aus EPS bestehen und daher sehr viel Wasser enthalten. Beim Trocknen schrumpfen sie, und zwar im Extremfall so stark, dass sie verschwinden, ohne auffällige Spuren zu hinterlassen. In dieser Hinsicht verhält sich der Biofilm auf dem 16 Jahre alten Fuhrberger Filterkorn auffallend untypisch: Es bilden sich zwar Schrumpfungsrisse, aber das ursprüngliche Volumen des Biofilms ändert sich nur geringfügig. Verantwortlich für dieses Verhalten ist wahrscheinlich die Einlagerung von Mangan(IV)-oxid in die organische Matrix. Offenbar wirkt das Mangan(IV)-oxid als Gerüstsubstanz, die dem Biofilm Halt gibt.

Obwohl die Enteisenung praktisch vollständig in den Accelatoren erfolgt, können Reste von Eisen auf die Filter und in den Biofilm gelangen. Mangan(IV)-oxid neigt außerdem dazu, andere Metalle in die eigene Matrix einzubinden. Im Fuhrberger Feld kommen vor allem Nickel, Cobalt und Zink in Frage, die hier stellenweise in hohen Konzentrationen festgestellt worden sind. Die chemische Untersuchung des Filterkorns erstreckte sich daher auf Mangan, Eisen und Nickel. Das Nickel wurde

stellvertretend für alle Spurenmetalle untersucht, die unlösliche Sulfide, aber unter natürlichen Randbedingungen keine unlöslichen Oxide bilden.

Tabelle: Eigenschaften des 16 Jahre alten Filtermaterials aus Filter 5 des Wasserwerks Fuhrberg vom 01.03.2002. Die chemischen Analysen wurden vom Labor Analytik Berkhöpen durchgeführt.

	Material lufttrocken	Material trocken	Material frisch	Biofilm frisch
1. Quarzanteil, %	33,9	37,5	21,1	0
2. Wasser, %	9,6	0	43,8	55,5
3. Schüttdichte, g/ml	0,65	-	-	-
4. Dichte, g/ml	1,08	-	-	-
5. Mittlerer Durchmesser, mm	1,6	-	-	-
6. Raumausfüllung, %	60	-	-	-
7. Mangan, %	23,2	25,64	14,4	18,2
8. Mangan, berechn. als MnO <sub>2</sub> , %	36,7	40,6	22,8	28,9
9. Eisen, %	1,10	1,22	0,686	0,87
10. Eisen, berechn. als FeOOH, %	1,75	1,94	1,09	1,38
11. Nickel, %	0,114	0,126	0,071	0,09
12. Differenz (Biomasse), %	17,9	19,8	11,1	14,2

Auffällig ist die niedrige Schüttdichte des lufttrockenen Materials. Wenn es zutrifft, dass das Mangan(IV)-oxid den Biofilm als Gerüstsubstanz stabilisiert und die Biomasse innerhalb des Films hauptsächlich aus Wasser besteht, muss der getrocknete Biofilm volumenmäßig hauptsächlich aus Luft bestehen. Tatsächlich hat das frische Material einen Wassergehalt von 43,8 %. Wenn man den Quarzanteil des Filterkorns rechnerisch eliminiert, resultiert ein Wassergehalt des Biofilms von 55,5 %. Demgemäß muss das Wasser beim Trocknen ein Porenvolumen von mehr als 50 % des Biofilmvolumens hinterlassen.

Um diese Feststellungen nachzuprüfen, wurden am Niedersächsischen Landesamt für Bodenforschung, Hannover, rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM-Aufnahmen) angefertigt. Herrn Dr. Heinrich Rösch sei für die Vermittlung und Herrn Detlef Klosa für die Durchführung dieser Untersuchungen gedankt. Die Aufnahmen bestätigen die poröse Struktur des getrockneten Materials. An zahlreichen Stellen erkennt man längliche Strukturen, die auf Mikroorganismen hinweisen.

### **Verteilung des Mangans zwischen Biofilm und Rückspülschlamm**

In diesem Abschnitt wird die Frage untersucht, welcher Anteil des auf die Filter gelangenden Mangans in den Biofilm auf dem Filterkorn eingebaut wird bzw. welcher Anteil beim Rückspülen der Filter als Schlamm abgeführt wird. Auch diese Frage wird anhand des 16 Jahre alten Filterkieses diskutiert. Es muss an dieser Stelle betont werden, dass an die Genauigkeit der folgenden Abschätzungen keine hohen Ansprüche gestellt werden können. Außerdem können die Ergebnisse dieser Abschätzungen auf die Verhältnisse in anderen Wasserwerken nur mit Vorbehalten übertragen werden, da die Wasserbeschaffenheit und die Betriebsbedingungen in den wenigsten Fällen hinreichend gut vergleichbar sein dürften. Trotzdem kann die folgende

Abschätzung eine Vorstellung davon vermitteln, welchen Einfluss Biofilme auf die Massenbilanz von Aufbereitungsprozessen haben können. Folgende Daten wurden verwendet:

- **Wasserförderung:** Als Fördervolumen des Wasserwerks Fuhrberg werden 17 Mio. m<sup>3</sup> pro Jahr zu Grunde gelegt. Für den gesamten Zeitraum von 16 Jahren ergibt sich ein Volumen von  $2,72 \times 10^8$  m<sup>3</sup>.
- **Mangangehalt im Rohwasser:** 1,1 g/m<sup>3</sup>. Daraus resultiert für den gesamten betrachteten Zeitraum eine Mangananlieferung von  $2,99 \times 10^8$  g oder 299 t, von denen ca. 200 t die Accelatoren passieren und auf die Filter gelangen.
- **Filterkiesvolumen:** Die Filterfläche aller Filter im Wasserwerk Fuhrberg beträgt 864 m<sup>2</sup>. Bei einer für die Entmanganung nutzbaren Höhe des Filterbettes von im Mittel ca. 1,3 m resultiert ein Gesamtvolumen des wirksamen Filterkieses von 1.123 m<sup>3</sup>.
- **Filterkiesmasse:** Ausgehend von einer Schüttdichte von 0,65 t/m<sup>3</sup> und einem Volumen von 1.123 m<sup>3</sup> kann die Gesamtmasse des Filterkieses auf ca. 730 t (lufttrockenes Material) geschätzt werden.
- **Manganinventar der Filter:** Nach der Tabelle enthält der lufttrockene Filterkies 23,2 % Mangan. Die Gesamtmasse des Kieses von 730 t beinhaltet daher ein Manganinventar von 169,4 t.

**Manganeinbau in die Biomasse:** Von den 200 t des insgesamt an die Filter gelieferten Mangans werden  $100 \times 169,4 / 200 = 85$  % in den Biofilm eingebaut, 15 % gehen als Schlamm beim Rückspülen und als "Überschuss-Korn" beim "Abschälen" der Filter als Folge des Kornwachstums verloren.

**Nickeleinbau in die Biomasse:** Nach der Tabelle enthält der lufttrockene Filterkies 0,114 % Nickel. Die Gesamtmasse des Kieses von 730 t beinhaltet daher ein Nickelinventar von 0,832 t. Wenn die Nickelelimination ausschließlich auf biologischem Wege in den Filtern abläuft, kann das gesamte Nickelinventar von 0,832 t auf das gesamte Rohwasservolumen von  $272 \times 10^6$  m<sup>3</sup> bezogen werden. Dabei resultiert eine Nickelkonzentration von 3 µg/l. Tatsächlich gemessen wurden im Rohwasser im Mittel 6,4 µg/l. Die Differenz von 3,4 µg/l kann auf die folgenden Ursachen zurückzuführen sein: Nickelverlust im Accelatorschlamm, Nickelverlust im Rückspülschlamm und im abgeschälten Überschuss-Korn sowie Nickelverlust durch Restkonzentrationen im Reinwasser unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (5 µg/l).

### **Kornwachstum und Rückspülverhalten**

Obwohl – wie die bisherigen Ausführungen gezeigt haben – das vom Biofilm verursachte Kornwachstum beträchtlich sein kann, ist über das Kornwachstum selbst und über die dadurch eventuell verursachten Einflüsse auf das Rückspülverhalten der Filter bisher so gut wie nichts berichtet worden. Offenbar löst das Kornwachstum nur selten ernsthafte Störungen des Rückspülverhaltens aus. Das schon aus den vorangegangenen Abschnitten bekannte 16 Jahre alte Filterkorn aus dem Wasserwerk Fuhrberg bot eine gute Möglichkeit, diesen Sachverhalt zu prüfen.

Stellvertretend für das Verhalten des Filterkorns beim Rückspülen wurde die Sinkgeschwindigkeit einzelner Körner in Wasser gemessen. Für das 16 Jahre alte Korn ergab sich als Mittelwert aus 100 Einzelmessungen eine Sinkgeschwindigkeit von  $368 \text{ m/h} \pm 9 \%$ . Unter gleichen Versuchsbedingungen ergab sich für das blanke Korn eine Sinkgeschwindigkeit von  $385 \text{ m/h} \pm 7 \%$  (um vergleichbare Ausgangsbedingungen zu gewährleisten, wurde das blanke Korn dadurch erzeugt, dass eine Probe des alten Korns mit Schwefelsäure gereinigt wurde). Die beiden Sinkgeschwindigkeiten liegen innerhalb der angegebenen Fehlerbereiche und können daher als identisch bezeichnet werden. Um dieses Verhalten des Filterkorns zu verstehen, wurden folgende Fragen formuliert:

- Wie muss die Dichte des Korns abnehmen, wenn mit wachsendem Radius die Sinkgeschwindigkeit konstant bleiben soll?
- Wie nimmt die Dichte des Korns ab, wenn der Radius durch einen Biofilm vergrößert wird?

Für die folgende Modellbetrachtung wurde als Dichte des Wassers und des Biofilms jeweils der Wert  $1 \text{ g/cm}^3$  eingesetzt. Für die erste der beiden Fragen ist vom Stokesschen Gesetz ausgegangen worden:

$$v = \frac{2}{9} R^2 \frac{(d - d_{fl})}{\eta} g \quad (1)$$

$v$	Sinkgeschwindigkeit
$R$	Radius
$d$	Dichte des Korns
$d_{fl}$	Dichte des flüssigen Mediums
$\eta$	Zähigkeit des flüssigen Mediums
$g$	Erdbeschleunigung

Für zwei Körner mit unterschiedlicher Dichte und verschiedenem Radius, aber gleicher Sinkgeschwindigkeit, kann (mit  $d_{fl} = 1$ ) geschrieben werden:

$$R_1^2 (d_1 - 1) = R_2^2 (d_2 - 1) \quad (2)$$

$R_1$  (0,5 mm) und  $d_1$  ( $2,65 \text{ g/cm}^3$ ) gelten für das reine Quarzkorn und können daher konstant gehalten werden. Für das wachsende Korn kann dann vereinfachend geschrieben werden:

$$R^2 = k / (d - 1) \quad (3)$$

Die zweite Frage befasst sich mit dem Wachstum des Biofilms. Hierfür kann geschrieben werden:

$$d_{gesamt} = (V_1 d_1 + V_2 d_2) / V_{gesamt} \quad (4)$$

Dieser Ausdruck wird gebildet aus den Dichten  $d$  und den Volumina  $V$ . Das Produkt  $Vd$  hat die Dimension einer Masse. Die Dichte des gesamten gewachsenen Korns ( $d_{gesamt}$ ) berechnet sich aus einem Quotienten, der gebildet wird aus der Summe der Massen des Quarzkerns ( $V_1 d_1$  mit  $d_1 = 2,65 \text{ g/cm}^3$ ) und des Biofilms ( $V_2 d_2$  mit  $d_2 =$



$1 \text{ g/cm}^3$ ) einerseits und dem Volumen des gewachsenen Kornes ( $V_{\text{gesamt}}$ ) andererseits. Das Ergebnis dieser Abschätzungen ist in Bild 4.3.2 X grafisch dargestellt.

In beiden Modellbetrachtungen sind dem Korn die folgenden Grenzen gesetzt: Radius  $\geq 0,5 \text{ mm}$ , Dichte:  $\leq 2,65$  (Quarz) und  $\geq 1,0 \text{ g/cm}^3$  (Biofilm). Diese Grenzen sind in Bild 4.3.2 X strichpunktiert eingezeichnet. Der für zunehmende Radien abgeschätzte Verlauf der Dichte ist in beiden Modellbetrachtungen ähnlich. Dies kann als Ursache dafür gewertet werden, dass sich das Kornwachstum im praktischen Betrieb eines Filters tatsächlich nicht nachteilig auf das Rückspülverhalten auswirkt. Dabei darf nicht vergessen werden, dass auch abiotische Vorgänge zu einem Kornwachstum führen können. Ein Beispiel dafür ist der Filterkies nach einer Schnell-entkarbonisierungsanlage mit Abscheidung von Kalk aus einem calcitübersättigten Wasser oder die abiotische Abscheidung von Eisen(III)-oxidhydrat. Wenn abiotische Vorgänge am Kornwachstum beteiligt sind, kann die entstehende Schicht eine höhere Dichte erreichen. In solchen Fällen gelten die hier vorgestellten Überlegungen nicht oder nur mit Einschränkungen.

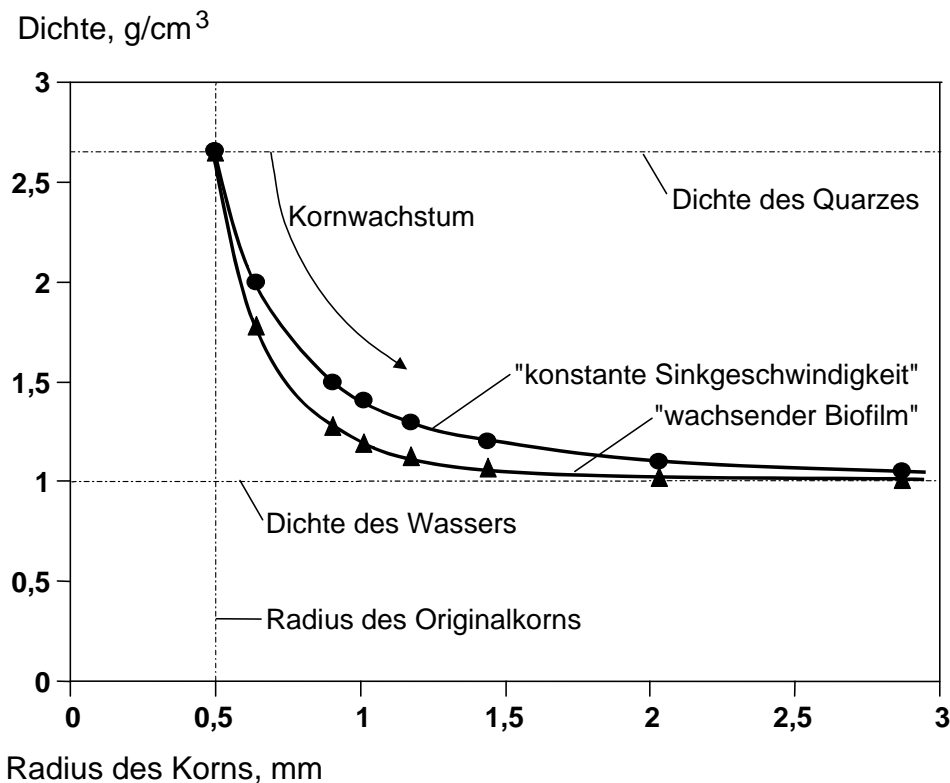


Bild 4.3.2 X: Radiusänderung von Filterkorn unter Einhaltung konstanter Sinkgeschwindigkeit einerseits und nach den Gesetzmäßigkeiten des Kornwachstums (Biofilmdichte:  $1 \text{ g/cm}^3$ ) andererseits