



Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landwirtschaft und Umwelt

Entwicklung eines Tiefenfiltrations-Verfahrens zur Entmanganung von Trinkwasser mithilfe katalytisch aktiver Glaskugelkollektoren

Peter Rose

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landwirtschaft und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Heiko Briesen

Prüfer:

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. Thomas F. Hofmann
2. Apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Brigitte Helmreich

Die Dissertation wurde am 24.04.2019 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landwirtschaft und Umwelt am 22.10.2019 angenommen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Lebensmittelchemie und molekulare Sensorik, Arbeitsgruppe Wassertechnologie der Technischen Universität München (TUM) unter der Leitung von Prof. Dr. Thomas Hofmann erstellt.

Diese Arbeit baut auf einem Forschungs- und Entwicklungsprojekt auf, das Partner aus Forschung und Industrie in kooperativer Zusammenarbeit durchführten. Auf der Forschungsseite waren Partner der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf (HSWT), der Technischen Universität München (TUM) und des Helmholtz Zentrums München beteiligt. Von Industrieseite trugen maßgeblich die Sigmund Lindner GmbH sowie die Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH zum Gelingen dieser Arbeit bei.

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Thomas Hofmann für die Übernahme des Referates, er ermöglichte es mir diese Arbeit an der TUM zu verfassen. Ebenfalls danke ich Frau Prof. Dr. Helmreich für die Übernahme des Co-Referates. Mein ganz besonders herzlicher Dank gilt meinem Mentor Dr. Karl Glas von der Arbeitsgruppe Wassertechnologie der TUM. Ihm danke ich für die ausgezeichnete fachliche Betreuung sowie die Organisation des hervorragenden Netzwerkes fachlicher Ansprechpartner. Dieses Netzwerk trug maßgeblich zum gesamtheitlichen Gelingen dieser Arbeit bei. An dieser Stelle sei auch Prof. Dr. Dirk Rehmann von der HSWT gedankt, der mich hochschulseitig unterstützte und motivierte. Er gab mir im Rahmen meiner Tätigkeit an der HSWT den kreativen Freiraum diese Arbeit selbstständig durchzuführen und begleitete mich mit seiner verfahrenstechnischen Expertise.

Von Industrieseite sei Dr. Hans-Peter Hitzschke, Reinhard Klaus und Matthias Emmerich von der Sigmund Lindner GmbH gedankt. Dr. Hitzschke entwickelte in enger Absprache mit den Forschungspartnern von HSWT und TUM die katalytisch aktiven Glaskugelkollektoren. Reinhard Klaus und Matthias Emmerich zeigten Anwendungspotentiale von Glaskugeln in der Wasseraufbereitung auf und gaben wertvolle Hinweise zum praxisnahen Einsatz der katalytisch aktiven Glaskugelkollektoren im Tiefenfilter. Mein Dank gilt auch Tibur Kretschmann, Georg Friedrichowitz, Daniel Birle und Armin Eisenhofer von der Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH, die die Versuchsanlage – den Pilotfilter – konzeptionierten, konstruierten und die halbtechnischen Versuche fachlich begleiteten. Armin Eisenhofer und Daniel Birle gaben hilfreiche Anregungen zum Anlagen- und Verfahrensdesign der konzeptionierten großtechnischen Filter und schätzten die Rüstkosten der Filterkomponenten. Dr. Andreas Dülberg und Werner Nissing von der Aquadosil Wasseraufbereitung GmbH danke ich für die bedarfsgerechte Auslegung und Angebotserstellung des Flachbettbelüfters.

Von studentischer Seite gilt mein Dank Simon Hager, Alexander Fritsch, Heiner Sistig, Hao Xia, René Robert Hilpert und Sarah Brunschweiler, die im Rahmen von Forschungspraktika oder Abschlussarbeiten wertvolle Beiträge zum Gelingen dieser Arbeit leisteten. Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Heiner Sistig, der über das Verfassen seiner Abschlussarbeit hinaus die halbtechnischen Versuche von der ersten Stunde an unermüdlich und handwerklich professionell betreute; danke, Heiner!

Die mikrobiologischen Untersuchungen der eingearbeiteten Glaskugelkollektoren wurden vom Institut für Grundwasserökologie des Helmholtz Zentrums München durchgeführt. Mein besonderer Dank gilt hier Dr. Christian Griebler und Sigrid Kaschuba, die Rohwasser- und die Glaskugelkollektorproben auf mikrobiologische Parameter untersuchten und deren Auswertung maßgeblich unterstützen.

Ich danke meinem langjährigen treuen Freund Christian Laußmann sowie meiner Schwester Astrid Gehlen, die diese Arbeit jeweils mit akribischer Genauigkeit Korrektur lasen.

Mein größter Dank gebührt an dieser Stelle meiner Frau Katrin, die mir mit unerschöpflichem Gleichmut den Rücken freihält, unsere gemeinsame Tochter Helen betreute und mich stets aufs Neue motivierte. Nur so gelang es mir voranzuschreiten und meine Arbeit erfolgreich zum Ende zu führen.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese bei der promotionsführenden Einrichtung Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landwirtschaft und Umwelt der Technischen Universität München zur Promotionsprüfung vorgelegte Arbeit ohne sonstige Hilfe erstellt und bei der Abfassung ausschließlich die nach § 6 Abs. 6 und 7 Satz 2 der Promtionsordnung der Technischen Universität München angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Abstract

Deposits of manganese oxides within piping and storage systems affect the quality of drinking water and can cause technical problems in its pumping and utilization. Thus, effective and efficient removal of manganese from water is an important responsibility of municipal and industrial water treatment plants. In this treatise, a novel deep-bed filtration technique for removal of manganese from drinking water was developed and successfully tested under practical conditions. A stable and efficient removal of manganese from water could be attained.

The basis of this novel deep-bed filtration technology is the application of glass beads with an external layer of catalytically active manganese oxides. Within the first stage of development, the suitability of the newly developed catalytically active glass collector beads for application in water treatment systems was tested. The collector beads proved to be chemically resistant and showed satisfactory abrasion resistance during backwashing. The collector beads outperformed granular filter media with regard to hydraulic properties. By variation of filtration velocity and aeration, optimal operating conditions for the pilot filtration plant were determined. Mathematical correlations between the kinetics of manganese removal and the inlet pH and manganese feed concentration could be defined. Together with additional influencing variables from conventional quartz sand manganese filtration, these parameters were applied to develop two equations for dimensioning a physico-chemical deep-bed filtration for manganese removal with glass beads. Within the last stage of process development, process behavior during filtration and backwash was investigated under practical conditions. With an additional wet-chemical activation step, colonization of the filter bed with manganese oxidizing bacteria was complete after an induction period of 10 days. Highly efficient process conditions could be achieved by increasing the filtration velocity stepwise up to 28.3 m/h. Complete removal of manganese was observed at 0.75 m bed-depth. Calcite, silicate as well as iron and manganese oxides precipitated onto the bead surface and caused grain growth. However, periodic aeration and backwashing preserved the sphericity of the glass beads through partial removal of the accumulated mass. Caking and particle adhesion were not observed within the filter bed and the pressure drop did not exceed 0.5 bar at maximum filtration velocity. An accelerated precipitation of manganese within the filter bed relative to existing granular material was shown. This can be explained by the sphericity of the glass beads, which facilitates accelerated mass transport of manganese ions in the interface between the fluid and the catalytically active and microbiologically populated surface within the upper quarter of the filter bed.

Based on experimental results, a large-scale manganese removal filter with catalytically active glass collector beads was designed and compared to a concurrently designed conventional quartz sand filter. The quartz sand filter was designed according to operational standards with a filtration velocity of 10.0 m/h. For the novel deep-bed filtration, a filtration velocity of 19.8 m/h (28.3 m/h with a safety margin of 0.7) was applied. Application of the beads results in reduced investment costs through minimization of the size of the filtration unit and the associated peripheries, including the fresh water basin, pipe work for backwashing, and the feed and backwash pumps. Lower power requirements of the pumps result in energy savings, decreased quantities of backwash water reduce disposal costs. On the other hand, the initial investment in filtration and supporting media was higher. The feed water was aerated by flatbed aeration, which also attracts higher investment and operating costs. Comparison of both filtration plants promises a cost saving of 5.5 % per cubic metre water with application of the glass collector beads. Thus, the newly developed deep-bed filtration is an economical alternative to conventional manganese filtration from drinking water. Promising strategies for further process optimization could be demonstrated.

Kurzfassung

Oxidische Mangan-Ablagerungen in Rohrleitungen, Armaturen und Behältern können die Qualität von Trinkwasser beeinträchtigen und technische Probleme bei Wasserförderung und -nutzung verursachen. Die wirksame und effiziente Entfernung von Mangan aus Wässern ist daher eine wichtige Aufgabe kommunaler und industrieller Wasseraufbereitungsanlagen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuartiges Tiefenfiltrations-Verfahren zur Entmanganung von Trinkwasser entwickelt, das erfolgreich im Praxisbetrieb erprobt wurde. Im Zentrum der mehrstufigen Verfahrensentwicklung stand der Einsatz katalytisch aktiver, mangandioxidbeschichteter Glaskugelkollektoren im Tiefenfilter.

In der ersten Entwicklungsstufe wurde die grundsätzliche Prozesseignung untersucht, im Rahmen derer die Glaskugelkollektoren eine hohe chemische Beständigkeit, eine nahezu zufriedenstellende Abriebfestigkeit sowie exzellente hydraulische Eigenschaften zeigten, die insbesondere im direkten Vergleich mit granularen Filtermedien zur Geltung kamen. Die optimalen Ausgangsbedingungen zum Betrieb des Tiefenfiltrations-Verfahrens wurden über eine Variation von Filtergeschwindigkeit und Luftvolumenstrom ermittelt. Mathematische Zusammenhänge zwischen der Kinetik der Entmanganung und dem pH-Wert sowie der Mangan(II)-Zulaufkonzentration konnten definiert und in Verbindung mit weiteren bekannten Einflussgrößen aus der konventionellen Entmanganungspraxis erfolgreich zur Entwicklung zweier verfahrensspezifischer Bemessungsgleichungen verwendet werden. In der letzten Stufe der praktischen Entwicklung wurde das Prozessverhalten während des Filter- und Rückspülbetriebs unter Praxisbedingungen betrachtet. Nach zusätzlicher anfänglicher nasschemischer Aktivierung der Glaskugelkollektoren war das Tiefenfilterbett nach 10 Tagen Versuchsdauer mikrobiologisch eingearbeitet. Durch schrittweise Erhöhung der Filtergeschwindigkeit bis auf 28,3 m/h konnten sehr effiziente Betriebsbedingungen erreicht werden. Die Manganentfernung war bereits in 0,75 m Betttiefe vollständig abgeschlossen. Calcit, Eisen- und Mangan-oxide sowie Silikate lagerten sich auf der Materialoberfläche ab und verursachten gleichmäßiges, geringfügiges Kornwachstum. Infolge periodischen Lufteintrags und regelmäßiger Rückspülungen konnten die Glaskugelkollektoren dennoch ihre charakteristische Kugelform durch anteiligen Austrag akkumulierter Ausfällungen bewahren. Verbackungen und Verklebungen im Kugelkollektorbett wurden nicht beobachtet, der Grenzfilterwiderstand von 0,5 bar wurde auch bei maximaler Filtergeschwindigkeit nicht überschritten. Die rapide Manganabscheidung wird durch die Formeigenschaften der Kugelkollektoren begründet, welche den diffusiven Stofftransport an die mikrobiologisch besiedelten und katalytisch aktiven Kugeloberflächen im oberen Bettviertel begünstigen.

Auf Grundlage der Versuchsergebnisse wurde ein Anlagen- und Verfahrensdesign für eine großtechnische Mangan(II)-Filtration über katalytisch aktive Glaskugelkollektoren entwickelt und einer ebenfalls konzipierten konventionellen Mangan(II)-Filtration mit Quarzsand-Filterbett gegenübergestellt. Der Quarzsand-Filter wurde nach betrieblichem Standard mit einer Filtergeschwindigkeit von 10,0 m/h, das entwickelte Tiefenfiltrations-Verfahren mit 19,8 m/h (28,3 m/h mit Sicherheitszuschlag von 0,7) bemessen. Durch Einsatz der Kugelkollektoren ergeben sich Einsparungen bei den Rüstkosten aufgrund einer kleineren Dimensionierung des Tiefenfilters, des Frischwasserbehälters, der Rückspülverrohrung sowie hinsichtlich Zulauf- und Rückspül-Pumpe. Der Energiebedarf der Pumpen fällt geringer aus, geringe Rückspülvolumina reduzieren die Abwasserkosten. Andererseits entstehen höhere Kosten für Filter- und Stützmaterial sowie für Anschaffung und Betrieb eines Flachbettbelüfters. In der vergleichenden wirtschaftlichen Betrachtung verspricht die Anwendung katalytisch aktiver Glaskugelkollektoren Kosteneinsparungen von 5,5 % pro Kubikmeter Wasser. Damit ist das entwickelte Tiefenfiltrations-Verfahren eine wirtschaftliche Alternative zur herkömmlichen Mangan(II)-Filtration von Trinkwasser. Vielversprechende Ansätze zur weitergehenden Verfahrensoptimierung konnten aufgezeigt werden.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	1
Eidesstattliche Erklärung	2
Abstract	3
Kurzfassung	4
Inhaltsverzeichnis	5
Formelzeichen und Abkürzungen	8
1 Einleitung	17
2 Problemstellung	19
3 Zielsetzung	20
4 Lösungsweg	21
5 Stand der Wissenschaft und der Technik	24
5.1 Grundlagen der Entmanganung	24
5.1.1 Physikalisch-chemische Entmanganung	25
5.1.2 Mikrobiologisch gestützte Entmanganung	26
5.2 Verfahren und Materialien der Entmanganung	27
5.2.1 Aufbereitungsverfahren	27
5.2.2 Aufbereitung mithilfe katalytisch aktiver Filtermaterialien	29
5.3 Glaskugeln in der Wasseraufbereitung	30
5.4 Beurteilungsgrundlagen	31
5.4.1 Filtermaterialien	31
5.4.2 Filtration und Rückspülung	32
5.5 Mangan(II)-Oxidation in der Mangan(II)-Filtration	33
5.5.1 Kinetik	33
5.5.2 Physikalische und chemische Einflussfaktoren	36
6 Materialien & Methoden	44
6.1 Materialien	44
6.1.1 Katalytisch aktive Kugelkollektoren	44
6.1.2 Vergleichsmaterialien	46
6.1.3 Stützsicht	46
6.1.4 Versuchswässer	46
6.2 Versuchsanlage - Pilotfilter	48
6.3 Versuchsdurchführungen	50
6.3.1 Prozesseignung Filtermaterialien	50
6.3.2 Prozessauslegung Mangan(II)-Filtration	54
6.3.3 Prozessverhalten Mangan(II)-Filtration	56
6.4 Probenahme	59
6.4.1 Filtermaterial	59
6.4.1 Wasser	59
6.5 Auswertungen	59
6.5.1 Ermittlung der Fracht	59

6.5.2 Fehlerberechnung	60
6.6 Modellierung Stabilitätsfeld-Diagramme Eisen, Mangan	61
6.7 Analytik.....	62
6.7.1 Photometrische Messung der Mangan- und Eisenkonzentration	62
6.7.2 Inductively Coupled Plasma Spectrometry	62
6.8 Fehlerabschätzung.....	63
7 Ergebnisse.....	64
7.1 Prozesseignung Filtermaterialien	64
7.1.1 Abriebfestigkeit	64
7.1.2 Chemische Beständigkeit	68
7.1.3 Hydraulische Kennwerte	69
7.2 Prozessauslegung Mangan(II)-Filtration	71
7.2.1 Variation Versuchsparameter	71
7.2.2 Entwicklung und Validierung Bemessungsgleichung.....	77
7.2.3 Definition der Prozessbedingungen	82
7.3 Prozessverhalten Mangan(II)-Filtration	83
7.3.1 Charakterisierung Mangan-, Eisen- und Calcium-Ausfällungen	83
7.3.2 Anlagenbetrieb.....	87
7.3.3 Filterspülung	92
7.3.4 Mikrobiologie	99
8 Interpretation und Diskussion der Ergebnisse.....	101
8.1 Prozesseignung Filtermaterialien	101
8.1.1 Abriebfestigkeit	101
8.1.2 Chemische Beständigkeit	102
8.1.3 Hydraulische Kennwerte	103
8.2 Prozessauslegung Mangan(II)-Filtration	105
8.2.1 Variation Versuchsparameter	105
8.2.2 Bewertung und Vergleich Bemessungsgleichung.....	106
8.3 Prozessverhalten Mangan(II)-Filtration	114
8.3.1 Charakterisierung Mangan-, Eisen- und Calciumausfällungen	114
8.3.2 Anlagenbetrieb.....	116
8.3.3 Filterspülung	122
8.3.4 Mikrobiologie	124
8.4 Anlagen- und Verfahrensdesign	126
8.4.1 Filtration	127
8.4.2 Rückspülung	129
8.4.3 Belüftung.....	131
8.4.4 Anlagenschemata	132
8.5 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	135
8.5.1 Investitionskosten	135
8.5.2 Aufbereitungskosten	138
9 Zusammenfassung	143
10 Ausblick	146

Anhang	149
A Wasserqualitäten am Versuchsstandort.....	149
B Anlagenaufbau, Gerät- und Messtechnik.....	150
C Fehlerbetrachtung	154
D Ergänzende physikalische Kenngrößen Filtermaterialien	156
E Bemessungsgleichungen der Entmanganungsfiltration	159
F Mikrobiologie.....	163
G Leistungsbedarf Pumpen	164
H Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	170
Tabellenverzeichnis.....	184
Abbildungsverzeichnis	186
Literaturverzeichnis.....	188

Formelzeichen und Abkürzungen

Lateinische Zeichen

Zeichen	Einheit	Beschreibung
A	m ²	Filterfläche
A	-	Präexponentieller Faktor der Arrhenius-Gleichung
a	-	Untere Intervallgrenze
a _A	-	Empirische Konstante Abrieb
A _F	-	Arbeitskraftbedarf Filter (inklusive Zulauf-Pumpe)
A _{FWB}	-	Arbeitskraftbedarf Frischwasser-Behälter (inklusive Rückspül-Pumpe)
A _k	-	Riemann-Summe im Teilintervall k
A _L	-	Aktivitätsfaktor nach Lamm 1974, Bohm 1992, Wingrich 2002
A _ϑ	-	Korrekturfaktor Temperatur ϑ
\bar{A}_n	-	Arithmetischer Mittelwert Riemann-Obersumme und -Untersumme
AE	¹⁾	Absoluter Fehler (Absolute Error)
B	-	Bedeckungsgrad Filtermaterial mit Manganoxiden
b	-	Obere Intervallgrenze
b _A	-	Empirische Konstante Abrieb
C	US-\$; €	Kosten
c	µg/l; mg/l; g/m ³ ; mol/l; mol/m ³	Konzentration
d ₃₂	m	Sauterdurchmesser Filtermaterial
d _{FM,ber}	m	Innendurchmesser Filtermantel berechnet
d _{FM}	m	Innendurchmesser Filtermantel
d _{K,i}	mm	Arithmetisches Mittel aus der oberen und unteren Prüfsiebweite einer Kornfraktion i
d _{Ri}	m	Innendurchmesser Rohrleitung
d _m	µm; mm cm; m	Mittlerer Korndurchmesser als arithmetischer Mittelwert aus einer Siebung
d _s	µm	Schichtdicke Kugelkollektor
d _w	mm	Wirksamer Korndurchmesser
d _{w*}	mm	Vereinfachter wirksamer Korndurchmesser nach Kittner et al. 1989
d _x	mm	Korndurchmesser für x Vol.-% des Siebdurchgangs
e	%	Relative Betausdehnung
E ⁺	-	Evenness
E _A	J/mol	Aktivierungsenergie
e _r	-	Residuum
E _h	mV	Redoxpotential
EBCT	min	Leerbettverweilzeit (Empty Bed Contact Time)
EBCT _{min}	min	Minimale Leerbettverweilzeit (Empty Bed Contact Time)
f	min ⁻¹	Frequenz
f _{FWB}	-	Berechnungsfaktor Arbeitskräftebedarf Frischwasser-Behälter (inklusive Rückspül-Pumpe)

Zeichen	Einheit	Beschreibung
F_A	N	Auftriebskraft
F_G	N	Gewichtskraft
F_P	N	Widerstandskraft
g	N/kg	Fallbeschleunigung
GH	mol/m ³	Gesamthärte
H'	-	Shannon-Index
h_0	m	Filterbetthöhe zum Zeitpunkt 0
H_F	mWS	Dynamisches Druckgefälle des Filters über die Filterbetthöhe
h_{FM}	m	Höhe Filtermantel
h_{FS}	m	Höhe Filterschicht
h_i	m	Filterbetthöhe zum Zeitpunkt i
h_N	%	Relative Häufigkeit
h_{SS}	m	Höhe Stüttschicht
I_i	-	Preisindex im Bezugsjahr i
k	-	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_B	2)	Geschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration nach Bohm
k_{Fe}	-	Reibungskonstante aufgrund plötzlicher Verjüngung
k_G	2)	Geschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration nach Graveland
k_{ges}	h ⁻¹	Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration
$k_{ges,i}$	h ⁻¹	Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration der Einzelversuche i
k_{gesx}	1)	Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration (mit x = 1 – 7) ohne Einfluss definierter Einflussgrößen
$k_{ges,L}$	2)	Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration nach Lamm
k_i	2)	Geschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration der Einzelversuche i ohne Einfluss von Wassertemperatur, Filtergeschwindigkeit, wirksamem Korndurchmesser, Bedeckungsgrad, pH-Wert, Hydrogencarbonatkonzentration, Gesamthärte und Mangan(II)-Zulaufkonzentration
k_L	2)	Geschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration nach Lamm
k'_L	2)	Vorfaktor aller nach Lamm untersuchten physikalisch-chemischen Einflussfaktoren
k_{Mn}	m ⁻¹	empirische Konstante Verlauf Mangan(II)-Konzentration im Filterbett
k_{neu}	2)	Verfahrensspezifische Geschwindigkeitskonstante (neu) der Entmanganungsfiltration im MnO _x -78-Kugelkollektorbett
Kat	g/m ³	Kationenkonzentration
KH	g/m ³ CaO	Karbonathärte
l	m; cm	Betttiefe Filterbett
l_e	m	Äquivalenz-Rohrleitungslänge
l_{RI}	m	Rohrleitungslänge
m	µg, g; kg	Masse
$m_{A,ges}$	g; %	Masse Abrieb gesamt
$m_{A,RS}$	g; %	Masse Abrieb Rückspülung
m_{CaCO_3}	g	Masse Calciumcarbonat
m_{FM}	g	Masse Filtermaterial
m_{FS}	kg	Masse Filterschicht

Zeichen	Einheit	Beschreibung
m_{ges}	g; kg	Gesamtmasse
M_k	-	Maximum einer Funktion im k-ten Intervall
m_k	-	Minimum einer Funktion im k-ten Intervall
m_K	kg	Masse Korn
m_p	kg	Masse Probe
m_{PT}	kg	Masse Pyknometer
m_{SS}	kg	Masse Stützschiicht
m_s	μg	Schichtmasse Kugelkollektor
m_{MZ}	kg	Masse Messzylinder
MAE	¹⁾	Mittlerer absoluter Fehler (Mean Absolute Error)
MPE	%	Mittlerer relativer Fehler (Mean Percentage Error)
NKH	g/m^3	Nichtkarbonathärte
n	-	Anzahl
n	-	Empirischer Exponent der Mangan(II)-Zulaufkonzentration
n	-	Filterbettporosität
n_F	a	Nutzungsdauer Filter (Filteranlage)
n_{feucht}	-	Filterbettporosität feucht
n_{KuKo}	-	Anzahl der MnOx-78-Kugelkollektoren
n_i	-	Anzahl der Individuen innerhalb einer bakteriologischen Spezies i
n_{trocken}	-	Filterbettporosität trocken
P	kW	Leistung Pumpe
p	mbar; bar; Pa	absoluter Druck
p_0	Pa	absoluter Druck Filtereintritt
p_i	Pa	absoluter Druck Filteraustritt
p_i	-	Anteil einer bakteriologischen Spezies i an der Gesamtzahl aller bakteriologischen Spezies R
PE	%	Relativer Fehler (Percentage Error)
pH	-	pH-Wert
pH _C	-	pH-Wert der Calcium-Carbonatsättigung
pH _{C,0}	-	pH-Wert der Calcium-Carbonatsättigung ohne Mangan(II)-Dosierung
pH _{C,dos}	-	pH-Wert der Calcium-Carbonatsättigung bei Mangan(II)-Dosierung
pH _{C-M}	-	pH-Wert der Calcium-Mangan(II)-Carbonatsättigung
pH _{grenz}	-	Grenz-pH-Wert Erliegen Entmanganungsfiltration
pH _M	-	pH-Wert der Mangan(II)-Carbonatsättigung
pH _{M,0}	-	pH-Wert der Mangan(II)-Carbonatsättigung ohne Mangan(II)-Dosierung
pH _{M,dos}	-	pH-Wert der Mangan(II)-Carbonatsättigung bei Mangan(II)-Dosierung
q	mg/g	Beladung
Q _L	Nm ³ /h	Volumenstrom Luft
Q _W	m ³ /h	Volumenstrom Wasser
Q _S	m ³ /h	Volumenstrom Spülwasser
Q _{Sx}	m ³ /h	Volumenstrom Spülwasser der Spülphase x (mit x = 1–3)
R	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	Universelle Gaskonstante
R	-	Richness bzw. Gesamtzahl aller bakteriologischen Spezies

Zeichen	Einheit	Beschreibung
Re	-	Reynolds-Zahl
S	-	Sicherheitsbeiwert Bemessung Entmanganungsfiltration
S_n	-	Riemann-Obersumme
s_n	-	Riemann-Untersumme
T	K	Wassertemperatur
t	h	Versuchsdauer
t_{mE}	d	Mikrobiologische Einarbeitungszeit Filterbett
t_F	h	Laufzeit Filteranlage
t_{RP}	h	Laufzeit Rückspül-Pumpe
t_s	min; h	Spüldauer Rückspülung
t_{sx}	min	Spüldauer der Spülphase x (mit x = 1–3)
t_w	s	Mittlere Verweilzeit Wasser im Filterbett
U	-	Ungleichförmigkeitsgrad
V	BV; m ³	Durchsatzvolumen Filter
v	cm/s; m/s; m/h	Filtergeschwindigkeit
V_0	m ³ /kg	Spezifisches Volumen Wasser Filtereintritt
v_0	m/s	Fließgeschwindigkeit Wasser Filtereintritt
V_{FS}	m ³	Volumen Filterschicht
V_{FWB}	m ³	Volumen Frischwasser-Behälter
v_h	m/h	Hinreichende Spülwassergeschwindigkeit Filterbett
V_K	dm ³	Kornvolumen Schüttung
V_l	m ³ /kg	Spezifisches Volumen Wasser Filteraustritt
v_l	m/s	Fließgeschwindigkeit Wasser Filteraustritt
v_L	Nm ³ /h	Spülluftgeschwindigkeit
v_L	m/h	Lockerungsgeschwindigkeit Filterbett
v_{RI}	m/s	Fließgeschwindigkeit Wasser Rohrleitung
v_{max}	m/h	Maximale Filtergeschwindigkeit
V_S	dm ³	Volumen Schüttung
v_S	m/h	Spülwassergeschwindigkeit
$V_{S,ges}$	m ³	Spülwasservolumen gesamt
v_{Sx}	m/h	Spülwassergeschwindigkeit der Spülphase x (mit x = 1–3)
V_{SS}	m ³	Volumen Stützschticht
V_{sW}	m ³ /kg	Spezifisches Volumen Wasser
V_w	m ³	Volumen Wasser im Filterbett
V_{ZPS}	dm ³	Zwischenraumvolumen Schüttung
w_0	N*m/kg	Spezifische mechanische Arbeit
w_F	N*m/kg	Reibungsverluste Filterbett
w_{Fa}	N*m/kg	Reibungsverluste Filteraustritt
w_{Fe}	N*m/kg	Reibungsverluste Filtereintritt
w_{HUB}	N*m/kg	Spezifische Hub-Arbeit
w_{RI}	N*m/kg	Reibungsverluste Rohrleitung
w_{Le}	N*m/kg	Reibungsverluste durch Rohrleitungseinbauten
$w_{RI,Le}$	N*m/kg	Reibungsverluste durch Rohrleitung und Rohrleitungseinbauten gesamt

Zeichen	Einheit	Beschreibung
X	$\mu\text{g/l}$	Gehalt wasserextrahierbarer Substanzen
X_{RP}	-	Laufzeit Rückspül-Pumpe anteilig der Filteranlagenlaufzeit
\bar{y}	-	Arithmetischer Mittelwert Messwerte
y_i	-	Messwert i
\hat{y}_i	-	Vorhersagewert i
z_0	m	Höhe Filtereintritt Wasser
z_i	m	Höhe Filteraustritt Wasser

¹⁾ Maßeinheit abhängig von der betrachteten Einflussgröße; ²⁾ Maßeinheit undefiniert

Griechische Zeichen

Zeichen	Einheit	Beschreibung
f	-	Fanning Reibungsfaktor
α	-	Korrekturfaktor Strömung Wasser
Δ	-	Differenz
ϵ	-	Einarbeitungsgrad Filtermaterial mit Manganoxiden
η	$\text{kg/m}^2\text{s}$	Dynamische Viskosität Wasser
η_{ges}	-	Gesamtwirkungsgrad der Pumpe
ϑ	$^{\circ}\text{C}$	Wassertemperatur
ρ_F	kg/dm^3	Feststoffdichte Filtermaterial
ρ_{FS}	kg/dm^3	Schüttdichte Filterschicht
ρ_S	kg/dm^3	Schüttdichte Filtermaterial
ρ_{SS}	kg/dm^3	Schüttdichte Stüttschicht
ρ_W	kg/m^3	Dichte Wasser
ϕ	-	Formfaktor Filtermaterial
ψ	-	Sphärizität Filtermaterial

Indizes

Zeichen	Beschreibung
0	bezogen auf Filterzulauf/Filtereintritt
A	Abrieb
A,i	Anlagenkomponenten im Bezugsjahr i
A,F	Anlagenkomponente Filter
A,FM	Anlagenkomponente Filtermaterial
A,FWB	Anlagenkomponente Frischwasser-Behälter
A,ges	Anlagenkomponenten gesamt
A,ges	Abrieb gesamt
A,K	Anlagenkomponente Kompressor
A,OB	Anlagenkomponente offene Belüftung

Zeichen	Beschreibung
A,Pm	Anlagenkomponenten Pumpen
A,Pr	Anlagenkomponenten Peripherie
A,RP	Anlagenkomponente Rückspül-Pumpe
A,RS	Abrieb Rückspülung
A,ZP	Anlagenkomponente Zulauf-Pumpe
AA	allgemeine Aufwendungen
ABA	Arbeitsaufsicht
AK	Arbeitskraft
AK,F	Arbeitskraft Filter (inkl. Zulauf-Pumpe)
AK,FWB	Arbeitskraft Frischwasser-Behälter (inkl. Rückspül-Pumpe)
AK,OB	Arbeitskraft offene Belüftung (inkl. Kompressor)
AM	Administration
AS	Abschreibung
Au	Außenanlagen
AW	Abwasser
B	nach Bohm
BK	Betriebskapital
BS	Betriebsstoffe
C	Calcium-Carbonatsättigung
C,0	Calcium-Carbonatsättigung ohne Mangan(II)-Dosierung
C,dos	Calcium-Carbonatsättigung bei Mangan(II)-Dosierung
C-M	Calcium-Mangan(II)-Carbonatsättigung
CaCO ₃	Calciumcarbonat
D	Direkt
D,so	Direkt sonstiges
D,ges	Direkt gesamt
e	Äquivalenz
Fa	Filteraustritt
Fe	Filtereintritt
feucht	feucht
FKI	Festkapitalinvestition
FWB	Frischwasser-Behälter
FM	Filtermaterial / Filtermantel
FM,ber	Filtermantel berechnet
FS	Filterschicht
G	Gebäude, Prozess und Hilfsmittel / Gewicht / nach Graveland
ges	gesamt
ges,L	gesamt nach Lamm
gesx	gesamt x (mit x = 1–7)
GKI	Gesamt-Kapitalinvestition
grenz	Grenze Erliegen Entmanganungsfiltration
GV	Gebäudeversicherung
h	hinreichend
HUB	Hub

Zeichen	Beschreibung
i	Laufvariable / Bezugsjahr
In	Installation
ID	Indirekt
K	Korn
KuKo	Kugelkollektoren
KS	kommunale Steuern
L	Luft / nach Lamm
l	bezogen auf Filterbett nach Länge l (Filterablauf/Filteraustritt)
l,exp	bezogen auf den Filterablauf, Experimentaldaten
l,sim	bezogen auf den Filterablauf, Simulationsdaten
LD	Labordienstleistungen
Le	Leitungseinbauten
M	Mangan(II)-Carbonatsättigung
m	mittlerer
M,0	Mangan(II)-Carbonatsättigung ohne Mangan(II)-Dosierung
M,dos	Mangan(II)-Carbonatsättigung bei Mangan(II)-Dosierung
max	maximal
mE	mikrobiologische Einarbeitung Filterbett
min	minimal
Mn	Mangan(II)-Konzentration im Filterbett
MZ	Messzylinder
N	Anzahl Elemente
n	obere Intervallgrenze n
neu	neu gemäß Herleitung
P	Probe / Produktion / Widerstand
P,K	Planung und Konstruktionsleitung
R,H,V	Rechtskosten, Konstruktionsaufwendungen und Honorare, Versicherungskosten
PT	Pyknometer
RI	Rohrleitung
RI,Le	Rohrleitung und Leitungseinbauten
RP	Rückspül-Pumpe
S	Spülwasser
(s)	fest (solid)
S,ges	Spülwasser gesamt
S,RP	Strom Rückspül-Pumpe
S,ZP	Strom Zulauf-Pumpe
soll	Soll-Konzentration Zulauf
sW	Spezifisch Wasser
Sx	Spülphase x (mit x = 1–3)
trocken	trocken
W	Wasser
w	wirksam
W,R	Wartung und Reparatur
VP	Variable Produktion

Zeichen	Beschreibung
Z	Zinsen
ZP	Zulauf-Pumpe
ZPS	Zwischenporen Schüttung

Abkürzungen

Zeichen	Beschreibung
APTES	(3-Aminopropyl)triethoxysilane
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
CP	Collapse-Pulsing
CPU	Prozessor (Central Processing Unit)
csv	Comma-separated values
DIN	Deutsches Institut für Normung
DKD	Deutscher Kalibrierdienst
DM	Durchmischung
DN	Nennweite (diamètre nominal)
DNA	Desoxyribonucleinsäure (desoxyribonucleic acid)
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
EBCT	Leerbettkontaktzeit (Empty Bed Contact Time)
EN	Europäische Norm
e. V.	Eingetragener Verein
F	Durchfluss-Messung (Flow)
GW	Grenzwert
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (Inductively coupled plasma mass spectrometry)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
HTU	Halbtechnische Untersuchungen
IEC	Internationale Elektrotechnische Kommission (International Electrical Commission)
ISO	International Organization for Standardisation
KuKo	Kugelkollektor(en)
L	Füllstands-Messung (Level)
LTU	Labortechnische Untersuchungen
MW	Arithmetischer Mittelwert
MnO _x -78	Manganoxide mit 78 Gew.-% Massenanteil
n.b.	nicht bestimmt
n.n.	nicht nachweisbar
NGE	Natural Greensand Effect
NTC	Negative temperature coefficient (Negativer Temperaturkoeffizient)
NTU	Neophelometrischer Trübungswert
OTU(s)	Operational Taxonomic Unit(s)

Zeichen	Beschreibung
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PD	Differenzdruck-Messung (Pressure Differential)
PE	Polyethylen
PVC	Polyvinylchlorid
®	Eingetragene Handelsmarke (Registered Trade Mark)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RS	Rückspülung
TON	Geruchsschwellenwert
T-RFLP	Terminaler Restriktionsfragmentlängenpolymorphismus (Terminal restriction fragment length polymorphism)
T-RFs	Terminale Restriktionsfragmente (Terminal restriction fragments)
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
UV	Ultraviolett
WHO	Weltgesundheitsorganisation (World Health Organization)

1 Einleitung

Mangan ist in mehr als 30 Oxid- und Hydroxid-Mineralien unter verschiedenen geologischen Bedingungen in der Erdkruste vertreten (Post et al. 1999). In seiner Rolle als wichtiges Spurenelement des biologischen Kreislaufs ist Mangan als Ion oder in Verbindungen in allen natürlichen Wässern, insbesondere unter anaeroben reduzierten Verhältnissen, im Grundwasser enthalten (WHO 2011). Lange Zeit wurde Mangan im Trinkwasser ausschließlich mit ästhetischen und technischen Problemen in Verbindung gebracht; in diesem Zusammenhang sind auf Mangan zurückzuführende geschmackliche Beeinträchtigungen des Trinkwassers, Verfärbungen sowie Ablagerungen im Leitungssystem und auf sanitären Anlagen zu nennen (Kohl und Medlar 2006). Aktuelle Studien dokumentieren neurotoxische Effekte von Mangan bei Kindern und Erwachsenen (Friesbie et al. 2012). Daher empfehlen Ljung und Vahter (2007) eine Neubewertung gesundheitsbezogener Richtwerte der WHO von 0,4 mg Mangan pro Liter Trinkwasser.

Die Eliminierung von gelöstem Mangan aus manganhaltigen Grundwässern ist eine wichtige Aufgabe der Aufbereitung in Wasserwerken und industriellen Wasseraufbereitungsanlagen. Traditionell stehen die technischen Probleme im Vordergrund, die sich infolge von Inkrustationen in Rohrleitungen, Armaturen und Behältern einstellen. Diese festen Deckschichten oder auch lockeren Ablagerungen können mobilisiert und zu unerwünschten Braunfärbungen des Wassers führen. Im Leitungssystem haben sie eine Erhöhung des hydraulischen Widerstands zu Folge. (DVGW 2005d)

In Deutschland ist die Mangankonzentration im Trinkwasser durch die Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch – die Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) – geregelt und auf 0,05 mg/l begrenzt. Da sich Mangan bereits bei geringeren Konzentrationen ablagern kann, empfiehlt das Regelwerk des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW) eine maximale Mangankonzentration im Trinkwasser von 0,01 mg/l (DVGW 2005d).

Lösliches Mangan kann über eine Dosierung von Kaliumpermanganat, Chlordioxid, Ozon oder anderen starken Oxidationsmitteln im Zuge der sogenannten Mangan(IV)-Filtration entfernt werden. Ziel ist es gelöste Mangan(II)-Ionen in ihre unlösliche vierwertige Form, zum Braunstein (MnO_2), zu oxidieren und im Rahmen einer fest-flüssig Trennung abzuscheiden. In der Regel werden die Braunsteinflocken sedimentiert oder im Rahmen einer Tiefenfiltration über granulare Filtermedien, wie z.B. Quarzsand oder Anthrazit, abgetrennt. (Chiswell und Huang 2006; Kohl und Medlar 2006)

Eine wirtschaftlichere Variante der Manganentfernung ist die chemikalienlose mikrobiologisch gestützte Entmanganungsfiltration oder auch Mangan(II)-Filtration, welche besonders in Europa betrieben wird (Bohm 1992; Mouchet 1992; Pacini 2005; Chiswell und Huang 2006; Bruins 2014b). Im Rahmen einer solchen Mangan(II)-Filtration werden in der Regel inerte Quarzsande im Tiefenfilter angewendet, um Mangan nach Zwangsbelüftung des Zulaufwassers im Zuge einer mikrobiologisch gestützten Tiefenfiltration unter aeroben Bedingungen zu oxidieren (Mouchet 1992; Chiswell and Huang 2006). In Gegenwart von Mangan(II) entwickeln sich natürlich eingetragene manganoxidierende Mikroorganismen im Filterbett. Diese Mikroflora ist in der Lage entweder unmittelbar im Sinne einer chemolithotrophen Lebensweise oder über die Ausbildung autokatalytisch aktiver Manganoxidablagerungen Mangan zu oxidieren und im Filterbett abzuscheiden (Groth und Czekalla 2004, Neilson 2006).

Die Entmanganungsleistung der mikrobiologisch gestützten Mangan(II)-Filtration steht im unmittelbaren Zusammenhang mit dem eingesetzten Filtermaterial im Tiefenfilterbett. In diesem Zusammenhang sind die langen Einarbeitungszeiten des Quarzsand-Filterbetts zu nennen, die mehrere Wochen (Bruins 2015b; Breda 2017), im Extremfall sogar Monate (Cai et al. 2016) in Anspruch nehmen können. Auch Material- und Formcharakteristika üben Einfluss auf die Effizienz von Materialien in der

Wasseraufbereitung aus. Bezugnehmend auf den Brunnenbau, im Rahmen dessen natürliche Quarzsande und -kiese als Ringraumverfüllmaterial eingesetzt werden, weisen Herrmann und Stiegler (2008) und Treskatis et al. (2009) auf die nachlassende Qualität natürlicher Sande hin; insbesondere zunehmende Feinanteile und eine unvorteilhafte Formausprägung haben eine beschleunigte Versandung, Verockerungsneigung sowie eine mangelhafte Regenerierfähigkeit der Brunnen zur Folge. Die Autoren empfehlen Glaskugeln als Alternative zu natürlichen Quarzmaterialien und heben die im Gegensatz zu Quarzsanden hohe physiko-chemische Beständigkeit und Formtreue von Glaskugeln hervor. Diese Materialcharakteristika beugen nicht nur einer Versandung, Verockerung der Brunnen vor, sondern haben auch wesentliche hydraulische Vorteile. Insbesondere aufgrund ihrer gleich- und ebenmäßigen Form besitzen Glaskugelschüttungen einen sehr definierten Porenraum und damit eine erhöhte Systemdurchlässigkeit (Treskatis 2011; Treskatis und Klaus 2011). Differenzdruckanstiege im laufenden Praxisbetrieb fallen geringer aus, was die erhöhte Systemdurchlässigkeit bestätigt und auf reduzierte Verbackungen und Verblockungen im Ringraum schließen lässt (Klaus und Walter 2012; Klaus 2015).

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus dem Brunnenbau diskutieren Markiel und Wistuba (2011a) den möglichen Praxiseinsatz von Glaskugeln im Tiefenfilter. Anhand theoretischer Überlegungen postulierten die Autoren Vorteile der Glaskugeln gegenüber herkömmlichen Filtermaterialien im Hinblick auf ihre erhöhte Permeabilität und die geringeren Druckverluste über die Bettschüttung. Erste Laborversuche zeigten einen geringeren Aufwuchs von Mikroorganismen auf der Kugeloberfläche, ein Hinweis auf eine einfachere Abreinigung eines Glaskugel-Tiefenfilters im Rahmen der Filtrerrückspülung. Die für den Brunnenbau relevanten Festigkeitsvorteile bestätigten sich anhand von Abriebfestigkeitsuntersuchungen, im Rahmen derer sich Glaskugeln als deutlich stabiler erwiesen als Filtersande (Markiel und Wistuba 2011b). Trübstoffe aus Schwimm- und Badebeckenwasser können über Glaskugel-Filter ähnlich effektiv wie im Quarzsand-Filter abgeschieden werden. In der gesamtheitlichen Betrachtung schneiden Glaskugeln in der Tiefenfiltration von Schwimm- und Badebeckenwasser besser ab als Sande, insbesondere aufgrund ihrer mechanischen und hydraulischen Vorteile, die sowohl im laufenden Betrieb als auch bei der Rückspülung zur Geltung kommen (Klaus et al. 2014).

2 Problemstellung

Die Mangan(II)-Filtration wird in der Regel über inerte Filtermaterialien (z.B. Quarzsand) oder über basische Filtermaterialien (z.B. Calciumcarbonat, halbgebrannter Dolomit) vorgenommen (Bohm 1992; DVGW 2005d). In beiden Fällen bedarf es einer Einarbeitung von mehreren Wochen bis Monaten (u.a. DVGW 2005d; Buamah 2009; Bruins 2015b). Die Einarbeitung der Mangan(II)-Filtration kann durch Sondermaßnahmen, wie (a) eine anteilige Verwendung biologisch eingearbeiteten Filtermaterials (Bruins et al. 2015b), (b) eine Beimpfung des Filters mit manganoxidierenden Mikroorganismen (Burger et al. 2008) bzw. mit Rückspülschlämmen eingearbeiteter Filter (Štembal et al. 2004; Tekerekopoulou et al. 2010) oder (c) über eine anfängliche Dosierung einer Mangan(II)- oder Kaliumpermanganat-Lösung beschleunigt werden (DVGW 2005d). Die Anwendung dieser Maßnahmen erfordert besondere Fachkenntnisse des Anlagenbetreibers und kann kontrollierte Bedingungen im Filtrationsbetrieb nicht ersetzen (DVGW 2005d). Auch katalytisch aktive manganoxidhaltige Materialien können im Rahmen einer Mangan(II)-Filtration eingesetzt werden; sie verkürzen die Einarbeitungszeit oder überbrücken diese (Kohl und Medlar 2006, S. 41). Ein Einsatz von Glaskugeln mit katalytisch aktiver Oberfläche im Tiefenfilter eröffnet daher die Möglichkeit eine beschleunigte Einarbeitung anwenderfreundlich und ohne technologischen Mehraufwand zu realisieren.

Das manganhaltige Wasser wird im Rahmen einer Mangan(II)-Filtration über inertes granulares Filtermaterial eines offenen oder geschlossenen Einschichtfilters filtrierte, wobei geschlossene Schnellfilter mit Quarzsand-Filterbett dominieren (DVGW 2005d; Bruins 2014b). Die Wirksamkeit eines Schnellfilters in Bezug auf die Partikelabscheidung ist abhängig von (a) den Eigenschaften der Partikel, (b) der Filtergeschwindigkeit und deren Änderung, (c) den Eigenschaften des Filtermaterials, (d) der Filterschichthöhe, (e) dem Aufbau des Filtermediums, (f) der Filterlaufzeit und (g) den Spülbedingungen. Die optimalen Betriebsbedingungen sind bezogen auf den jeweiligen Anwendungsfall zu ermitteln (DVGW 2005a). Grundsätzlich gelten diese Kriterien auch bezüglich einer Entmanganungsfiltration, wobei neben partikulären Abscheidungen im Zwischenraumvolumen des Filterbetts auch Abscheidungen unmittelbar auf der Oberfläche mit einhergehendem Kornwachstum des Filtermaterials zu beobachten sind (Merkle et al. 1996). Infolge oberflächlicher Abscheidungen entstehen Rauheiten, welche sich wiederum auf die Partikelabscheidung auswirken (Merkle et al. 1996); die autokatalytische Aktivität dieser Ablagerungen beschleunigt darüber hinaus die Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) (Knocke et al. 1990).

Bei hohem Frachteintrag bzw. bei einer Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts in Richtung calcitabscheidender Bedingungen können infolge starker Ausfällungen und/oder bei unzureichender Rückspülung Verbackungen und Verklebungen von Filtermaterial und Stüttschicht sowie eine Veränderung der wirksamen Korngröße infolge irreversibler Ablagerungen (Kornwachstum) auftreten. Störungen des Anlagen- und Rückspülbetriebs, die sich aufgrund eines mangelhaften Abscheidegrades bzw. unkontrollierter Filterbettfluidisierung einstellen, sind die Folge. Die wirksame Korngröße kann sich im Verlauf des Anlagenbetriebes auch aufgrund einer geringen mechanischen Beständigkeit der Filtermaterialien ändern, mit ähnlichen Konsequenzen für Filtration und Rückspülung. Ist die Entmanganung am Fuße des Filterbetts noch nicht abgeschlossen, so können Manganoxide die Filterdüsen verstopfen und Betriebsstörungen verursachen. (DVGW 2005c)

Die undefinierte Kornform granularer Materialien bedingt eine undefinierte Durchströmung eines granularen Filterbetts mit erhöhten Differenzdruckverlusten; insbesondere bei hohem Frachteintrag und unsachgemäßer Prozessführung von Filtration und Rückspülung sind lokale Verklebungen, Verbackungen sowie Kornveränderungen mit den oben genannten Betriebsstörungen zu erwarten.

3 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines neuartigen Tiefenfiltrations-Verfahrens mit katalytisch aktiven Glaskugelkollektoren. Gegenüber herkömmlichen Verfahren soll eine Beschleunigung der Entmanganung mit optimierten Prozessbedingungen unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit erreicht werden. Im Zentrum des zu entwickelnden Tiefenfiltrations-Verfahrens stehen Glaskugeln, die zum Zwecke der Manganabscheidung über die Aufbringung einer katalytisch aktiven Manganoxidschicht funktionalisiert wurden. Diese Funktionalisierung hat eine beschleunigte mikrobiologische Einarbeitung zum Ziel. Ausfallzeiten sollen vermieden, arbeits- bzw. überwachungsintensive Sondermaßnahmen zur beschleunigten Einarbeitung umgangen werden.

Im Tiefenfilterbett einer Mangan(II)-Filtration versprechen Material- und Formcharakteristika von Glaskugeln deutliche Vorteile im Filtrations- und Rückspülbetrieb. Materialbedingte Vorteile einer erhöhten Abriebfestigkeit (vgl. Treskatis et al. 2010; Markiel und Wistuba 2011b) lassen den Erhalt der wirksamen Korngröße und geringe Materialverluste im laufenden Anlagenbetrieb erwarten. Der definierte Porenraum verheißt eine erhöhte Permeabilität und eine sehr gleichmäßige Durchströmung des Filterbetts. Infolge der sehr einheitlichen Durchströmung wird eine ausgewogene Abscheidung oxidischer Partikel im Porenraum und direkter Ablagerungen auf der Materialoberfläche erwartet. Damit würde die Wahrscheinlichkeit einer Ausbildung von Verklebungen und Verbackungen im Filterbett und der damit verbundenen Betriebsstörungen sinken. Aufgrund eines wahrscheinlich verzögerten Anstiegs des Filterwiderstands besteht die Aussicht auf verlängerte Filterlaufzeiten zwischen den Rückspülintervallen. Ferner lassen die definierten Fließbedingungen einen beschleunigten diffusiven Transport des Zielstoffes Mangan an die aktive Oberfläche mit einer Erhöhung der Entmanganungsleistung im Filterbett erwarten. Eine hohe Permeabilität reduziert Druckverluste im laufenden Filterbetrieb, im Rückspülbetrieb begünstigt sie die gleichmäßige Fluidisierung und Abreinigung des Filterbetts. Daraus ließe sich ein geringerer Leistungsbedarf von Zulauf- und Rückspül-Pumpe schlussfolgern, der wiederum die Rüst- und Betriebskosten eines Entmanganungsfilters reduzieren würde.

Nach Erprobung der grundsätzlichen Prozesseignung der katalytisch aktiven Glaskugelkollektoren soll das Tiefenfiltrations-Verfahren im technischen Maßstab unter Praxisbedingungen optimal ausgelegt, mathematisch beschrieben und abschließend im 60-tägigen Praxisversuch hinsichtlich des Prozessverhaltens getestet werden. Die Prozesseignung der Kugelkollektoren soll vergleichend mit konventionellen granularen Filtermaterialien der Entmanganungspraxis im Hinblick auf die physiko-chemische Beständigkeit und die hydraulischen Eigenschaften untersucht werden. Das Tiefenfiltrations-Verfahren soll als physikalisch-chemische Entmanganungsfiltration über die gezielte Variation von Prozess- und Zulaufparametern ausgelegt werden. Eine verfahrensspezifische Bemessungsgleichung soll entwickelt und validiert werden. Mögliche Ausfällungen sollen über die Modellierung von Stabilitätsfelddiagrammen für Eisen und Mangan sowie über die Betrachtung des pH-Werts der Calciumcarbonat- und Mangan(II)carbonat-Sättigung charakterisiert werden. Eine stufenweise Erhöhung der Filtergeschwindigkeit hat die Bestimmung der maximalen Filtrations-Performance zum Ziel. Filtration und Rückspülung sollen anhand verfahrenstechnischer Parameter, mithilfe von Material- und Formcharakteristika sowie über mikrobiologische Betrachtungen bewertet werden.

Aufbauend auf den Ergebnissen zur Prozesseignung, Prozessauslegung und zum Prozessverhalten soll ein Anlagen- und Verfahrensdesign für ein Tiefenfiltrations-Verfahren mit den erprobten katalytisch aktiven Glaskugelkollektoren für den großtechnischen Einsatz in der Entmanganungspraxis entworfen werden. Über die parallele Auslegung einer konventionellen Quarzsand-Filtration sollen anschließend ein verfahrenstechnischer Vergleich und eine gegenüberstellende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung beider Verfahren vorgenommen werden, um die Wirtschaftlichkeit des entwickelten Verfahrens sowie Transferpotentiale in die konventionelle Entmanganungspraxis aufzuzeigen.

4 Lösungsweg

Die Entwicklung des Tiefenfiltrations-Verfahrens zur Entmanganung von Trinkwasser mithilfe katalytisch aktiver Glaskugelkollektoren verläuft mehrstufig. Im Zuge der experimentellen Entwicklung wird die grundsätzliche Prozesseignung der zur Anwendung kommenden Kugelkollektoren bewertet, die zwingende Grundvoraussetzung einer langfristig stabilen Verfahrensführung ist. Die Prozessauslegung soll optimale Verfahrensbedingungen definieren und über eine zu entwickelnde Bemessungsgleichung die Auslegung und mathematische Beschreibung einer physikalisch-chemischen Mangan(II)-Filtration ermöglichen. Eine Beobachtung des Prozessverhaltens erlaubt Aussagen im Hinblick auf Prozessstabilität, Effektivität und Effizienz von Filtration und Rückspülung. Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen aus den Untersuchungen zu Prozesseignung und -verhalten soll ein Anlagen- und Verfahrensdesign konzipiert werden, das schließlich im Rahmen einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung vergleichend mit einer konventionellen Mangan(II)-Filtration betrachtet werden soll.

Zusammengefasst wird damit folgender Lösungsweg angestrebt:

- Experimentelle Entwicklung
 - (1) Prozesseignung Glaskugelkollektoren
 - (2) Prozessauslegung physikalisch-chemische Mangan(II)-Filtration
 - (3) Prozessverhalten mikrobiologisch gestützte Mangan(II)-Filtration
- Anlagen- und Verfahrensdesign, mikrobiologisch gestützte Mangan(II)-Filtration
- Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

In Kapitel 5 „Stand der Wissenschaft und der Technik“ werden anfänglich die Grundlagen der Entmanganung (5.1) über eine Darstellung der physikalisch-chemischen und mikrobiologischen Wirkmechanismen erläutert, welche die Basis zum Verständnis der stattfindenden Prozesse im Filterbett eines Mangan(II)-Filters darstellen. Anschließend wird der Stand der Technik im Hinblick auf Aufbereitungsverfahren und zur Anwendung kommender katalytisch aktiver Filtermaterialien im Tiefenfilter veranschaulicht (5.2). Die Innovation des neuartigen Verfahrens wird maßgeblich durch die Material- und Formcharakteristika des Trägermaterials – der Glaskugeln – begründet. Kapitel 5.3 gibt daher einen Überblick über Anwendungsbereiche von Glaskugeln in der Wasseraufbereitung. Da als Ziel dieser Arbeit die Entwicklung eines Tiefenfiltrations-Verfahrens unter Verwendung neuartiger Filtermedien verfolgt wird, ist eine umfassende Bewertung der Filtermaterialien sowie von Filtration und Rückspülung zwingend erforderlich. Diese Bewertung wird basierend auf praxisüblichen Beurteilungsgrundlagen vorgenommen (5.4). Über die Kinetik der Mangan(II)-Oxidation kann das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz der Entmanganungsfiltration hergeleitet werden, das nach Implementierung relevanter physikalischer und chemischer Einflussfaktoren die bedarfsgerechte Bemessung und Auslegung eines Entmanganungsfilters ermöglichen soll. Die Kinetik der Mangan(II)-Oxidation in der Mangan(II)-Filtration sowie relevante physikalische und chemische Einflussfaktoren werden daher in Kapitel 5.5 dargestellt.

Im Zuge der dreistufigen experimentellen Verfahrensentwicklung soll eingangs die grundsätzliche Prozesseignung der katalytisch aktiven Glaskugelkollektoren erprobt werden. Die Kugelkollektoren sollen in diesem Kontext vergleichend mit Quarzsand und Manganerz-Granulat betrachtet werden, zwei Filtermaterialien, die in der herkömmlichen Entmanganungspraxis zur Anwendung kommen. Die Eignungsprüfung soll vergleichende Untersuchungen zur Abriebfestigkeit, zur chemischen Beständigkeit sowie zum hydraulischen Verhalten dieser Materialien bei Filtration und Rückspülung umfassen.

In der zweiten Stufe der experimentellen Entwicklung sollen über die Variation von Filtergeschwindigkeit, Mangan(II)-Zulaufkonzentration und Zulaufbelüftung die optimalen Betriebsbedingungen der

Mangan(II)-Filtration mit reduziertem Brunnenwasser unter Praxisbedingungen ermittelt werden. Die Ableitung zweier Bemessungsgleichungen soll in diesem Rahmen die Vorhersage der Mangan(II)-Ablaufkonzentration bei bekannter Filtergeschwindigkeit bzw. die Auslegung eines Kugelkollektor-Filters im Hinblick auf die zu wählende Filtergeschwindigkeit bei bekannter Mangan(II)-Ablaufkonzentration ermöglichen. Mit dem Ziel eine hinreichende Entmanganungsleistung im abschließenden Praxisbetrieb zu gewährleisten, soll im Falle einer unzureichenden Entmanganungsleistung das Kugelkollektorbett zusätzlich nasschemisch aktiviert werden.

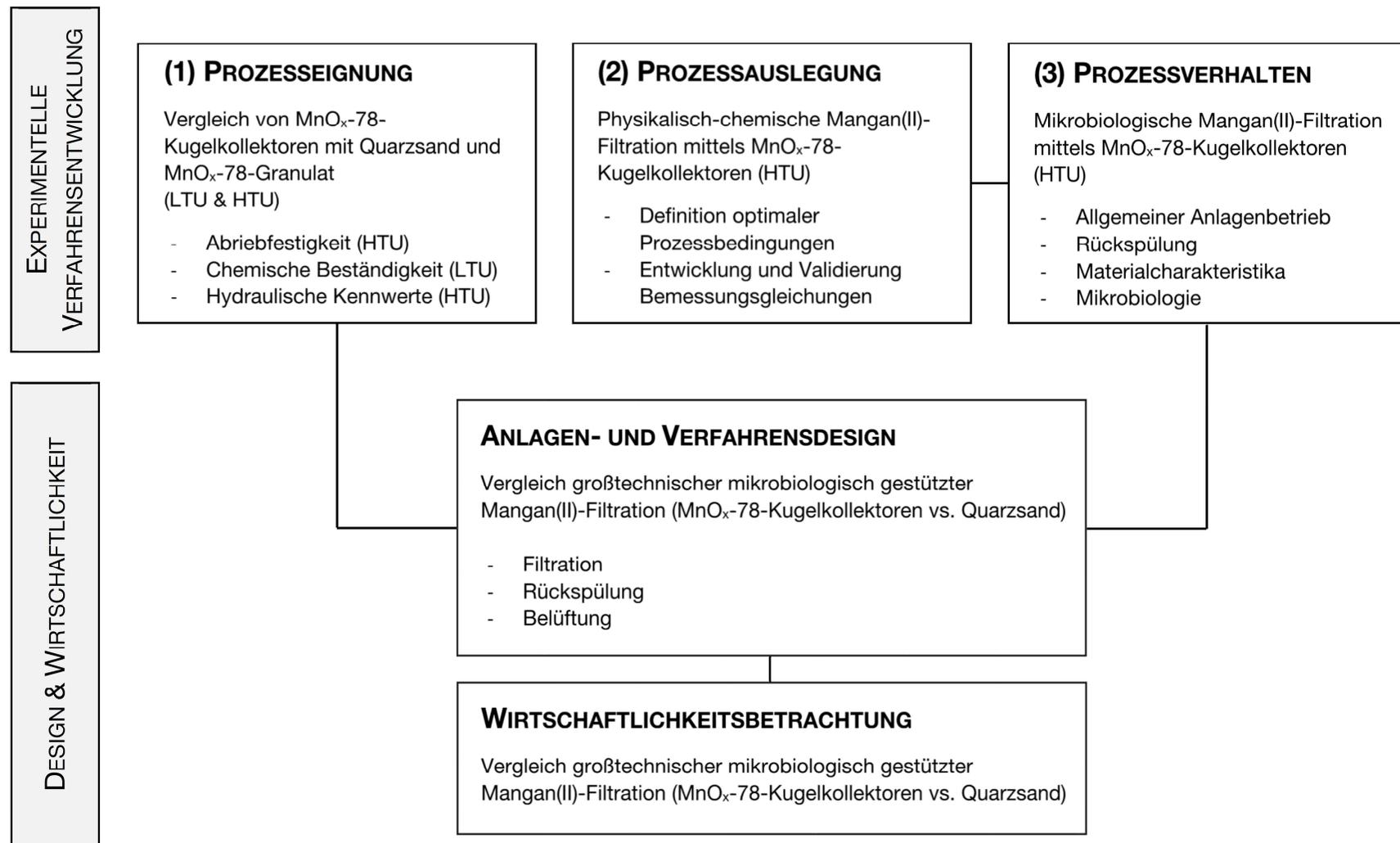
In der dritten und letzten Stufe der experimentellen Entwicklung soll die neuartige Mangan(II)-Filtration im 60-tägigen Praxisversuch erprobt und hinsichtlich ihres grundsätzlichen Prozessverhaltens untersucht und bewertet werden, wobei die Ausgangsbedingungen der Mangan(II)-Filtration entsprechend der im Rahmen der Prozessauslegung definierten optimalen Betriebsbedingungen festgelegt werden sollen. Im Rahmen der konventionellen Mangan(II)-Filtration wird ein Überschreiten des pH-Werts der Calciumcarbonat-Sättigungskonzentration vermieden, da ansonsten Verbackungen des Filterbetts und eine Beeinträchtigung der manganoxidierenden Mikrobiologie zu erwarten sind (Bohm 1992, S. 49). In dieser Arbeit sollen jedoch diese Carbonatausfällungen bewusst in Kauf genommen und bewertet werden. Mit dem Ziel einer größtmöglichen Entmanganungsleistung soll die Filtergeschwindigkeit nach stabiler mikrobiologischer Einarbeitung stufenweise erhöht werden. Da manganoxidierende Mikroorganismen wesentlich für die Entmanganungsleistung eines Mangan(II)-Filters sind, soll das eingearbeitete Filterbett nach Versuchsende auf den Eintrag von Bakterienspezies untersucht und mit im Rohwasser vertretenen Spezies verglichen werden. Ein zeitlich getakteter Lufteintrag am Filterboden soll möglichen Verbackungen des Filterbetts im Versuchsverlauf vorbeugen. Regelmäßige Rückspülungen unter Variation der Rückspülmodalitäten sollen abgeschiedene Störstoffe austragen und das Filterbett gelockert halten, ohne den anschließenden Filtrationsbetrieb zu beeinträchtigen. Der Erfolg der Lockerung und Abreinigung soll anhand des Differenzdruckverlaufes und mit Hinblick auf die Materialcharakteristika Schichtdicke und -masse betrachtet werden. Ein Erfassen der Rückspülsedimente soll darüber hinaus die Beurteilung der Rückspüleffizienz einer dreiphasigen Intensiv-Rückspülung ermöglichen.

Basierend auf den Ergebnissen der Untersuchungen zur Prozesseignung und zum Prozessverhalten soll ein Anlagen- und Verfahrensdesign für eine großtechnische Entmanganungsfiltration entwickelt werden. In diesem Zusammenhang sollen die Filtration, die Rückspülung und Belüftung den Anforderungen und Möglichkeiten entsprechend ausgelegt und dimensioniert werden. Eine parallele Auslegung einer konventionellen Quarzsand-Filtration erlaubt einen verfahrenstechnischen Vergleich des entwickelten Tiefenfiltrations-Verfahrens mit einer herkömmlichen Mangan(II)-Filtration.

Um die Effizienz des zu entwickelnden Tiefenfiltrations-Verfahrens zu bewerten, soll abschließend eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung vorgenommen werden. Hierzu sollen jeweils die Investitionskosten der zuvor konzipierten Filteranlagen über eine Abschätzung der Komponentenkosten notwendiger Anlagenteile ermittelt werden. Die Aufbereitungskosten berücksichtigen variable Kosten, fixe Kosten sowie Kosten für allgemeine Aufwendungen. In Bezug auf den Jahresdurchsatz sollen schließlich die Aufbereitungskosten beider Verfahren pro Kubikmeter Wasser ermittelt und einander gegenübergestellt werden.

Im Anschluss der Diskussion sollen die gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und mit Ausblick auf weitergehende Optimierungspotentiale des entwickelten Tiefenfiltrations-Verfahrens und der katalytisch aktiven Glaskugelkollektoren diskutiert werden.

Nachfolgendes Schema fasst das beabsichtigte Vorgehen der Verfahrensentwicklung zusammen (Abbildung 1). Die katalytisch aktiven Glaskugelkollektoren werden gemäß späterer Definition in 6.1.1 als MnO_x -78-Kugelkollektoren bezeichnet.



**Abbildung 1: Schema – Entwicklung Tiefenfiltrations-Verfahren
(LTU: Labortechnische Untersuchungen; HTU: Halbtechnische Untersuchungen)**

5 Stand der Wissenschaft und der Technik

5.1 Grundlagen der Entmanganung

Grundsätzlich kann die chemikalienlose Entmanganung als Oxidation von löslichem Mangan(II) zu schwerlöslichen Formen und deren Abtrennung im Rahmen einer Tiefenfiltration oder eines anderen Verfahrens verstanden werden (vgl. 5.2.1). Die Stabilität der reduzierten Mangan(II)-Ionen steigt mit sinkendem pH-Wert, wobei die Abwesenheit von Sauerstoff Voraussetzung einer guten Löslichkeit von Mangan(II) ist. Mangan(III) und Mangan(IV) sind aufgrund ihrer starken Tendenz Hydroxy- und Oxo-Spezies zu bilden bei neutralem pH-Wert unlöslich. Damit sind diese unlöslichen Formen lediglich in vernachlässigbaren Konzentrationen im Wasser vertreten (Stumm und Morgan 1996). Umsetzungszyklen der einzelnen Spezies umfassen komplexe chemische Reaktionen und mikrobielle Prozesse, wobei die Oxidation dominierend von der Mikrobiologie beeinflusst wird (Bohm 1992, S. 131; Groth und Czekalla 2004, S. 483). Die abiotische Oxidation von Mangan(II) durch Sauerstoff ist stark abhängig von pH-Wert und Redoxpotential, mit deutlich höherem Umsatz bei erhöhten E_h -pH-Wertepaaren (Stumm und Morgan 1996; Chiswell und Huang 2006, S. 181). Organische Säuren und Eisen(II) erniedrigen das Redoxpotential und begünstigen damit die Umsetzung zu niedrigeren Oxidationsstufen des Mangans (Nealson 1996). Die Oxidation von Mangan(II) wird hingegen durch zusätzliche adsorptive Stellen $\equiv S$ begünstigt, welche an der Grenzfläche von Metalloxiden und -hydroxiden unmittelbar zu $\equiv S-OH$ hydroxylieren (Davis und Kent 1990, S. 218) und damit neue adsorptive Stellen darstellen. Insbesondere Eisen- und Manganoxide/-hydroxide sind in der Lage die Manganoxidation zu katalysieren und erneut Mangan(II) zu adsorbieren (Buamah et al. 2008). Ein autokatalytischer Prozess setzt ein, bei dem unter Beteiligung manganoxidierender Mikroorganismen lösliches Mangan(II) in unlösliche Manganoxide ($MnO_{x(s)}$) überführt und abgeschieden wird (Nealson 1996). Auch erhöhte Wassertemperaturen (T) fördern die Oxidation von Mangan (Groth und Czekalla 2004, S. 481). Im Rahmen einer Tiefenfiltration begünstigen erhöhte Fließgeschwindigkeiten den diffusiven Stoffaustausch am Filtermedium und beschleunigen so die Manganoxidation (Bohm 1992, S. 101).

Weitere Faktoren wirken sich nur indirekt oder unspezifisch auf die Manganoxidation aus. So verschiebt eine anteilige Erhöhung von Hydrogencarbonat gegenüber CO_2 den pH-Wert im Wasser und wirkt oxidationsförderlich (Lamm 1974, S. 95); wohingegen nitrifizierende und eisenoxidierende Mikroorganismen in Sauerstoffkonkurrenz zur manganoxidierenden Mikroflora treten und die Manganoxidation hemmen können (Jung et al. 1987). Weitere Hauptionen nehmen in grundwassertypischen Konzentrationen keinen signifikanten Einfluss auf oxidative oder reduktive Umsetzungsprozesse von Mangan (Bohm 1992, S. 109ff). In biogeochemischen Kreisläufen können sich mikrobielle Prozesse, Lichteinstrahlung ($h\nu$) oder gelöster Schwefelwasserstoff (H_2S) reduzierend auswirken, im Rahmen der Entmanganungsfiltration spielen diese Faktoren hingegen keine Rolle (Nealson 1996; Bohm 1992, S. 134ff).

Abbildung 2 fasst mögliche Einflussfaktoren auf die Oxidation und Reduktion von Mangan in der chemikalienlosen Mangan(II)-Filtration zusammen.

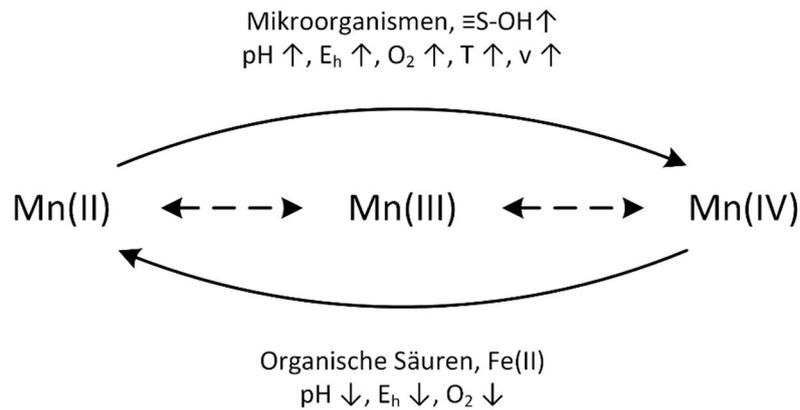
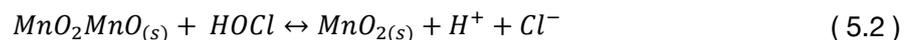
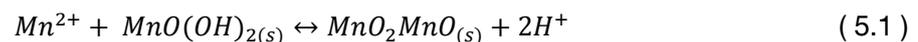


Abbildung 2: Potentielle Einflussfaktoren auf Oxidation und Reduktion von Mangan in der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration (erweitert nach Nealson 1996)

5.1.1 Physikalisch-chemische Entmanganung

Coffey et al. (1993) beschreiben den physikalisch-chemischen Mechanismus der Manganabscheidung vereinfacht als zweistufige Reaktion:

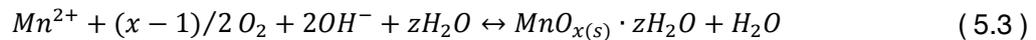


Der erste Reaktionsschritt kennzeichnet die Adsorption von Mn^{2+} an die Oberfläche des Filtermaterials, die zweite Reaktion die katalytische Umwandlung des Reaktionsproduktes von $\text{MnO}_2\text{MnO}_{(s)}$ zu $\text{MnO}_{2(s)}$ in Gegenwart eines Oxidationsmittels (hier Hypochlorige Säure HOCl). Nach Stumm (1997) koordinieren in wässriger Lösung Manganatome der manganoxidführenden Feststoffphase H_2O -Moleküle an deren Oberfläche. Daraufhin dissoziiert H_2O , entstehende Hydroxyionen werden adsorbiert und $\text{MnO}(\text{OH})_{2(s)}$ als Zwischenprodukt gebildet.

Mn^{2+} ist im Wasser von einer Hydrathülle umgeben, d.h. die hydratisierten Manganionen können als Komplex aus Zentralatom (Mn^{2+}) und Liganden (H_2O) aufgefasst werden. In Abhängigkeit des pH-Werts findet eine Deprotonierung der Liganden statt, sodass Wassermoleküle durch Hydroxyionen ersetzt werden. Beim Kontakt eines hydratisierten Mn^{2+} -Komplexes mit der Oberfläche kann damit entweder das Wassermolekül des Liganden dissoziieren und sorbieren oder bei entsprechend erhöhtem pH-Wert unmittelbar von der Oberfläche adsorbiert werden. Die freie Standard-Enthalpie für den Elektronentransfer von Mangan auf Sauerstoff sinkt in Abhängigkeit von der Anzahl der Hydroxydionen im Komplex; eine beschleunigte Manganoxidation bei pH-Wert-Erhöhung ist die Folge. Unter Abspaltung zweier Protonen (2H^+) entsteht als Zwischenprodukt $\text{MnO}_2\text{MnO}_{(s)}$, welches abschließend katalytisch umgewandelt und zu $\text{MnO}_{2(s)}$ oxidiert wird (Morgan 2005).

In alleiniger Gegenwart von Sauerstoff folgt die Reaktion von Mangan(II) zum $\text{MnO}_{2(s)}$ nicht der Stöchiometrie von Gleichung 5.1 und (5.2, was den autokatalytischen Mechanismus der Entmanganung verdeutlicht (Knocke et al. 1990, S. 5). Die Reaktion von Mangan(II) zu Mangan(IV) verläuft vielmehr mehrstufig über drei mögliche Reaktionswege verschiedener metastabiler, d.h. teiloxidierter Manganverbindungen (Bruins et al. 2014a). Neben Redoxpotential und pH-Wert entscheidet v.a. die Temperatur über den Phasenzustand einer Manganverbindung (Murray et al. 1985; Ramsted und Sjöberg 2005). Bruins et al. (2014a) wiesen im chemikalienlosen Entmanganungsfilter v.a. unvollständig oxidierte Manganoxide, sogenanntes Birnessit, mit einer Ionenwertigkeit des Mangans von 3,5–3,9

nach. Groth und Czekalla (2004, S. 493) beschreiben daher die Oxidation von Mangan unter alleiniger Anwesenheit von Sauerstoff allgemein mit:



wobei: $1 < x \leq 2$

Erreicht Mangan seine stabile vierwertige Form, das Pyrolusit ($\beta\text{-MnO}_2$) mit $x = 2$, so kann diese Form unter neutralen Bedingungen zwar Mangan(II)-Ionen adsorbieren, verliert jedoch ihre autokatalytische Aktivität (Groth und Czekalla 2004, S. 494; Buamah 2009, S. 157). Eine teiloxidierte Manganverbindung, $\text{MnO}_{x(s)} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ mit $x < 2$, kann hingegen hydratisierte Mn^{2+} -Komplexe adsorbieren und die Mangan(II)-Oxidation katalysieren. Dieser Mechanismus findet fortlaufend statt, ist damit selbsterhaltend und kontinuierlich. Diese als autokatalytisch bzw. autooxidativ beschriebenen Prozesse sind Grundlage einer stabilen chemikalienlosen Mangan(II)-Filtration.

5.1.2 Mikrobiologisch gestützte Entmanganung

Bereits Vollmer (1914) beobachtete die Einflüsse von Mikroorganismen in der Entmanganung von Wasser. Tillmanns (1918) erwähnt Tiefenfiltrationsmechanismen, im Rahmen derer die Lebensprozesse von Mikroorganismen gezielt genutzt werden um Mangan aus dem Wasser zu entfernen, wobei er die Manganabscheidung nicht unmittelbar auf Stoffwechselprozesse der Mikroorganismen, sondern auf entstehende Braunsteinablagerungen im Zellinnern zurückführt (Tillmanns 1918, S. 307f). Manganabscheidende Mikroorganismen sind ubiquitär in der Biosphäre vertreten (Ghiorse 1984). Nach Groth und Czekalla (2004, S. 497) sind in Trinkwasseraufbereitungsanlagen vorkommende technisch bedeutsame Manganbakterien sehr unterschiedlichen taxonomischen Gruppen zuzuordnen, die jedoch stets mit einer sessilen, auf der Oberfläche der Filtermaterialien aufwachsenden Lebensweise verbunden sind. Untersuchungen von Vandenberg et al. (1992) heben hervor, dass nicht einzelne Bakterienstämme, sondern stets mikrobiologische Konsortia Mangan oxidieren und abscheiden. Verschiedene Autoren untersuchten detailliert die Einflüsse von Bakterien auf die Manganoxidation. So beimpften Burger et al. (2008) einen Tiefenfilter mit *Leptothrix sp.*, woraufhin sich eine effiziente Entmanganung im Filterbett einstellte. Cai et al. (2016) wiesen *Crenothrix sp.*, *Leptothrix sp.* und *Hyphomicrobium sp.* in der Enteisung und Entmanganung nach. Lie et al. (2013) untersuchten die räumliche Verteilung von Mikroorganismen in einem Biofilter zur Eisen-, Ammonium- und Manganentfernung und lokalisierten *Gallionella sp.*, *Leptothrix sp.*, *Nitrospira sp.*, *Hyphomicrobium sp.*, und *Pseudomonas sp.* im Filterbett, wobei in 80 cm Bettiefen, nach erfolgreicher Entfernung von Eisen und Ammonium, ausschließlich *Gallionella sp.* und *Leptothrix sp.* das Filtermaterial besiedelten. Groth und Czekalla (2004, S. 497) führen aus, dass in Entmanganungsfiltren regelmäßig kapselbildende Manganoxidierer (*Pseudomonas manganoxidans*) und knospende Bakterien (*Pedomicrobium manganicum*) gefunden werden, *Leptothrix sp.*, Actinomyceten oder Pilze seien hingegen unregelmäßig anzutreffen, sodass deren technologische Bedeutung zweifelhaft sei.

Manganoxidierende Mikroorganismen besitzen elementspezifische Elektronenübertragungssysteme, mit deren Hilfe sie in der Lage sind Reaktionen zu katalysieren und die Oxidation zu beschleunigen; ferner setzen Mikroorganismen Oxidationsmittel und Basen frei, welche das Redox- und pH-Milieu verschieben und damit die Dynamik der Stoffumsetzung beeinflussen (Nealson 1983; Ghiorse 1984). So kann eine mikrobiologisch gestützte Manganoxidation infolge verschobener Milieu-Bedingungen an der Grenzfläche Filterkorn-Fluid noch bei pH-Werten von 6,5 stattfinden (Burger et al. 2008). Inwieweit einzelne Bakterien die bei der Manganoxidation freiwerdende Energie unmittelbar im Sinne

einer chemolithotrophen Lebensweise nutzen, kann nach Nealson (2006) bis dato weder abschließend belegt noch verworfen werden. Einigkeit herrscht hingegen darüber, dass Mangan bei den meisten Bakterien überwiegend an ausgeschiedenen Schleim- und Kapselsubstanzen, den extrazellulären Polymeren, ausgefällt und abgeschieden wird (Ghiorse 1984, S. 531; Groth und Czekalla 2004; Katsoyiannis und Zouboulis 2004). Damit wird die bereits von Tillmanns (1914, in Tillmanns 1918, S. 308) postulierte These, dass in erster Linie mikrobielle Manganoxidablagerungen für die Manganabscheidung verantwortlich seien, bestätigt und damit die katalytische Rolle der Mikroorganismen verdeutlicht.

5.2 Verfahren und Materialien der Entmanganung

5.2.1 Aufbereitungsverfahren

Der Deutsche Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. definiert die Entmanganung wie folgt: „Entfernung von Mangan(II) durch Oxidation zu schwerlöslichem Manganoxidhydrat und dessen Abtrennung durch Filtration oder andere Verfahren.“ (DVGW 2005d)

Grundsätzlich kann nach DVGW (2005d) zwischen folgenden Verfahren unterschieden werden:

- Mangan(II)-Filtration: Manganentfernung durch Oxidation von Mangan(II) innerhalb des Filterbetts mit Sauerstoff als Oxidationsmittel
- Mangan(IV)-Filtration: Manganentfernung durch Oxidation von Mangan(II) mithilfe starker Oxidationsmittel und anschließende Filtration der Mangan(IV)-Oxidhydrat-Flocken
- Unterirdische Entmanganung: Manganentfernung durch Oxidation von Mangan(II) im Grundwasserleiter

Im Rahmen der Mangan(II)-Filtration wird das aufzubereitende Wasser vorbelüftet, Mangan(II) wird an mikrobiologischen Strukturen oder katalytisch aktiven Oxiden adsorbiert und oxidiert (vgl. 5.1.1 und 5.1.2). Ein Mangan(II)-Filterbett ist als Einschicht- oder Mehrschichtfilter konzipiert. Als Filtermedien werden Quarzsand, Anthrazit, Grünsand, Zeolithe vulkanischen Ursprungs und basische Filtermaterialien wie Calciumcarbonat oder Dolomit verwendet (Mouchet 1992); auch katalytisch aktive Filtermaterialien in Form oxidbeschichteter oder oxidhaltiger granulierter Minerale kommen zum Einsatz (vgl. 5.2.2).

Im Rahmen der Mangan(IV)-Filtration wird Mangan in vorgelagerten Aufbereitungsstufen oder im Filterzulauf durch den Einsatz von Chlor, Kaliumpermanganat, Chlordioxid oder Ozon in unlösliche Hydroxide überführt (Knocke et al. 1990, S. 7ff). Die anschließende Flockenfiltration erfolgt über inerte Filtermaterialien, in der Regel Quarzsand (DVGW 2005d).

In der unterirdischen Entmanganung wird Mangan durch Infiltration sauerstoffhaltigen Wassers in den Grundwasserleiter entfernt, wobei Mangan in einer den Brunnen umgebenden Zone über mikrobiologisch-autokatalytische Mechanismen oxidiert und abgeschieden wird (DVGW 2005d; Mouchet 1992).

Mangan kann auch durch Fällung, Flockung und Sedimentation sowie im Zuge einer Trockenfiltration entfernt werden; beide Verfahren werden jedoch ausschließlich zur gezielten Enteisenung eingesetzt, können aber dennoch Mangan teilweise eliminieren (DVGW 2005d). Auch kombinierte Verfahren mit Oxidationsmittelzugabe und nachgeschalteter Mikrofiltration kommen zur Anwendung (Ellis et al. 2000; Chen et al. 2011). Ferner lässt sich Mangan(II) über Ionenaustauscherharze entfernen, wobei sich dieses Verfahren aufgrund konkurrierender Effekte von Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen ausschließlich auf

niedrig mineralisierte Wässer beschränkt und Komplikationen aufgrund von Coating und Fouling mit sich bringen kann (Knocke et al. 1990, S. 9). Zur Stabilisierung von Mangan(II) im Trinkwasser können Polyphosphate oder Natriumsilikate eingesetzt werden, jedoch ist deren Anwendung nach Knocke et al. (1990, S. 15) ausschließlich bei einer Mangankonzentration von über 1 mg/l zu empfehlen. Ionenaustausch- und Stabilisierungsverfahren wird in der gängigen Entmanganungspraxis eine untergeordnete Bedeutung zugemessen (Knocke et al. 1990, S. 9,15).

In den letzten beiden Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts entwickelte sich die biologisch gestützte Mangan(II)-Filtration zu einer wirtschaftlichen, zukunftsfähigen Alternative zur Mangan(IV)-Filtration, welche sich insbesondere in Europa durchsetzte (Chiswell und Huang 2006, S. 188f). Nach Bruins et al. (2014b) basiert die Entmanganung in der überwiegenden Anzahl europäischer Wasserwerke heute auf dem Prinzip der Mangan(II)-Filtration. Der Einsatz oxidierender Chemikalien sollte nach Bohm (1992, S. 5) aus ökonomischen und hygienischen Gründen ausschließlich auf Fälle beschränkt werden, in denen weitergehende Aufbereitungsziele verfolgt werden bzw. kurzzeitige Mangan(II)-Konzentrationsstöße bewältigt werden müssen. Abbildung 3 zeigt ein allgemeines Anlagen- und Verfahrensschema einer konventionellen einstufigen Mangan(II)-Filtration.

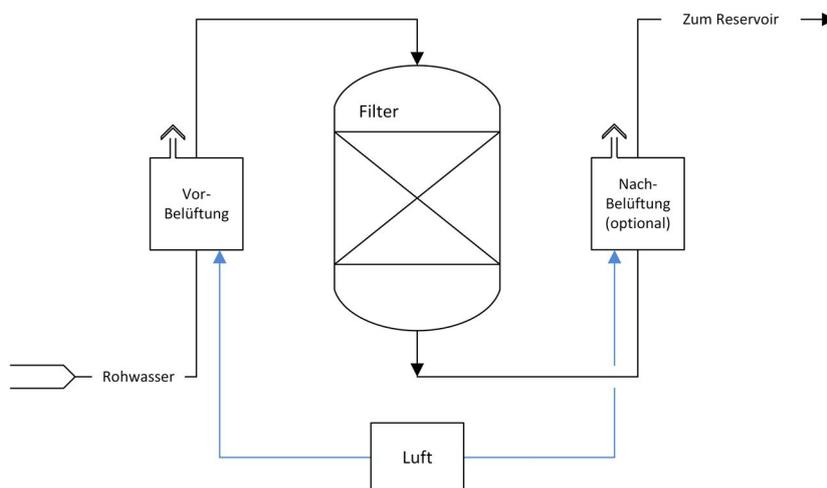


Abbildung 3: Allgemeines Schema Mangan(II)-Filtration (modifiziert nach Bruins et al. 2014b)

Im Rahmen der Mangan(II)-Filtration kann Rohwasser über eine offene oder geschlossene Vor-Belüftung mit Sauerstoff angereichert werden. Offene, drucklose Belüftungseinrichtungen werden angewendet, wenn neben der Sauerstoffanreicherung ein Austrag gelöster Gase vonnöten oder sinnvoll ist. So kann Methan den Filtrationsprozess bei Konzentrationen oberhalb von etwa 0,5 mg/l durch Wachstum methanverwertender Mikroorganismen beeinträchtigen. Gasförmiger Stickstoff, welcher im Zuge der Nitratreduktion im Aquifer entsteht, führt durch mögliche Gasausscheidungen im Filterbett insbesondere bei offenen Filtern zu Problemen. Schwefelwasserstoff und Sulfid üben keinen unmittelbaren Einfluss aus, wohingegen überschüssige Kohlensäure und ein damit einhergehender niedriger pH-Wert ungünstig auf die Oxidation von Mangan(II) wirken. Besteht aufgrund mangelnder Entsäuerungsleistung einer geschlossenen Vor-Belüftung die Notwendigkeit überschüssige Kohlensäure vor Abführung des Wassers zum Reservoir auszutreiben, so kann zusätzlich eine Nach-Belüftung vorgenommen werden. (Groth und Czekalla 2004, S. 502; DVGW 2005d)

Praxisübliche offene Belütfungsverfahren sind Kaskadenbelüftung, Verdüsung oder Pralltellerbelüftung. Zur geschlossenen Belüftung des Zulaufwassers werden Luftzumischer, dynamische Luftzumischer, statische Mischer oder Oxidatoren sowie Reaktoren für einen Eintrag technischen Sauerstoffs verwendet. (Groth und Czekalla 2004, S. 502; Wingrich 2002, S. 49)

Der zentrale Schritt in der Mangan(II)-Filtration ist die Schnellfiltration. Sind Eisen und Mangan in niedriger bis mittlerer Konzentration im Wasser gelöst, so wird diese einstufig, bei erhöhten Konzentrationen zweistufig mit offenen Betonfiltern oder Druckfiltern ausgelegt. In Grundwässern mit sehr hohen Eisengehalten von > 12–20 mg/l bzw. hohen Trübstofffrachten im Rohwasser wird der Filtration eine Sedimentationsstufe vorgeschaltet.

5.2.2 Aufbereitung mithilfe katalytisch aktiver Filtermaterialien

Die Ausbildung katalytisch aktiver Manganoxidschichten auf der Oberfläche von Sandkörnern in Tiefenfiltern wurde erstmalig systematisch von Knocke et al. (1988) untersucht. Im Rahmen dieser und nachfolgender Untersuchungen (Knocke et al. 1991) erwies sich die Effizienz der Manganentfernung als direkte Funktion der $MnO_{x(s)}$ -Konzentration, des Oxidationsgrades und des pH-Werts im Zulaufwasser. Merkle et al. (1997) nutzten diesen als Natural Greensand Effect (NGE) bekannten Mechanismus zur synthetischen Beschichtung von Anthrazit- und Quarzsanden, mit dem Ziel diese Materialien in Tiefenfiltern zu implementieren und so die Effizienz der Manganentfernung im Filtrationsprozess zu verbessern. Verschiedene Autoren testeten den Einsatz katalytisch aktiver, oxidbeschichteter Filtermaterialien in der Trinkwasseraufbereitung. So stellten Kan et al. (2013) eisen- und manganoxidbeschichtete Sande her, um diese in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur auf ihre Adsorptionskapazität gegenüber Mangan(II) zu erproben. Buamah et al. (2008) führten Versuche zur Adsorptionskapazität und -kinetik eisenoxidbeschichteter Sande durch. Pispaaenen und Salanko (2010) sowie Hu et al. (2004) untersuchten die Manganentfernung manganoxidbeschichteter Materialien unter Praxisbedingungen mit manganhaltigem Grundwasser. Bruins et al. (2015b) wiederum betrachteten eisen- und manganbeschichtete Sande mit dem Fokus auf ihre Einarbeitungszeit im Entmanganungsfilter.

Kommerziell werden katalytisch aktive, granuliert Mineral- oder Minerale mit katalytischer Oberflächenbeschichtung angeboten. Diese katalytisch aktiven Materialien können wahlweise im Rahmen der Mangan(II)- oder der Mangan(IV)-Filtration eingesetzt werden, um unabhängig vom Betriebsmodus die Oxidation von Eisen und Mangan zu katalysieren (Kohl und Medlar 2006, S. 41). Wolf (2014, S. 114ff) nennt beispielhaft am Markt erhältliche Filtermaterialien:

- manganoxidhaltige Minerale: Greensand®, MTM®, Pyrolox®
- manganoxidbeschichtete Minerale: FMH®, GreensandPlus®

Im Falle von Greensand® und GreensandPlus® (auch Grünsand) handelt es sich um Glaukonit-Sande, die synthetisch mit Manganoxid beschichtet wurden. Granulierte manganoxidhaltige Erze werden z.B. unter den Markennamen MTM® und Pyrolox® vertrieben. FMH® bezeichnet ein manganoxidhaltiges Filtermaterial auf der Basis von Dolomitgestein (Wolf 2014, S. 114ff). Buamah (2008) und Skoczko et al. (2015) führten vergleichende Untersuchungen manganoxidhaltiger Mineral-Granulate und beschichteter Mangangrünsande durch. Buamah (2008) beobachtete die höchste Entmanganungsleistung im Falle eines natürlichen Manganerzes mit dem Markennamen Aquamandix®, wohingegen nach Untersuchungen von Skoczko et al. (2015) Grünsand Mangan am effizientesten im Filtrationsprozess reduzierte. Im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen werden vorkonditionierte Glaskugeln verwendet, die mit einem katalytisch aktiven Manganerzpulver beschichtet wurden. Dieses wurde über Vermahlung des kommerziell erhältlichen Manganerz-Granulates GENO®-Fermanit gewonnen, das als Vergleichsmaterial im Rahmen der Untersuchungen zur Prozesseignung der Glaskugelkollektoren zur Anwendung kommt (vgl. 6.1).

5.3 Glaskugeln in der Wasseraufbereitung

Bereits Fitzpatrick und Spielman (1973) setzten Glaskugeln modellhaft als Filtermittel ein, um grundlegende Mechanismen der Partikelabscheidung im Tiefenfilterbett zu untersuchen. Über die systematische Variation von Kugelgröße, Partikelgröße, Flussrate und Ionenstärke waren sie in der Lage über einen breiten Bereich Filterkoeffizienten zu bestimmen, Zetapotentiale abzuleiten und so auf das Maß der Partikelentfernung zu schließen. Eingehende Untersuchungen verschiedener Filtermaterialien unter Berücksichtigung ihrer Oberflächenstruktur nahmen Gimbel und Sontheimer (1980) und Gimbel (1982) vor. Sie betrachteten vergleichend den Einfluss der Oberflächenstruktur verschiedener granularer Materialien sowie von rauen und glatten Glaskugeln auf die Partikelabscheidung und beurteilten das Verhalten von Tiefenfiltern im Hinblick auf die Filterkornstruktur. Silliman (1994) betrachtete unterschiedlich angeordnete Glaskugelschüttungen in Tiefenfilterbetten im Hinblick auf die Abscheideleistung mikropartikulärer Latexkugeln. Ghidaglia et al. (1996) untersuchten hydrodynamische Wechselwirkungen im Hinblick auf die Abscheidung von Partikeln, die in unterschiedlicher Zeitabfolge in ein Tiefenfilterbett mit monodispersen Glaskugeln eingebracht wurden.

Huang et al. (1999) untersuchten die Abscheidung natürlich vorkommender Wasserinhaltsstoffe – Algen und Tonpartikel – im Glaskugel-Filterbett bei verschiedenen pH-Werten und Ionenstärken. Mota et al. (2006) variierten mit Glaskugelschüttungen verschiedener Größenordnungen gezielt die Porentopologie eines Tiefenfilterbetts. Sie untersuchten die Eigenschaften dieser Schüttungen im Hinblick auf die Filtration verschiedener Partikelgeometrien, indem sie beispielhaft Latex-Sphären, Hefen und stäbchenförmige Bakterien filtrierten. Syngouna und Chrysikopoulos (2015) verglichen Co-Transport-Mechanismen von Viren und Tonpartikeln in teilgesättigten Glaskugel-Filterbetten und stellten den Einfluss der Kapillarkräfte bei deren Abscheidung heraus.

Verschiedene Autoren beschreiben die Anwendung funktioneller, oberflächenmodifizierter Glaskugeln in der Wasseraufbereitung. So setzten Lee et al. (2001) sowie Kim und Lee (2005) erfolgreich TiO_2 -beschichtete Glaskugeln zur Inaktivierung der Photosyntheseaktivität verschiedener Cyanobakterien in eutrophen Gewässern ein und waren so in der Lage das Algenwachstum wirksam zu kontrollieren. Auch Karches et al. (2001) fixierten erfolgreich TiO_2 als photokatalytische Substanz auf Glaskugeloberflächen und bestätigten die photokatalytische Aktivität und Beständigkeit der Beschichtung im fluidisierten Filterbett. Ferguson und Hering (2006) konnten die photokatalytische Aktivität TiO_2 -beschichteter Glaskugeln im Hinblick auf die Oxidation von As(III) zu As(IV) zeigen und schlossen so auf die leichtere Entfernbarkeit im Filtrationsprozess, wohingegen Danish et al. (2013) mithilfe TiO_2 -nanobeschichteter Glaskugeln erfolgreich Arsen aus wässriger Lösung im Labormaßstab entfernten.

Ferner setzten verschiedene Autoren versuchsweise oberflächenmodifizierte Glaskugeln zur selektiven Entfernung von Schwermetallen aus wässriger Lösung ein. So konnten Torkshavand et al. (2014) mehr als 90 % Cu(II) aus wässriger Lösung auf der Oberfläche APTES-beschichteter (3-aminopropyltriethoxysilan-beschichteter) Glaskugeln im Säulenversuch abscheiden. Auch Ozmen et al. (2009) verwendeten APTES-beschichtete Glaskugeln, die sie nach weitergehender Behandlung mit Glutaraldehyd erfolgreich zur Cr(VI)- und Pb(II)-Entfernung erprobten. Liu et al. (2002) optimierten diese Technologie, indem sie zusätzlich Chitosan auf der Oberfläche von Glaskugeln fixierten; im Rahmen von Säulenversuchen wiesen sie die Abscheidung diverser Metallionen (Ag(I), Cd(II), Cu(II), Fe(III), Pb(II)) auf der Glaskugeloberfläche nach. Auch Gubbuk et al. (2013) verwendeten amino-funktionalisierte Glaskugeln, um das Sorbens Calixaren auf der Oberfläche zu fixieren, mithilfe dessen sie daraufhin erfolgreich Cu(II) und Pb(II) aus wässriger Lösung entfernten.

Detaillierte Untersuchungen hinsichtlich der Abscheideleistung oberflächenmodifizierter Glaskugeln in der Tiefenfiltration von Trinkwasser unternahmen Shellenberger und Logan (2002). Vergleichend

betrachteten sie die Eignung glatter und chemisch aufgerauter Glaskugeln im Hinblick auf eine Entfernung anorganischer Kolloide und Bakterien. Auch Shriver-Lake et al. (2002) waren in der Lage Bakterien an der Oberfläche silanisierter APTES-beschichteter Glaskugeln zu immobilisieren. Oberflächen-silanisierte Glaskugeln setzten auch Jradi et al. (2013) ein. So entfernten die Autoren erfolgreich Stearinsäure aus Modellwässern und empfehlen den Einsatz silanisierter Glaskugeln zur Entfernung lipophiler Substanzen aus Prozessabwässern der Papierindustrie.

Katalytisch aktive Glaskugeln mit funktionalisierter Oberfläche zur Entmanganung von Wasser im Allgemeinen und damit auch von Trinkwasser im Speziellen wurden bisher ausschließlich im Rahmen eigener labortechnischer Versuche hergestellt und untersucht (Rose et al. 2017). Die im Rahmen dieser Vorarbeiten entwickelten pulverbeschichteten, katalytisch aktiven Glaskugelkollektoren wurden erfolgreich erprobt und sind zentraler Bestandteil des zu entwickelnden Tiefenfiltrations-Verfahrens. Die Herstellung der katalytisch aktiven Kugelkollektoren wird in Kapitel 6.1.1 erläutert.

5.4 Beurteilungsgrundlagen

5.4.1 Filtermaterialien

Die chemische und physikalische Stabilität sowie die hydraulischen Eigenschaften sind zentral für die Beurteilung eines Filtermaterials im Tiefenfilter. Bei der Ausarbeitung europäischer Standards lag der Hauptfokus auf dem Grundsatz, dass sich bei einem Einsatz von Filtermaterialien die Konzentration unerwünschter Stoffe im Filtrat gegenüber der Rohwasserkonzentration nicht erhöhen dürfe (Stevenson 1994). Im Gegensatz zur chemischen wurde der physikalischen Beständigkeit traditionell wenig Bedeutung beigemessen, da sowohl in der klassischen Partikelfiltration als auch in der Enteisungs- und Entmanganungsfiltration vorwiegend Quarzsand mit hoher Abriebfestigkeit Verwendung fand. Erst der Einsatz wenig abriebbeständiger granulierter Kornkohlen und Anthrazite rückte dieses Thema in den Fokus, da Materialverluste und eine Reduktion der Korngröße die Filterleistung beeinflussen (Humby und Fitzpatrick 1996). Produktspezifische Beschaffenheiten wie Dichte, Kornform, Oberflächenbeschaffenheit und Korngrößenverteilung sind insbesondere bei einer Mehrschichtfiltration von Interesse, da diese Kriterien mittelbar oder unmittelbar das Schichtungsverhalten im Filterbett im Anschluss einer Rückspülung bestimmen; diese Eigenschaften sind daher zentrale Qualitätskriterien für eine Verwendung im Mehrschichtfilter (Warden 1983; DVGW 2005b). Im Einschichtfilter nehmen insbesondere die Korngrößenverteilung und die Kornform eines Filtermaterials unmittelbaren Einfluss auf das hydraulische Verhalten während Filtration und Rückspülung, sodass die Eignung eines Filtermaterials über eine Untersuchung der hydraulischen Kennwerte direkter und zuverlässiger beurteilt werden kann als über eine Untersuchung genannter Produktcharakteristika.

Die Abriebfestigkeit, d.h. die physikalische Beständigkeit eines Filtermaterials, äußert sich durch dessen Ausmaß von Kornbruch und den Abbruch von Ecken und Kanten im Lebenszyklus. Nach Humby et al. (1996) können drei Bedingungen für Abriebverlust verantwortlich sein: (a) Handling bei Transport und Befüllung, (b) statische Schwerkraft im Filterbett und (c) Scherkräfte während des Rückspülbetriebs. Im Rahmen des Handlings wird Kornbruch bzw. -abbruch durch eine Verdichtung des Filterbetts verstärkt. Die statische Schwerkraft ist ausschließlich bei weichen Ionenaustauscherharzen von Bedeutung. In Bezug auf die Rückspülung gilt: je intensiver die Rückspülung, desto stärker der Abrieb; Materialaustrag und eine verminderte Filterleistung sind die Folge (DVGW 2005a). Während Laborverfahren nach Ives (1990) oder Warden (1983) lediglich qualitative Angaben zur Materialbeständigkeit zulassen, erlauben Untersuchungen nach Humby und Fitzpatrick (1996) Aussagen zur Abrieb-

festigkeit im laufenden Prozess. Humby und Fitzpatrick (1996) untersuchten die Abriebverluste infolge einer intensiven Luft/Wasser-Rückspülung unter den Bedingungen des sogenannten Collapse-Pulsing. Collapse-Pulsing bezeichnet nach Amirtharajah (1993) die Bildung von Lufthohlräumen und ihr unmittelbares Kollabieren im Filterbett und beschreibt den optimalen Rückspülmodus zur Entfernung abgetrennter Partikel aus einem Tiefenfilter.

Ein Filtermaterial muss chemisch beständig sein, wenn im Rahmen einer Entmanganungsfiltration Trinkwasser gewonnen wird. In diesem Zusammenhang gelten die Anforderungen der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001), insbesondere der „Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001“. § 11 Absatz 3 sieht eine Aufnahme von Stoffen oder Verfahren ausschließlich dann vor, wenn diese hinreichend wirksam sind und keine vermeidbaren oder unvermeidbaren Auswirkungen auf Gesundheit und Umwelt ausüben. Filtermaterialien dürfen daher während des Filterbetriebs keine unerwünschten Stoffe an das Wasser abgeben, ausgenommen gesundheitlich, geruchlich und geschmacklich unbedenkliche Anteile, die technisch unvermeidbar sind und den Betrieb nicht stören (DVGW 2005b). Dennoch ist bei Filtermaterialien abhängig von Materialart, Porosität und Benetzungsgrad eine Abgabe toxischer Stoffe möglich (DVGW 2005b). Das Umweltbundesamt (2012) weist daher in Bezug auf § 11 der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) darauf hin, dass das in DIN EN 12902 beschriebene Prüfverfahren für körniges Material zur Abschätzung einer möglichen Auslaugung des Materials an chemischen Parametern herangezogen werden kann.

Die hydraulischen Eigenschaften eines Filtermaterials sind wesentlich für die Effizienz von Filtration und Rückspülung. Die notwendige mechanische Arbeit zur Förderung des Wassers im Fließsystem Filter ergibt sich summarisch aus der Hub-Arbeit und den Reibungsverlusten. Die Hub-Arbeit berechnet sich aus der Höhendifferenz zwischen Wasser-Einlass im Filtermodul und der Höhe des Wasserspiegels im Reservoir. Reibungsverluste im Filter summieren sich aus: (a) Verluste in der Rohrleitung und aufgrund von Einbauten, (b) Verluste bei Eintritt in den Filter und Austritt aus dem Filter, (c) Verluste im Filter. In Anhang G wird die Gesamt-Energiebilanz des Fließsystems Filter einschließlich resultierender Reibungsverluste dargestellt. Die reibungsbedingten Verluste im Fließsystem wirken sich auf den Leistungsbedarf von Zulauf- und Rückspül-Pumpe und damit auf die Kosten bei Anschaffung und Betrieb aus (vgl. Kapitel 8.5). Die Reibungsverluste im Filter können im Rahmen eines kontrollierten Betriebes des Filters bei steigenden Spülwassergeschwindigkeiten bei gleichzeitiger Auslesung der Differenzdrücke über das Filterbett bestimmt werden. Bei einem Betrieb im Aufstrom können über die statischen Bedingungen im Bett hinaus neben den Druckverlusten die Bewegungszustände des Betts aufgezeichnet werden. Diese Beobachtungen erlauben Aussagen zum hydraulischen Verhalten am Übergang zur Wirbelschicht, zu Spülgeschwindigkeiten sowie zum Setzungsverhalten im Anschluss an eine Rückspülung.

5.4.2 Filtration und Rückspülung

Die Filtration kann anhand konkreter verfahrenstechnischer Untersuchungen bewertet werden. Neben einer effizienten Manganabscheidung und einer schnellen Einarbeitung des Filterbetts werden lange Filterlaufzeiten bei störungsfreiem Betrieb angestrebt. Eine mikrobiell gestützte Verfahrensführung ist wesentlich für eine effektive Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV)-Oxid und dessen Abscheidung im Filterbett (u.a. Bohm 1992; Groth und Czekalla 2004, S. 497; Katsoyiannis und Zouboulis 2004). Eine schnelle mikrobielle Einarbeitung wird bei stabilen Redoxpotentialbedingungen erreicht (Bohm 1992, S. 38ff). Förderlich sind darüber hinaus erhöhte Mangankonzentrationen im Filterzulauf sowie eine strukturierte und adsorptive Materialoberfläche gegenüber Mangan(II) (Bohm, S. 122f, Aziz und Smith 1992; Aziz und Smith 1996; Bruins et al. 2015a, 2015b).

Eine konstante Filtratgüte im Anschluss an die Rückspülung ist Voraussetzung einer störungsfreien Filtration. Um lange Filterlaufzeiten zu realisieren gilt es Verbackungen und damit die Entwicklung nicht durchströmter Bereiche zu vermeiden. Eine regelmäßige Filterspülung gewährleistet den Ausstrom partikulärer und schichtförmiger Ablagerungen aus dem Zwischenraumvolumen des Filters bzw. von der Materialoberfläche des Filtermediums. Bei erhöhter Verbackungsgefahr ist die Durchführung zusätzlicher regelmäßiger Luftspülungen empfehlenswert. (DVGW 2005c; DVGW 2005e)

Eine Bewertung der Rückspülungen kann daher im Hinblick auf den eigentlichen Filtrationsbetrieb, in Bezug auf die Eigenschaften des Filtermaterials sowie hinsichtlich des Stoffaustrages im Zuge der Rückspülung bewertet werden. Der Filterbetrieb kann über die Filtratgüte im Anschluss an die Filtration sowie über eine vergleichende Betrachtung des Differenzdrucks über die Betthöhe im Vorfeld sowie im Anschluss an die Rückspülung bewertet werden. Eine materialbezogene Bewertung berücksichtigt die konkreten Eigenschaften des Filtermaterials. Insbesondere Änderungen hinsichtlich Schichtdicke und -masse können Auskunft über ein mögliches Filterkornwachstum geben. Eine detaillierte Betrachtung der Schichtzusammensetzung sowie deren mögliche Veränderung im zeitlichen Verlauf der Filtration erlauben eine Beurteilung der Rückspüleffizienz in Bezug auf einzelne Schichtkomponenten. Eine Betrachtung des Rückspülsediments im Spülabwasser im zeitlichen Verlauf der Rückspülung erlaubt eine Bewertung der Filterspülung in Anbetracht des Massenausstrags filtrierter Stoffe nach vorangegangener Rückspülung sowie der Rückspülmodalitäten allgemein (Bohm 1992, S. 124ff; DVGW 2005e). Der Massenausstrom kann über eine Analytik relevanter Wasserinhaltsstoffe (insbesondere Mn, Fe, Ca) des sauer gelösten Rückspülsediments im Spülabwasser, gefolgt von einer Frachtberechnung im Rückspülvolumen bestimmt werden. Ein Vergleich mit dem Gesamteintrag dieser Elemente nach vorangegangener Rückspülung ermöglicht eine Bewertung der Rückspüleffizienz. Der Verlauf der Rückspülkurven lässt eine Beurteilung der gewählten Spülphasen hinsichtlich ihrer Reinigungsleistung und der notwendigen Länge einer Spülphase zu.

5.5 Mangan(II)-Oxidation in der Mangan(II)-Filtration

5.5.1 Kinetik

Die Oxidation von Mangan durch Sauerstoff ist eine Reaktion erster Ordnung und kann allgemein beschrieben werden (Bohm 1992, S. 14):

$$\frac{-dc(\text{Mn}^{2+})}{dt} = k * c(\text{Mn}^{2+}) \quad (5.4)$$

In homogener Lösung hängt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von den Bedingungen der Wassermatrix ab. Diem und Stumm (1984) führten Untersuchungen mit Modellwässern durch, welche natürlichen Seewässern nachempfunden wurden. Die Autoren beobachteten bei nicht übersättigten Wässern in Abwesenheit katalytisch aktiver Substanzen und Mikrobiologie über einen Zeitraum von sechs bis sieben Jahren keinerlei Oxidation von Mangan(II) in Lösung.

Im Falle einer Übersättigung von Mangan(II)-Ionen entstehen Manganoxide (MnO_x), die in der Lage sind die Oxidation von Mangan(II) zu katalysieren. Der nicht-katalytische Term kann daher um einen autokatalytischen Term wie folgt ergänzt werden (Bohm 1992, S. 71ff):

$$\frac{-dc(Mn^{2+})}{dt} = k_1 * c(Mn^{2+}) + k_2 * c(Mn^{2+}) * c(MnO_x) \quad (5.5)$$

Es wird deutlich, dass eine homogene Mangan(II)-Oxidation durch heterogene autokatalytische Mechanismen beschleunigt wird. Für die Geschwindigkeitskonstante des autokatalytischen Terms werden in der Literatur keine einheitlichen Werte angegeben, was nach Stumm (1995, S. 571) auf Unterschiede der katalytischen Aktivität verschiedener Manganoxide zurückzuführen ist.

In der Mangan(II)-Filtration überwiegen mikrobiologische Effekte. Insbesondere bei pH-Werten von 7–8, bis hin zu pH-Werten von 6,5 können oxidierende Mikroorganismen Mangan effektiv abscheiden (Katsoyiannis und Zouboulis 2004; Burger et al. 2008).

Bohm (1992, S. 71) beschreibt das Geschwindigkeitsgesetz der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration (Mangan(II)-Filtration) daher ausführlich mithilfe folgender Gleichung:

$$\frac{-dc(Mn^{2+})}{dt} = k_1 * c(Mn^{2+}) + k_2 * c(Mn^{2+}) * c(Partikel) + k_3 * c(Mn^{2+}) * c(MnO_x) + k_4 * c(Mn^{2+}) * c(MnO_x + Mikrobiologie) \quad (5.6)$$

Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten können über eine Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_{ges} zusammengefasst werden (Bohm 1992, S. 72):

$$\frac{-dc(Mn^{2+})}{dt} = k_{ges} * c(Mn^{2+}) \quad (5.7)$$

wobei:

$$k_{ges} = k_1 + k_2 * c(Partikel) + k_3 * c(MnO_x) + k_4 * c(MnO_x + Mikrobiologie) \quad (5.8)$$

Der Anteil k_1 entspricht dem Anteil homogener Manganoxidbildung und kann aufgrund der extrem langsamen Reaktion vernachlässigt werden. Der Anteil $k_2 * c(Partikel)$ kann im laufenden Betrieb ebenfalls vernachlässigt werden, da dieser ausschließlich den heterogen katalysierten Einarbeitungsbeginn repräsentiert. Der Anteil $k_3 * c(MnO_x)$ beschreibt die physikalisch-chemische heterogene Autokatalyse der Entmanganung. Dieser Anteil an der Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_{ges} fällt im Vergleich zu k_1 und $k_2 * c(Partikel)$ deutlich höher aus. Der Anteil $k_4 * c(MnO_x + Mikrobiologie)$ steht repräsentativ für die mikrobiologische Katalyse der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration und ist unmittelbar an die Anwesenheit von Manganoxid gekoppelt, da dieses den Mikroorganismen günstige Besiedlungsbedingungen bietet. Bei erfolgreicher Einarbeitung kann dieser Anteil als konstant angesehen werden. (Bohm 1992, S. 71ff)

Nach Bohm (1992, S. 131) sind Bakterien für 90 % der Gesamtentmanganung verantwortlich. Auch Groth und Czekalla (2004, S. 483) weisen den Mikroorganismen eine Schlüsselrolle zu, da diese mithilfe von Enzymen in der Lage sind die Bedingungen für Stoffumsetzungen durch eine rasche Oxidation bzw. durch eine lokale Verschiebung der Redoxspannung zu beschleunigen.

Im Hinblick auf Mangan(II) handelt es sich im Falle der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration damit um eine heterogene, fremdkatalytisch induzierte, autokatalytisch und primär mikrobiologisch katalysierte Reaktion pseudoerster Ordnung (Bohm 1992, S. 73).

Im Rahmen einer Untersuchung von Filtrationsmechanismen kann nach Bohm (1992, S. 73) die mittlere Verweilzeit des aufzubereitenden Wassers im Filter durch Filterparameter beschrieben werden:

$$t_W = \frac{V_W}{Q_W} = A * l * \frac{n}{Q_W} = l * \frac{n}{v} \quad (5.9)$$

t_W	mittlere Verweilzeit Wasser im Filterbett [s]
V_W	Volumen Wasser im Filterbett [m ³]
Q_W	Volumenstrom Wasser [m ³ /s]
A	Filterfläche [m ²]
l	Filterbettlänge [m]
n	Bettporosität [-]
v	Filtergeschwindigkeit [m/s]

Da stationäre Flüssigkeitsfilme am Korn de facto Hohlraumverkleinerungen bewirken und sich damit die Verweilzeit im Filterbett verkürzt, kann zur Berechnung der Verweildauer anstelle der trockenen Schüttungsporosität ($n_{trocken}$) die feuchte Schüttungsporosität (n_{feucht}) verwendet werden (Bohm 1992, S. A3).

Damit kann Formel 5.7 wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{-dc(Mn^{2+})}{dl} = k_{ges} * \frac{n_{feucht}}{v} * c(Mn^{2+}) \quad (5.10)$$

Durch Integration in den Grenzen des Rohwassermangangehaltes $c(Mn^{2+})_0$ und der Mangankonzentration im Filtrat $c(Mn^{2+})_l$ sowie vom Filterbeginn bis zum Filterende ergeben sich nach Bohm (1992, S. 74) folgende Gleichungen:

$$- \int_{c(Mn^{2+})_0}^{c(Mn^{2+})_l} \frac{1}{c(Mn^{2+})} * dc(Mn^{2+}) = k_{ges} * \frac{n_{feucht}}{v} * \int_0^l dl \quad (5.11)$$

$$\ln \left[\frac{c(Mn^{2+})_0}{c(Mn^{2+})_l} \right] = k_{ges} * n_{feucht} * \frac{l}{v} \quad (5.12)$$

$$k_{ges} = \frac{v}{n_{feucht} * l} \ln \left[\frac{c(Mn^{2+})_0}{c(Mn^{2+})_l} \right] \quad (5.13)$$

Hieraus lässt sich das Geschwindigkeitsgesetz der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration ableiten (Bohm 1992, S. 74):

$$v = (k_{ges} * n_{feucht} * l) / \ln \left[\frac{c(Mn^{2+})_0}{c(Mn^{2+})_l} \right] \quad (5.14)$$

Zur Vorhersage der Mangankonzentration im Ablauf gilt demzufolge:

$$c(Mn^{2+})_l = c(Mn^{2+})_0 * e^{-k_{ges} * n_{feucht} * \frac{l}{v}} \quad (5.15)$$

Eine Mangan(II)-Filtration kann mithilfe von Bemessungsgleichungen ausgelegt werden (Lamm 1974, Bohm 1992). Die Geschwindigkeitskonstante k_{ges} eignet sich jedoch nicht zur Ableitung einer Bemessungsgleichung, da diese selbst eine Funktion der Filtergeschwindigkeit bzw. der durch die Filtergeschwindigkeit beeinflussten Transportprozesse ist. Zur Entwicklung einer geeigneten Bemessungsgleichung müssen die wesentlichen physikalisch-chemischen Kriterien bekannt sein, die unmittelbaren Einfluss auf die Entmanganungsfiltration nehmen.

5.5.2 Physikalische und chemische Einflussfaktoren

Verschiedene Autoren leiteten anhand von Filterversuchen sowie mithilfe theoretischer Betrachtungen äußere Faktoren ab, welche unmittelbaren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Entmanganungsfiltration nehmen. Kowal (1969 in Lamm 1974, S. 35ff) untersuchte systematisch die Abhängigkeit der autokatalytisch-adsorptiven Entmanganung in Bezug auf charakteristische, die Filtration betreffende Einflussfaktoren, konnte aber ausschließlich generelle Aussagen treffen und einen allgemeingültigen Verlauf der Mangankonzentration im Filterbett ableiten. Graveland (1971) gelang es erstmalig die Mechanismen der Entmanganung im Rahmen von Durchfluss- und Kreislauf-Laborfilterversuchen mit Modellwasser systematisch zu erfassen und mathematische Zusammenhänge zu formulieren. Graveland (1971) führte seine Versuche mit synthetisch beschichtetem Filtersand ohne Einsatz oxidierender Chemikalien und unter Ausschluss mikrobiologischer Einflüsse im schwach alkalischen Milieu durch. Aufbauend auf seinen Beobachtungen der physikalisch-chemischen Wirkmechanismen leitete er erfolgreich ein Modell zur Vorhersage der Entmanganungsgeschwindigkeit ab, ließ jedoch mikrobiologische Einflussfaktoren unberücksichtigt. Lamm (1974) führte Versuche mit Praxiswasser unter Berücksichtigung manganoxidierender Mikroorganismen durch. Neben prozesstechnischen Parametern wie Filtergeschwindigkeit und Filterbetttiefe erfasste er materialspezifische Kriterien wie Adsorptionskapazität, Kornform und Korngrößenverteilung des Filtermaterials. Ferner schloss Lamm (1974) wasserchemische Parameter wie die Konzentration verschiedener Ionen sowie den pH-Wert und die Wassertemperatur in seine Betrachtungen ein. Aus den beobachteten mathematischen Zusammenhängen leitete Lamm (1974) eine Gleichung zur Bemessung von Entmanganungsfiltern ab, die viele Jahre als Werkstandard in der ostdeutschen Wasserwirtschaft praktisch angewendet wurde (Bohm 1992, S. 17). Bohm (1992) berücksichtigt in einer umfangreichen Betrachtung die Ergebnisse früherer Autoren, insbesondere von Graveland (1971) und Lamm (1974). Durch die theoretische Bewertung dieser Ergebnisse, die Einbeziehung umfangreicher Praxisdaten sowie mithilfe eigener Kleinfilterversuche gelingt es Bohm (1992, S. 116ff) die jeweiligen Wirkmechanismen mathematisch zu beschreiben und in eine eigene Bemessungsgleichung für quarzförmige und dolomitische Filtermaterialien zu überführen. Rathsack (1995a, 1995b) entwickelte die Theorie von Lamm (1974) weiter, leitete eigene Gesetzmäßigkeiten ab und formulierte eine Bemessungsgleichung, welche Ammonium als Teilprozess der Entmanganung einbezieht. Das Modell nach Rathsack konnte sich aufgrund seiner Komplexität jedoch nicht in der Aufbereitungspraxis etablieren (Wingrich 2002, S. 186).

Aktuell entspricht das Bemessungsverfahren nach Bohm dem gegenwärtigen Stand der freien Bemessung von Entmanganungsfiltern (Wingrich, 2002, S. 185). Auch die Bemessung nach Lamm (1974) kann nach wie vor herangezogen werden, um eine Mangan(II)-Filtration hinreichend genau auszulegen (Wingrich 2002, S. S.175). Das Bemessungsverfahren nach Graveland (1971) verspricht eine zuverlässige Konzipierung einer physikalisch-chemischen Entmanganungsfiltration (Bohm 1992, S. 82). Die Bemessungsgleichungen der vorgenannten Autoren einschließlich der Randbedingungen ihrer Anwendung werden in Anhang E dargestellt.

Unter besonderer Berücksichtigung der Erkenntnisse nach Bohm (1992) werden nachfolgend die äußeren Einflussfaktoren auf die Geschwindigkeit der Entmanganungsfiltration erörtert.

Temperatur und Aktivierungsenergie

Zur funktionellen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Entmanganungsfiltration kann die Arrhenius-Gleichung verwendet werden:

$$k = A * e^{-\frac{E_A}{R*T}} \quad (5.16)$$

k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [-]
A	Präexponentieller Faktor [-]
E_A	Aktivierungsenergie [J/mol]
R	universelle Gaskonstante (8,314) [J/(mol*K)]
T	Temperatur [K]

Nach Groth und Czekalla (2004, S. 481) bewirkt eine Temperaturerhöhung um 10 °C eine Beschleunigung der Brownschen Molekularbewegung und eine damit einhergehende Geschwindigkeitserhöhung chemischer Reaktionen um den Faktor 2 bis 3. Die Auswertungen von Bohm (1992, S. 98) bestätigen diesen Zusammenhang; eine Temperaturerhöhung von 11 °C auf 22 °C hat eine Steigerung der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 2 (Morgan und Stumm, 1964), 2,5 (Graveland 1971) bzw. 1,7 (Lamm 1974) zur Folge. Graveland und Heertjes (1975) untersuchten den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der katalysierten Entmanganung im Temperaturbereich von 5–40 °C und ermittelten eine Aktivierungsenergie von $E_A = 14 \text{ kcal/mol} = 58.600 \text{ J/mol}$. Bohm (1992, S. 98) ermaß im Rahmen eigener Untersuchungen unter Berücksichtigung der Ergebnisse nach Graveland (1971) und Lamm (1974) eine Aktivierungsenergie von $E_A = 43.900 \text{ J/mol}$.

Der Einfluss der Temperatur auf die Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration kann nach Bohm (1992, S. 98) damit wie folgt beschrieben werden:

$$k_{ges} = k_{ges1} * e^{-\frac{5.280}{T}} \quad (5.17)$$

k_{ges1}	Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration ohne Einfluss der Temperatur (unter Vernachlässigung des präexponentiellen Faktors der Arrhenius-Gleichung) [h^{-1}]
------------	---

Filtergeschwindigkeit und Leerbettkontaktzeit

Sowohl die Filtergeschwindigkeit als auch die Verweilzeit des Wassers im Filterbett können nach Gleichung 5.9 berechnet werden. Die tatsächliche Verweilzeit im Filterbett ist in der Wasseraufbereitungspraxis wenig geläufig. Als Auslegungs- bzw. Bewertungsgrundlage wird die sogenannte Leerbettkontaktzeit (*EBCT* – Empty Bed Contact Time) verwendet. Die *EBCT* beschreibt die notwendige Zeit zur Wasserfüllung einer leeren Säule und wird wie folgt definiert:

$$EBCT = \frac{l}{v} \quad (5.18)$$

l	Filterbettlänge [m]
v	Filtergeschwindigkeit [m/h]

Nach Gleichung 5.13 haben wachsende Filtergeschwindigkeiten eine Erhöhung der Gesamtgeschwindigkeitskonstante zur Folge. Bohm (1992, S. 101) begründet dies mit einer Erhöhung der Kontakthäufigkeit bzw. einer Beschleunigung der Transportvorgänge im Entmanganungsprozess und beschreibt diesen Zusammenhang im laminar durchströmten Filterbett wie folgt:

$$k_{ges} = k_{ges2} * v^a \quad (5.19)$$

k_{ges2} Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration ohne Einfluss der Filtergeschwindigkeit [m^{-1}]
 $0 < a \leq 1$

Die maximale Filtergeschwindigkeit und damit die minimale Leerbettkontaktzeit $EBCT_{min}$ ist jedoch limitiert, da die verfügbare Reaktionszeit im Filterbett unzureichend ist um Mangan vollständig zu oxidieren. De Bruins et al. (2014) ermittelten im Zuge einer Bewertung von über 100 Filteranlagen der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration maximal mögliche Filtergeschwindigkeiten von 10,5 m/h bei 2 m Betthöhe; als $EBCT_{min}$ geben sie 11,5 min an.

Filterkorndurchmesser und Bedeckungsgrad

Im Falle eines kugelförmigen Filtermaterials ist der Filterkorndurchmesser bei gegebenem Materialvolumen indirekt proportional zur Filterkornoberfläche und ist damit Ausdruck der verfügbaren reaktiven Oberfläche. Verschiedene Autoren beobachteten eine verbesserte Manganabscheidung bei kleineren Partikeldurchmessern (Aziz und Smith 1996; Buamah et al. 2008). Mathematisch wurde dieser Zusammenhang von Graveland und Heertjes (1975) beschrieben, die den mittleren Durchmesser verschiedener Fraktionen katalytisch aktiver Filtermaterialien im Laborsäulenexperimenten variierten und einen Einfluss des mittleren Filterkorndurchmessers auf die Geschwindigkeitskonstante der Entmanganung von $d_m^{-1,11}$ ermittelten. Bohm (1992) bezieht sich aus Gründen der Vergleichbarkeit zu Lamm (1974, S. 64) auf den vereinfachten wirksamen Korndurchmesser d_{w^*} nach Kittner et al. (1985) (gemäß Anhang D Gleichung 10.6) und gibt den Einfluss des Filterkorndurchmessers auf die Gesamtgeschwindigkeitskonstante mit $d_{w^*}^{-1}$ an.

Die zugängliche katalytisch aktive Oberfläche des Filterkorns ist nicht allein von der Filterkorngröße, sondern auch vom Grad der Oberflächenbedeckung abhängig. In Abhängigkeit der Rückspülintensität kann katalytisch aktives Material in unterschiedlichen Anteilen von der Oberfläche abgetragen werden. Bohm (1992, S. 99) führte daher einen Bedeckungsgrad B ein, der auf Grundlage der optischen Wahrnehmbarkeit oxidischer Anteile auf der Materialoberfläche abgeleitet wird. Bohm (1992, S. 100) formuliert den Einfluss des Filterkorndurchmessers und des Bedeckungsgrades der Filtermaterialoberfläche mit Manganoxiden auf die Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration wie folgt:

$$k_{ges} = k_{ges3} * d_{w^*}^{-1} * B \quad (5.20)$$

k_{ges3} Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration ohne Einfluss von wirksamem Korndurchmesser und Bedeckungsgrad [$mm \cdot h^{-1}$]
mit $d_{w^*} = 1 - 3 \text{ mm}$ und $0,3 < B \leq 1$

Die Begrenzung des wirksamen Korndurchmessers d_{w^*} auf einen minimalen Korndurchmesser $d_{w^*} = 1 \text{ mm}$ nimmt Bohm (1992, S. 100) in Anlehnung an Lamm (1974) vor, gibt aber zu verstehen, dass

der Zusammenhang auch für kleinere Körnungen gelte. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird im Zuge eigener Betrachtungen die vereinfachte wirksame Korngröße d_w ebenfalls nach Kittner et al. (1985) berechnet (vgl. Anhang D; Gleichung 10.6).

pH-Wert

Die Hydroxylionenkonzentration beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit der Manganoxidation. Während erhöhte OH⁻-Konzentrationen die Oxidation von Mangan begünstigen, fördern niedrige OH⁻-Konzentrationen reduzierende Bedingungen (Groth und Czekalla 2004, S. 480). Diem und Stumm (1984) zeigten, dass bei pH-Werten von 8,0 selbst im Falle sehr langer Beobachtungszeiträume keinerlei Oxidation in homogener Lösung stattfindet. Groth und Czekalla (2004, S. 492) konnten bei pH-Werten von 8,6 keine Oxidation von Mangan in homogener Lösung über eine Versuchsdauer von 225 min beobachten. Lediglich in Gegenwart von Oxidationsmitteln oxidiert Mangan(II) in Lösung auch bei tieferen pH-Werten; so wiesen Hargette und Knocke (2001) in Gegenwart von Chlor eine schnelle Oxidation von gelöstem Mangan(II) bei pH-Werten > 7,5 nach. Cerrato et al. (2011) dokumentierten beim Einsatz MnO_x-beschichteter Materialien und unter Ausschluss der Mikrobiologie eine ausgeprägte Oberflächenoxidation von Mangan bei einem pH von 8,2. In Anwesenheit einer manganoxidierenden Mikrobiologie oxidiert Mangan(II) nach Burger et al. (2008) bereits bei pH-Werten von 6,5. Bezogen auf die chemikalienlose, mikrobiell gestützte Entmanganungspraxis konnten Bruins et al. (2014b) zeigen, dass sich effektive und stabile Prozessbedingungen im pH-Bereich zwischen 7,1 und 8,0 einstellen. Lamm (1974, S. 88) und Bohm (1992, S. 105) formulieren einen linearen Zusammenhang zwischen pH-Wert und Gesamtgeschwindigkeitskonstante; die Autoren definieren einen Grenz-pH-Wert pH_{grenz} , bei dessen Unterschreitung die Entmanganung zum Erliegen kommt:

$$k_{ges} = k_{ges4} * (pH - pH_{grenz}) \quad (5.21)$$

k_{ges4} Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration ohne Einfluss des pH-Werts [h⁻¹]

Bohm (1992) und Lamm (1974) ermittelten jedoch unterschiedliche Grenz-pH-Werte: während Lamm (1974, S. 88) diesen mit 6,2 angibt, nennt Bohm (1992, S. 106) einen Wert von 5,6.

Der maximal zulässige pH-Wert ist der pH-Wert der Calcium- bzw. Mangan(II)-Carbonatsättigung, da oberhalb dieses pH-Werts die mikrobiologischen und chemisch-katalytischen Wirkmechanismen beeinträchtigt werden (Graveland und Heertjes 1975; Bohm 1992, S. 106) und mit einer Verbackung des Filterbetts zu rechnen ist. Für die Bestimmung der pH-Werts der Calcium-Carbonatsättigung pH_C und der Mangan(II)-Sättigung pH_M gilt nach Bohm (1992, S. A43) näherungsweise:

$$pH_C = 8,20 - \lg c(Ca^{2+}) - \lg c(HCO_3^-) \quad (5.22)$$

$$pH_M = 8,02 - \lg c(Mn^{2+}) - \lg c(HCO_3^-) \quad (5.23)$$

$c(Ca^{2+})$ Calciumkonzentration [mol/m³]
 $c(Mn^{2+})$ Mangankonzentration [g/m³]
 $c(HCO_3^-)$ Hydrogencarbonatkonzentration [mol/m³]

Der gemeinsame pH-Wert der Calcium-Mangan(II)-Carbonatsättigung pH_{C-M} kann nach Gleichung 5.24 berechnet werden (Bohm 1992, S. 63). Allerdings gilt es hier zu berücksichtigen, dass sich bei Überschreitung des niedrigeren der beiden pH-Werte die Wasserbeschaffenheit verändert und eine

aufwendige iterative Rechnung vorgenommen werden müsste. Der pH_{C-M} könnte jedoch nur auf Grundlage umfangreicher Basisdaten berechnet werden, sodass die Aussagekraft dieses gemeinsamen pH-Werts als zweifelhaft angesehen wird. Der pH_{C-M} kann wie folgt ermittelt werden:

$$pH_{C-M} = 8,11 - 0,5 * \lg c(Ca^{2+}) - 0,5 * \lg c(Mn^{2+}) - \lg c(HCO_3^-) \quad (5.24)$$

(Einheiten analog zu Gleichung 5.22; 5.23)

Liegt der pH-Wert der Mangan(II)-Carbonatsättigung über dem der Calcium-Carbonatsättigung, können dennoch Mangan(II)-Carbonate ausfallen, wenn folgende Bedingungen gegeben sind:

$$c(Ca^{2+})/c(Mn^{2+}) < 84 \quad (5.25)$$

c Konzentrationen [mol/m³]

Redoxpotential

Mithilfe von Stabilitätsfeld-Diagrammen können Aussagen im Hinblick auf das physikalisch-chemische Verhalten von Mangan in wässriger Lösung getroffen werden. Hohe E_h -pH-Wertepaare wirken oxidations-, niedrige E_h -pH-Wertepaare reduktionsfördernd. In der Entmanganungspraxis erlaubt die Kenntnis von Redoxpotential und pH-Wert im Filterzulauf allerdings nur eine qualitative bzw. quantitativ-tendenzielle Abschätzung der Manganoxidation im Filterbett. Ursächlich sind hier einerseits die langsame Reaktionskinetik und die damit verbundene Tatsache, dass Reaktionsgleichgewichte aufgrund der geringen Aufenthaltszeit im Filterbett gegebenenfalls nicht erreichbar sind. Andererseits geben Redoxpotential- und pH-Wert-Messungen im Zulauf nicht die realen E_h -pH-Verhältnisse an der Grenzfläche des Filterkorns wieder. Nach Bohm (1992, S. 90) kann kein unmittelbarer Einfluss des Redoxpotentials auf den Gesamtentmanganungsprozess festgestellt werden. Lediglich ein Bereich von $0,4 \text{ V} \leq E_h \leq 0,7 \text{ V}$ ist anzustreben; wobei dieser entweder stabil im Bereich von $E_h = 0,4-0,5 \text{ V}$ oder von $E_h = 0,5-0,7 \text{ V}$ gehalten werden muss, um ein Absterben redoxpotentialadaptierter manganoxidierender Bakterienspezies zu vermeiden.

Sauerstoffkonzentration

Die Sauerstoffkonzentration beeinträchtigt die Manganabscheidung im Filterbett nicht, sofern O_2 -Konzentrationen von $\geq 1,0 \text{ mg/l}$ im Filterzulauf gewährleistet sind (Bohm 1991, S. 91). Allerdings sollten, analog zum Redoxpotential, schwankende Konzentrationen um den Bereich von $c(O_2) = 4-5 \text{ mg/l}$ vermieden werden, da ansonsten mikrobiologische manganoxidierende Bakterienkonsortia nachhaltig gestört werden können. Unterhalb dieser Konzentration kann die Entmanganung insbesondere in Gegenwart von Ammonium beeinträchtigt werden. Ursächlich hierfür sind sauerstoffzehrende Prozesse ammoniumoxidierender Mikroorganismen, die eine Ausbildung manganoxidierender Mikroorganismen im weiteren Filterverlauf verhindern.

Mangankonzentration

Die Oxidation von Mangan gemäß Gleichung 5.4 wird übereinstimmend als Reaktion pseudoerster Ordnung beschrieben (u.a. Morgan und Stumm 1964; Graveland und Heertjes 1975; Diem und Stumm 1984). Als geschwindigkeitsbestimmend werden gleichermaßen die Mangan(II)-Oxidation und deren Teilprozesse, v.a. mikrobiologische Faktoren, angesehen (Bohm 1992, S. 71; Morgan

2005). Auch Lamm (1974, S. 65) erkennt die wesentliche Rolle der Mikroorganismen im Gesamtprozess der Entmanganung an. In Abgrenzung zu den vorgenannten Autoren sieht Lamm (1974, S. 68) jedoch die Austauschadsorption, d.h. eine am Filterkorn ablaufende wechselläufige Diffusion von Mangan(II)- gegen Wasserstoffionen über einen stationären Flüssigkeitsfilm, als geschwindigkeitsbestimmend an; die anschließende Oxidation sei hingegen kein relevanter und damit geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt. Lamm (1974, S. 90) geht auf Grundlage dieser Vermutung davon aus, dass die Geschwindigkeitskonstante eine nichtlineare Funktion der Rohwassermangangehalte ist und formuliert folgenden Zusammenhang:

$$k_{ges,L} = k'_L * c(Mn^{2+})_0^{-0,72} \quad (5.26)$$

$k_{ges,L}$ Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration nach Lamm
[Maßeinheit undefiniert]

k'_L Vorfaktor aller nach Lamm untersuchten physikalisch-chemischen Einflussfaktoren [Maßeinheit undefiniert]

Lamm widerspricht damit dem Mechanismus einer Reaktion erster Ordnung, die einen linearen Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ausgangskonzentration des Eduktes beschreibt. Nach Bohm (1992, S. 69) ist diese Vermutung zumindest für Mangan(II)-Zulaufkonzentrationen von bis zu 2 mg/l unberechtigt. Im Zuge der Prozessauslegung soll dieser Zusammenhang überprüft und erneut bewertet werden, sodass analog zum bisherigen Vorgehen die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_{ges} in Bezug auf den Einfluss der Mangankonzentration wie folgt definiert werden soll:

$$k_{ges} = k_{ges5} * c(Mn^{2+})_0^n \quad (5.27)$$

k_{ges5} Gesamtgeschwindigkeitskonstante ohne Einfluss der Mangan(II)-Zulaufkonzentration
[m³*g⁻¹*h⁻¹]

n empirischer Exponent der Mangan(II)-Zulaufkonzentration

Eisenkonzentration

Im Rahmen einer Mangan(IV)-Filtration, d.h. bei Dosierung eines Oxidationsmittels im Filterzulauf, kann die gleichzeitige Gegenwart von Eisen und Mangan die Entfernung von Mangan durch die Ausbildung katalytisch aktiver Eisen-Mangan-Hydroxide begünstigen (Dewhirst et al. 1995; Phatai et al. 2014). Auch eisenoxidbeschichtete Filtermaterialien wirken in wässriger Lösung adsorptiv gegenüber Mangan (Buamah et al. 2008; Buahmah 2009, S. 78ff).

In Bezug auf die chemikalienlose Entmanganungsfiltration kann Mangan im aquatischen System erst oxidiert werden, wenn alle reduzierten Phasen mit niedriger Redoxspannung aufoxidiert sind (Groth und Czekalla 2004, S. 483). Vergleicht man die Stabilitätsfelddiagramme von Mangan und Eisen miteinander, so fällt auf, dass Eisen in natürlichen Wässern wesentlich leichter oxidierbar ist als Mangan. Ist Eisen im Zulauf des Entmanganungsfilters nicht vollständig entfernt, so behindert Eisen die Manganabscheidung; steigende Eisenzulaufkonzentrationen haben hier proportional höhere Manganauslaufkonzentrationen zur Folge (Gouzinis et al. 1998). Vermutet wird hier der Verlust von Adsorptionskapazität durch die unmittelbare Konkurrenz von Eisen und Mangan um freie Sorptionsplätze, sodass Bruins et al. (2014b) eine maximale Beladung von $q = 2,7 \text{ kg Fe/m}^2$ pro Filterfläche und -durchlauf

definiert. Bohm (1992, S. 96f) empfiehlt für die einstufige Entmanganungsfiltration Eisenkonzentrationen von maximal $c(Fe^{2+}) = 3 \text{ mg/l}$ im Filterzulauf. Um die Vorteile hinsichtlich Filtergeschwindigkeit und Filterlaufzeit jedoch voll ausnutzen zu können fordert er eine Begrenzung auf $c(Fe^{2+}) = 0,2 \text{ mg/l}$ im Zustrom der Filteranlage.

Ammoniumkonzentration

Ammonium entsteht in der Regel aus natürlichem Abbau organischer Substanzen. Die Oxidation von Ammonium über Nitrit zum Nitrat setzt bei Redoxspannungen im Bereich zwischen der Eisen- und Manganoxidation ein, sodass Ammonium grundsätzlich nach dem Eisen, jedoch vor Mangan im Filterbett abgeschieden wird (Jung et al. 1987; Groth und Czekalla 2004, S. 483). Die mikrobiell gestützte Nitrifikation kann die chemikalienlose Entmanganung durch Sauerstoffkonkurrenz beeinträchtigen, sodass Bohm (1992, S. 94) eine minimale Sauerstoffkonzentration von 1 mg/l empfiehlt. Allerdings beobachteten Gouzinis et al. (1998) keinerlei Einfluss der Ammoniumkonzentration auf die Entmanganung bei Konzentrationen von $c(NH_4^+) < 2 \text{ mg/l}$. Bruins et al. (2014b) geben unabhängig von der Rohwasserkonzentration eine Effizienz der Ammoniumentfernung von mindestens 85 % für die erfolgreiche Entmanganung an.

Hydrogencarbonatkonzentration

Eine steigende Hydrogencarbonatkonzentration erhöht den pH-Wert und beschleunigt die Geschwindigkeit der Entmanganung (Lamm 1974, S. 95). Jedoch kann eine zunehmende Anzahl von HCO_3^- -Ionen die Beweglichkeit gelöster Mangan(II)-Ionen durch die Bildung von $MnHCO_3$ -Komplexen einschränken. So wirken sich Konzentrationen von $c(HCO_3^-) < 2 \text{ mol/m}^3$ grundsätzlich positiv auf die Entmanganungsgeschwindigkeit aus, bei Konzentrationen von $c(HCO_3^-) = 5\text{--}8 \text{ mol/m}^3$ kompensieren sich hingegen positive und negative Effekte (Bohm 1992, S. 107). Eine Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts über den pH-Wert der Calciumcarbonat-Sättigungskonzentration hinaus birgt das Risiko von Verbackungen im Filterbett. Auch ein Absterben der manganoxidierenden Mikrobiologie ist bei Überschreitung des pH-Werts der Calciumcarbonat- bzw. Mangan(II)-carbonat-Sättigungskonzentration zu befürchten, sodass Bohm (1992, S. 107) die maximale Hydrogencarbonatkonzentration wie folgt definiert:

$$\lg c(HCO_3^-)_{max} = 8,2 - \lg c(Ca^{2+}) - pH \quad (5.28)$$

$$\lg c(HCO_3^-)_{max} = 8,02 - \lg c(Mn^{2+}) - pH \quad (5.29)$$

mit $c(HCO_3^-)$ [mol/m³], $c(Ca^{2+})$ [mol/m³] und $c(Mn^{2+})$ [g/m³]

Nach Bohm (1992, S. 107) ergibt sich in Bezug auf die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Hydrogencarbonatgehalt folgende Gleichung:

$$k_{ges} = k_{ges6} * c(HCO_3^-)^{0,2} \quad (5.30)$$

k_{ges6} Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration ohne Einfluss der Hydrogencarbonatkonzentration [m³*mol⁻¹*h⁻¹]
mit $c(HCO_3^-) = 0,5\text{--}7,6\text{...}10 \text{ mol/m}^3$ und $c(HCO_3^-) \leq c(HCO_3^-)_{max}$

Konzentration der Hauptionen

Als stoffmengenrelevante Inhaltsstoffe wirken sich neben Hydrogencarbonat auch Calcium-, Magnesium- und Natriumionen sowie Sulfat- und Nitrationen unspezifisch auf die thermodynamische Gleichgewichtslage aller Reaktanten im Wasser aus. Zudem können Natrium-, Magnesium und Calciumkationen als potentielle Adsorptionskonkurrenz zu Mangan(II) angesehen werden. Allerdings haben erst extreme Konzentrationen eine Störung der Entmanganung zur Folge; Rohwasserkonzentrationen im zu erwartenden Ionenstärkenbereich von $GH = 5\text{--}20 \text{ mol/m}^3$ üben keinen signifikanten Einfluss auf die Entmanganung aus (Bohm 1992, S. 109ff). Bohm (1992, S. 111) formuliert in Bezug auf die Gesamthärte einen Zusammenhang, der wie folgt beschrieben werden kann:

$$k_{ges} = k_{ges7} * (12,5 - GH)^{0,3} \quad (5.31)$$

k_{ges7} Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration ohne Einfluss der Gesamthärte [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]
mit $GH \leq 7,5 \text{ mol/m}^3$ und $c(\text{HCO}_3^-) \leq c(\text{HCO}_3^-)_{max}$ (gemäß Gleichungen 5.28; 5.29)

Zusammenfassung

Physikalische und chemische Einflussfaktoren auf die Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration wurden funktional fassbar für die Kriterien Temperatur (Aktivierungsenergie), Filtergeschwindigkeit, Filterkorndurchmesser und Bedeckungsgrad, pH-Wert, Ammoniumkonzentration, Hydrogencarbonatkonzentration und Gesamthärte formuliert. Auch der Einfluss der Mangan(II)-Zulaufkonzentration konnte über Gleichung 5.27 mathematisch definiert werden.

Die formulierten Zusammenhänge besitzen Gültigkeit, wenn definierte Randbedingungen in Bezug auf Redoxpotential, Sauerstoffkonzentration, Eisen- und Ammoniumkonzentration gegeben sind.

Um eine verfahrensspezifische Bemessungsgleichung für die physikalisch-chemische Entmanganungsfiltration über ein Filterbett aus MnO_x -78-Kugelkollektoren abzuleiten zu können, sollen die funktionalen Zusammenhänge hinsichtlich Filtergeschwindigkeit, pH-Wert und Mangan(II)-Zulaufkonzentration geprüft und – falls erforderlich – angepasst werden. Ziel ist es im Kontext der Prozessauslegung mithilfe dieser Bemessungsgleichung und unter gegebenen Randbedingungen das Tiefenfiltrations-Verfahren über ein Filterbett aus MnO_x -78-Kugelkollektoren bedarfsgerecht bemessen zu können (7.2).

6 Materialien & Methoden

6.1 Materialien

Filtrationsverfahren zur Enteisung und Entmanganung unterscheiden sich durch das Filtermaterial und die Behandlung des Wassers vor Eintritt in die Filterstufe. Bei der Mangan(II)- und Mangan(IV)-Filtration über inertes Filtermaterial werden in der Praxis Quarzsande verschiedener Körnungen – in der Regel 0,71–1,25 mm bzw. 1,0–2,0 mm – angewendet (DVGW 2005d). Wie in 5.2.2 beschrieben, werden zur Optimierung der Entmanganungsfiltration oft kommerziell erhältliche, katalytisch aktive Filtermaterialien verwendet (Wolf 2014, S. 114ff). Manganerz-Granulate sind nach Buamah (2009, S. 81ff) aufgrund ihrer hohen Entmanganungsleistung für einen Einsatz in der Entmanganungspraxis geeignet.

Im Rahmen der Prozesseignung werden die entwickelten katalytisch aktiven Glaskugelkollektoren daher im Vergleich mit Quarzsand der Körnung 0,71–1,25 mm (gemäß Herstellerangaben) bzw. 0,86–1,35 mm (d_{10} – d_{90} gemäß eigener Messung) und mit Manganerz-Granulat 0,5–1,0 mm (gemäß Herstellerangaben) bzw. 0,72–1,18 mm (d_{10} – d_{90} gemäß eigener Messung) betrachtet.

6.1.1 Katalytisch aktive Kugelkollektoren

Trägermaterial

Als Trägermaterial zur Herstellung der katalytisch aktiven Kugelkollektoren werden Glaskugeln aus Kalknatronglas mit polierter Oberfläche der Fraktionsgröße 0,75–1,2 mm verwendet. Hauptbestandteile bilden Siliziumdioxid (SiO_2 mit 65–75 Gew.-%), Natriumoxid (Na_2O mit 12–17 Gew.-%), Calciumoxid (CaO mit < 10 Gew.-%), Aluminiumoxid (Al_2O_3 mit < 5 Gew.-%) und Magnesiumoxid (MgO mit < 5 Gew.-%). Die relative Dichte wird herstellenseitig mit 2,6 g/cm³ angegeben. Abbildung 4 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der Trägerkugeln in 12,5-facher und 25-facher Vergrößerung vor dem Hintergrund eines Millimeterpapiers.

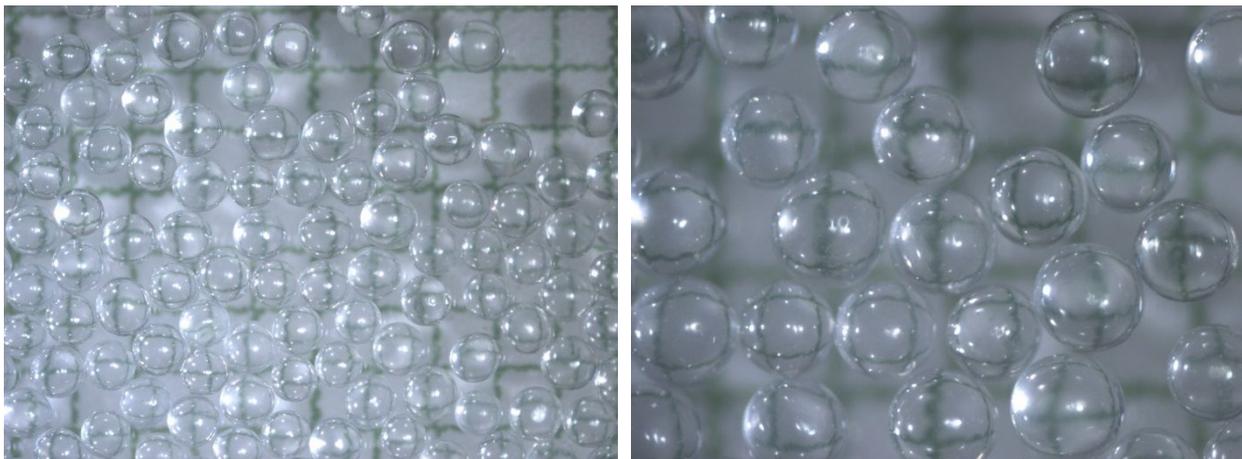


Abbildung 4: Glaskugeln (0,75–1,2 mm) als Trägermaterial in 12,5-facher (a, links) und 25-facher Vergrößerung (b, rechts)

Beschichtungspulver

Zur Beschichtung der Trägerkugeln wird vermahlenes natürliches Manganerz-Granulat (GENO®-Fermanit) verwendet. Hauptbestandteile bilden Manganoxid (MnO_x mit 78 Gew.-%), Eisen(II)-oxid (Fe_2O_3

mit 6,8 Gew.-%), Siliziumdioxid (SiO_2 mit 5,2 Gew.-%), Aluminiumoxid (Al_2O_3 mit 3,1 Gew.-%; Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH 2010). Das Manganerz-Granulat wird mithilfe einer Scheibenschwingmühle (Modell: Siebtech, Type T250) in Einzelchargen zu je 300 g bei einer Mahldauer von 3 min vermahlen. Chargenabhängig variieren die mittleren Partikeldurchmesser d_{50} zwischen 4–6 μm .

Aufgrund eines Massenanteiles von 78 % MnO_x wird das Beschichtungspulver nachfolgend als MnO_x -78-Pulver bezeichnet.

Adhäsivbeschichtung

Mit dem Ziel gezielt Oberflächenrauheiten zu erzeugen und so das Haftvermögen der Trägerkugeln gegenüber dem katalytisch aktiven MnO_x -78-Pulver zu erhöhen werden die Kugeln in definierten Chargen getrommelt. Hierzu werden chargenabhängig 50 kg Glaskugeln mit Siliciumcarbid (SiC mit $d_{50} = \text{ca. } 100 \mu\text{m}$) im Verhältnis 50:1 in einer Drehtrommel (Modell: Walther Trowal A220) bei $f = 40 \text{ min}^{-1}$ für $t = 12 \text{ h}$ bewegt. Zur Entfernung der Schleifkörnung werden die Kugeln mit demineralisiertem Wasser gewaschen und mittels freier Konvektion getrocknet. Die abschließende Beschichtung erfolgt durch wiederholtes Trommeln der mattierten, wässrig benetzten Charge mit MnO_x -78-Pulver im Verhältnis 100:1. Die so hergestellten katalytisch aktiven Glaskugelkollektoren werden im Rahmen dieser Arbeit als MnO_x -78-Kugelkollektoren bezeichnet.

Zur Entfernung überfälligen Beschichtungspulvers werden die Kugelkollektoren über ein Sieb der Maschenweite 0,4 mm gesiebt, in Kunststoffbeutel à 20 kg verpackt und versandt. Abbildung 5 veranschaulicht den zweistufigen Herstellungsprozess anhand einer lichtmikroskopischen Aufnahme der vorkonditionierten, aufgerauten Glaskugeln (Abbildung 5, a) und der adhäsiv-beschichteten MnO_x -78-Kugelkollektoren (Abbildung 5, b) in jeweils 25-facher Vergrößerung. Im Rahmen eigener Messungen wurde die Korngrößenverteilung mittels optischer Messung (Modell: Microtrac PartAn^{3D}) mit 0,87–1,10 mm (d_{10} – d_{90} , Charge 1) bzw. 0,85–1,07 mm (d_{10} – d_{90} , Charge 2), die Dichte mit jeweils $\rho = 2,48 \text{ kg/dm}^3$ (Anhang D) bestimmt.



Abbildung 5: Vorkonditionierte Glaskugeln (a, links) und MnO_x -78-Kugelkollektoren (b, rechts) in jeweils 25-facher Vergrößerung

Folgende Versuchschargen werden im Laufe der Untersuchungen verwendet:

- Charge 1: 200 kg MnO_x -78-Kugelkollektoren (d_{10} – d_{90} : 0,87–1,10 mm) – Lot# 1453048
- Charge 2: 300 kg MnO_x -78-Kugelkollektoren (d_{10} – d_{90} : 0,85–1,07 mm) – Lot# 1640182

6.1.2 Vergleichsmaterialien

Quarzsand

Vergleichend wird der Filtersand SB 0,71–1,25 T EN 12904 der Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG betrachtet. Nach Herstellerangaben handelt es sich um einen nach DIN EN 12904:2005-06 zugelassenen Quarzsand mit $\text{SiO}_2 > 98$ Gew.-%. Der Filtersand wird als geruchlos, fest im Aussehen, eckig in der Kornform und gräulich/weiß in der Farbe beschrieben. Die relative Dichte wird mit $\rho = 2,65 \text{ kg/dm}^3$ angegeben, die Korngrößenverteilung mit 0,71–1,25 mm mit einer Feinfraktion kleiner 1 Gew.-% (Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG 2013). Optisch wurden mit dem Microtrac PartAn^{3D} eine Korngrößenverteilung von 0,86–1,35 mm (d_{10} – d_{90}) und eine Dichte von $\rho = 2,63 \text{ kg/dm}^3$ (Anhang D) gemessen.

Manganerz-Granulat

Gegenüberstellend wird granuliertes natürliches Manganerz untersucht, ein Filtermaterial zur katalytischen Entfernung von gelöstem Eisen und Mangan. Nach Herstellerangaben handelt es sich um einen in §11 der Trinkwasserverordnung aufgeführten Aufbereitungsstoff für Trinkwasseranwendungen. In dem gebrochenen Erz sind neben 78 Gew.-% Manganoxiden (MnO_x), im wesentlichen Eisenoxid (Fe_2O_3 mit 6,8 Gew.-%), Siliziumdioxid (SiO_2 mit 5,2 Gew.-%) und Aluminiumoxid (Al_2O_3 mit 3,1 Gew.-%) enthalten. Das geruchlose, feste, braune Granulat besitzt laut Herstellerangaben eine Dichte von $\rho = 3,5 \text{ kg/dm}^3$ und eine Korngrößenverteilung von 0,5–1,0 mm mit 0,3–0,5 Gew.-% Feinanteil. Laut Hersteller wird die Einbringung eines 10–30 %igen Anteils in der Filterschicht empfohlen (Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH 2010; Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH 2013). Aufgrund seines Anteils von 78 Gew.-% Manganoxiden wird das Filtermaterial nachfolgend als MnO_x -78-Granulat bezeichnet. Eigene Messungen weisen eine Korngrößenverteilung von 0,72–1,18 mm (optische Messung, Modell: Microtrac PartAn^{3D}) und eine Dichte von $\rho = 4,32 \text{ kg/dm}^3$ (Anhang D) aus.

6.1.3 Stüttschicht

Als Stüttschicht werden glatte Glaskugeln mit 2,0–2,4 mm Durchmesser der Schüttdichte $\rho_s = 1,53 \text{ kg/dm}^3$ verwendet. Eine Ausnahme bilden die Untersuchungen zur Abriebfestigkeit, im Rahmen derer Stützkugeln (4,5–5,5 mm) der Schüttdichte $\rho_s = 1,49 \text{ kg/dm}^3$ zum Einsatz kommen. Die Eigenschaften der Stüttschicht entsprechen denen des Trägermaterials (vgl. 6.1.1).

6.1.4 Versuchswässer

Die vergleichenden Versuche hinsichtlich Abriebfestigkeit und hydraulischer Eigenschaften werden mit Leitungswasser der Stadtwerke Freising durchgeführt. Die Versuche zur Prozessauslegung sowie zum Prozessverhalten werden mit Brunnenwasser des Veitshofbrunnens der Stadtwerke Freising vorgenommen. Die jeweiligen Wässer entstammen aus gut geschützten, durchlässigen, reduzierten Porengrundwasserleitern der Münchener Schotterebene. Die Wässer sind hart und bakteriologisch ohne Desinfektion beanstandungsfrei.

Beim Freisinger Leitungswasser handelt es sich um ein Mischwasser, welches aus drei 12 bis 15 m tiefen Flachbrunnen sowie drei Tiefbrunnen bis 100 m mit Verbindung zu tertiären Schichten gefördert wird. Vor Eintritt ins Leitungsnetz wird das Wasser in drei parallel geführten Filterstraßen mithilfe einer biologischen Enteisungs- und Entmanganungsfiltration aufbereitet und belüftet ($c(\text{O}_2) = 5,1 \text{ mg/l}$). (Stadtwerke Freising 2014)

Das Rohwasser des Veitshofbrunnens wird aus zwei Porengrundwasserleiten, einer Sandschicht in 32–36 m Tiefe sowie einer Quarzkiesschicht aus 70–81 m Tiefe gefördert. Die Sauerstoffkonzentration des Rohwassers beträgt $c(O_2) = 1,1\text{--}1,7\text{ mg/l}$. (Stadtwerke Freising 2016a,b)

Zum jeweiligen Zeitpunkt der Versuchsdurchführung lag die organische Belastung des Freisinger Stadtwassers bei $c(C) < 0,2\text{ mg/l}$, beim Veitshofbrunnen variierte diese geringfügig von $c(C) = < 0,2\text{--}0,9\text{ mg/l}$. Der chemische Sauerstoffbedarf fällt sehr gering aus (KMnO₄-Index 0,8 bzw. 0,2 mg/l). Die Stickstoffbelastung ist beim Freisinger Stadtwasser als gering ($c(NO_3^-) = 18\text{ mg/l}$; $c(NO_2^-) < 0,05\text{ mg/l}$; $c(NH_4^+) < 0,1\text{ mg/l}$) einzustufen. Beim Veitshofbrunnenwasser liegen die Konzentrationen von Nitrat, Nitrit und Ammonium jeweils unter der Nachweisgrenze ($c(NO_3^-) < 0,1\text{ mg/l}$; $c(NO_2^-) < 0,05\text{ mg/l}$; $c(NH_4^+) < 0,1\text{ mg/l}$). Toxikologisch relevante Inhaltsstoffe liegen nahezu ausnahmslos unter der Nachweisgrenze. Hinweise auf anthropogene Beeinflussungen bestehen nicht. (Stadtwerke Freising 2014; Stadtwerke Freising 2016a,b)

Im Falle des Freisinger Stadtwassers liegt die die Eisen- und Mangenkonzentration vor Belüftung in den Versuchsanlagen unter der Nachweisgrenze ($c(Fe) < 0,01\text{ mg/l}$; $c(Mn) < 0,01\text{ mg/l}$). Das Rohwasser des Veitshofbrunnens weist Konzentrationen von $c(Fe) = 0,29\text{--}0,30\text{ mg/l}$ und $c(Mn) = 0,08\text{ mg/l}$ auf und liegt damit über den jeweiligen Grenzwerten der Trinkwasserverordnung von 0,2 mg/l bzw. 0,05 mg/l. Als pH-Wert wurden $pH = 7,3$ (Stadtwasser) und $pH = 7,5$ (Veitshofsbrunnenwasser) gemessen. Die Calcitlösekapazität beträgt $-14,9\text{ mg/l}$ beim Stadtwasser und $-12,4$ bis $-12,5\text{ mg/l}$ beim Veitshofbrunnenwasser (vgl. Anhang A); somit liegen in beiden Wässern calcitabscheidende Bedingungen vor. Die mengenrelevanten Inhaltsstoffe unterscheiden sich v.a. hinsichtlich ihrer Calcium-, Natrium- und Chloridkonzentration sowie in der Gesamtmineralisierung (vgl. spezifische elektrische Leitfähigkeit). Einen Überblick gibt Tabelle 1, ein detaillierter Überblick der Rohwasserqualitäten findet sich in Anhang A. Die Versuche zur Prozesseignung der Glaskugellkollektoren wurden Ende des Jahres 2014 begonnen, die Versuche zur Prozessvariation und zum Prozessverhalten wurden im Jahr 2016 vorgenommen. Das Analysedatum entspricht der jeweils letzten Probenahme, die seitens der Stadtwerke Freising im Zuge der periodischen und routinemäßigen Untersuchungen nach Trinkwasserverordnung durchgeführt wurde.

Tabelle 1: Mengenrelevante Inhaltsstoffe und spezifische elektrische Leitfähigkeit der für die halbtechnischen Versuche verwendeten Rohwässer

Bezeichnung	Leitungswasser Stadtwerke Freising Analyse vom 18.11.2014		Brunnenwasser Veitshof Freising Analyse vom 14.03.2016		Brunnenwasser Veitshof Freising Analyse vom 27.07.2016	
	Messwert	Einheit	Messwert	Einheit	Messwert	Einheit
Calcium (Ca ²⁺)	94,7	mg/l	70	mg/l	69	mg/l
Magnesium (Mg ²⁺)	26,1	mg/l	26,4	mg/l	25,5	mg/l
Natrium (Na ⁺)	23,7	mg/l	4,4	mg/l	4,2	mg/l
Hydrogencarbonat (HCO ₃ ²⁻)	179,5	mg/l	173,0	mg/l	168,6	mg/l
Chlorid (Cl ⁻)	34,4	mg/l	4,5	mg/l	4,3	mg/l
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	34,5	mg/l	25,6	mg/l	23	mg/l
Spez. elektrische Leitfähigkeit (Messung vor Ort 25 °C)	727	µS/cm	501	µS/cm	532	µS/cm

6.2 Versuchsanlage - Pilotfilter

Im Falle des Pilotfilters handelt es sich um einen umgerüsteten Versuchsfilter mit ursprünglich vier Filtermodulen (Multifilter). Drei der Filtersäulen wurden stillgelegt, eines der Module durch ein größeres rückspülbares Modul (mit: $d_{FM} = 0,15 \text{ m}$; $h_{FM} = 1,50 \text{ m}$) ersetzt (Details vgl. Anhang B).

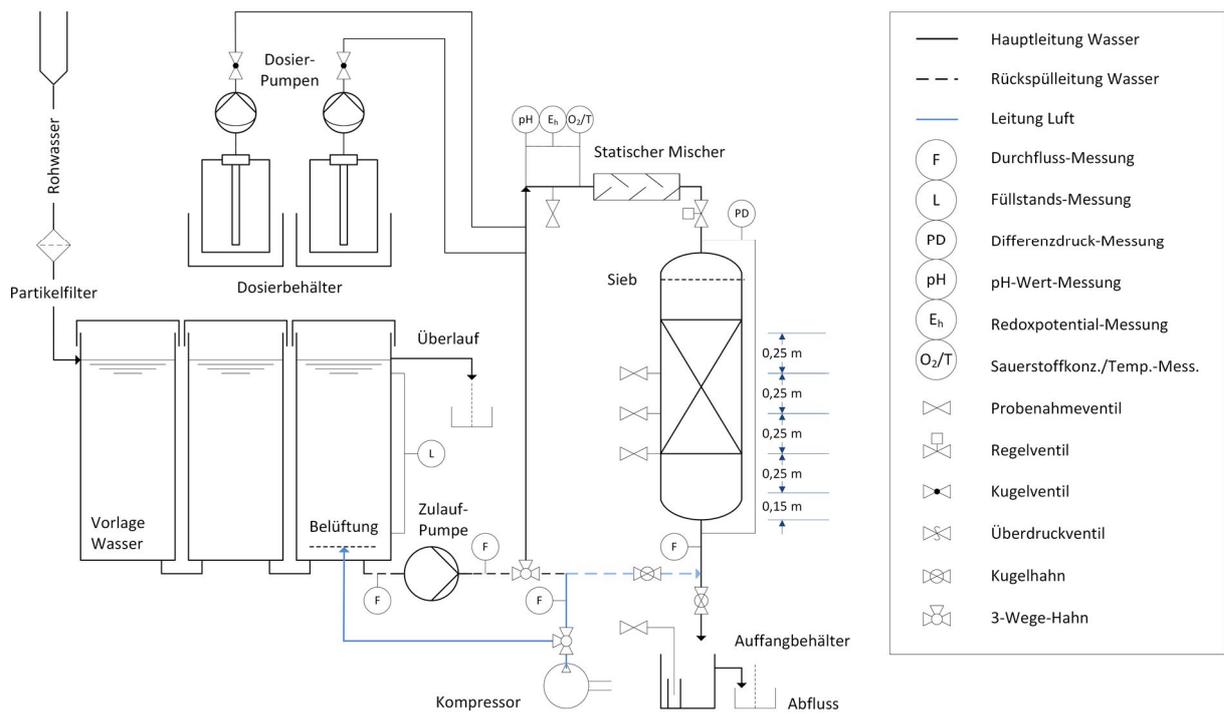
Im Anlagenbetrieb des Pilotfilters werden über ein füllstand-geregeltes von der Versuchsanlage abgesetztes Steuersignal drei Vorlagebehälter à 1000 l Füllvolumen wahlweise mit Brunnenwasser oder Leitungswasser befüllt. Ein 50 μm Feinfilter verhindert den Eintrag von Feinpartikeln aus dem Rohwasser. Mithilfe eines Kompressors kann einer der drei Vorlagebehälter über einen am Boden angebrachten Belüftungsteller gezielt mit Luft bis maximal $Q_L = 2,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ beaufschlagt werden. Ein manuell regelbares Ventil ermöglicht die Variation des Luftvolumenstroms. Über einen Schwebekörper-Durchflussmesser kann der Luftvolumenstrom erfasst und ausgelesen werden.

Analog zum Multifilter wird das Wasser über eine frequenzgeregelte Zulauf-Pumpe aus den Vorlagebehältern in die Versuchsanlage befördert. Das Zulaufwasser wird nach optionaler Dosierung mit Mangan(II) und/oder Lauge sowie Erfassung relevanter Wasserparameter direkt in den Versuchsfilter geleitet. Der Wasservolumenstrom wird magnetisch-induktiv, der Druckverlust über das Filterbett piezoresistiv erfasst.

Das Filtrat wird in einem Auffangbehälter gesammelt und abschließend über einen Überlauf in die öffentliche Kanalisation eingeleitet. Im Auffangbehälter ist ein Messkolben platziert, aus dem mithilfe eines automatischen Probennehmers zyklisch Proben zur späteren Untersuchung im Labor entnommen werden können.

Nach Umlegen eines Kugelhahns kann über eine Handsteuerung der Zulauf-Pumpe eine variable Wasserrückspülung mit Zulaufwasser vorgenommen werden. Optional ermöglicht ein manuell zu bedienendes Regelventil das Einblasen von Druckluft am Fuße des Filtermoduls. Dies gestattet eine gezielte Rückspülung im Filterverlauf wahlweise mit Luft, Luft/Wasser oder Wasser.

Entnahmestellen über die Filterbetthöhe erlauben eine manuelle Probenahme von Filtrat und Filtermaterial; Filtrat kann im laufenden Betrieb, Filtermaterial nach Abschaltung und Entwässerung des Filterbetts entnommen werden. Abbildung 6 zeigt den schematischen Aufbau des Pilotfilters einschließlich wesentlicher Kenngrößen. Eine detaillierte Aufstellung der Filterkomponenten sowie von Anlagen- und Messtechnik findet sich im Anhang B.



Anzahl Säulen:	1	Wasservolumenstrom:	regelbar ca. 2–28 BV/h
Abmessung Filtersäule	150x1.500 mm	Filtergeschwindigkeit:	regelbar ca. 2–28 m/h
		Luftvolumenstrom:	regelbar ca. 0,25–2,5 Nm ³ /h

Abbildung 6: Pilotfilter – Schematischer Aufbau und Filterkenngrößen

6.3 Versuchsdurchführungen

Die grundsätzliche Prozesseignung der entwickelten Kugelkollektoren wird über labortechnische Versuche (chemische Beständigkeit) bzw. halbtechnische Versuche (physikalische Beständigkeit, hydraulische Eigenschaften) untersucht. Das Tiefenfiltrations-Verfahren wird unter variierenden Prozessbedingungen in Praxisversuchen mit Brunnenwasser des Veitshofes in Freising ausgelegt. Untersuchungen zum langfristigen Prozessverhalten hinsichtlich der Entmanganungs- und Rückspüleignung werden anhand abschließender Untersuchungen im rückspülbaren halbtechnischen Pilotfilter ebenfalls mit Rohwasser des Veitshofbrunnens vorgenommen.

6.3.1 Prozesseignung Filtermaterialien

Untersuchungen zur Prozesseignung, d.h. zur physiko-chemischen Stabilität sowie zu den hydraulischen Eigenschaften, werden mit MnO_x -78-Kugelkollektoren der Charge 1 sowie unter Verwendung der Vergleichsmaterialien (vgl. 6.1.2) durchgeführt.

Abriebfestigkeit

Eignungsprüfungen zur physikalischen Beständigkeit der Filtermaterialien werden nach Humby und Fitzpatrick (1996) im Pilotfilter vorgenommen; die Autoren betrachteten einerseits den Gesamtabrieb, andererseits den rückspülbedingten Abrieb über die Zeit im Rahmen 100-stündiger Rückspüluntersuchungen in Pilot-Filterssäulen. Diese Eignungsprüfung simuliert den dreijährigen Praxisbetrieb eines Tiefenfilters mit täglichen Rückspülzyklen von jeweils 6 min.

Die Eignung der Kugelkollektoren sowie der Vergleichsmaterialien wird im Aufstrom des rückspülbaren Filtermoduls der Pilotanlage untersucht. Luft und Wasser werden am Boden der Kolonne zugeführt. Das Rückspülwasser einschließlich Abrieb wird im Sedimentationstank mit integriertem Messzylinder ($V = 1 \text{ l}$) aufgefangen und periodisch beprobt. Vor Versuchsbeginn werden die Stüttschicht sowie das bis zur Gewichtskonstanz bei $\vartheta = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgetrocknete und gewogene Filtermaterial in die Säule eingebracht. Aufgrund der geringen Freibordhöhe von 0,4 m und dem damit verbundenen Risiko im Laufe einer Luft/Wasser-Rückspülung vollständige Filterkörner, d.h. nicht abradiertes Filtermaterial, auszutragen, wird im Ablauf des Moduls ein Sieb der Maschenweite 0,4 mm installiert.

Zur Entfernung transport- und lagerungsbedingter sowie durch Einfüllung entstandener Feinpartikel wird daraufhin das jeweilige Filtermaterial bei 1,3-facher Bettexpansion für 20 min klargespült. Nach den Vorgaben von Humby und Fitzpatrick (1996) wird der Wasservolumenstrom über die Variation der Pumpenleistung auf einen definierten Wert unterhalb der Fluidisierungsgrenze justiert; anschließend wird der Luftvolumenstrom stufenweise bis zur Einstellung kräftiger Auf- und Abwärtsbewegungen, d.h. bis zum Zustand des sogenannten Collapse-Pulsing (nach Amirtharajah 1993), im Bett erhöht.

Da im Rahmen der Rückspülversuche aufgrund der Luftbeaufschlagung durch diffusiven Gasaustausch CO_2 aus der Wassermatrix verdrängt und somit eine pH-Wert-Anhebung erwartet wird, ist mit einer Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes in Richtung carbonatabscheidender Bedingungen zu rechnen. Daher wird ergänzend zu den Untersuchungen von Humby und Fitzpatrick (1996) eine homogene Teilprobe des Ausgangsmaterials sowie des abradierten Materials nach Versuchsende entsprechend DIN EN ISO 10693:2014-06 auf die Carbonat-Konzentration hin untersucht. Da in der Probe ein sehr geringer Massenanteil an Carbonaten erwartet wird, werden in Abgrenzung zur DIN EN ISO 10693:2014-06 anstelle von 10 g Probenmaterial, eine Probe von 120 g eingewogen. Zur vollständigen Probebenetzung werden 40 ml 10 %iger Salzsäure verwendet. Die ermittelte Masse Carbonat wird im Rahmen der Auswertung bezogen auf die Gesamtprobe berücksichtigt.

Tabelle 2 gibt die Spülggeschwindigkeiten der Abriebfestigkeitsuntersuchungen unter Collapse-Pulsing-Bedingungen, die Wassertemperaturen sowie die resultierenden Verschiebungen des pH-Werts in Zu- und Ablauf wieder.

Tabelle 2: Versuchsbedingungen Abriebfestigkeit

Bezeichnung Filtermaterial	Geschw. Spülwasser v_s [m/h]	Geschw. Spülluft v_L [m/h]	Temperatur Wasser ϑ [°C]	pH-Wert Zulauf pH_o	pH-Wert Ablauf pH_i
Quarzsand	13,9	73,3	9,9	7,4	7,9
MnO _x -78-Gran.	19,8	68,2	10,5	7,4	7,8
MnO _x -78-KuKo	12,7	68,2	10,0	7,5	8,0

Der Versuchszeitraum umfasst 100 h und simuliert einen praxisüblichen 3-jährigen Tiefenfiltrationsbetrieb mit täglichen Rückspülzyklen à 6 min (Ives 1990; Humby und Fitzpatrick 1996). In den ersten 30 h des Versuches werden im 6-Minuten-Rhythmus kontinuierlich 100 ml Teilproben entnommen, die in Probenahmeflaschen zu je 1 l aufgefangen werden. Dieser Rhythmus wird in den verbleibenden 70 h Versuchsdauer auf 42 min verlängert, sodass alle 7 h eine repräsentative Teilprobe à 1 l gewonnen wird. Zur Separation des Abriebs werden abschließend die Proben über einen 2 µm Rundfilter (aschefrei, grade 589/3) filtriert und in Prozellantiegeln bei $\vartheta = 550$ °C verascht. Nach Abkühlung im Exsikkator werden die Proben mittels Feinwaage (Modell: Sartorius 1702-004) gewogen. Bezogen auf den Gesamtdurchfluss wird der rückspülbedingte Abrieb über die Zeit erfasst.

Zur Bestimmung des Gesamtabriebs wird nach Versuchsende das Filtermaterial entleert und wiederholt im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Absiebung der Stützkugeln wird das Filtermaterial zurückgewogen.

Humby und Fitzpatrick (1996) greifen den Ansatz nach Gwyn (1969) auf und beschreiben den Abrieb im fluidisierten Filterbett als einfache Funktion der Zeit wie folgt:

$$p_A = a_A * t_S^{b_A} \quad (6.1)$$

p_A Massenanteil Abrieb des Filtermaterials [%]

t_S Spüldauer Rückspülung [h]

a_A, b_A empirische Konstanten Abrieb [-]

Die Filtermedien vor und nach der Rückspülung werden über die Fraktionsbreite der bei 5 % und 95 % Siebdurchgang ermittelten Korngröße (d_5 und d_{95}), über den mittleren Korndurchmesser d_m , den wirksamen Korndurchmesser d_w sowie den Ungleichförmigkeitsgrad der Korngrößenverteilung U miteinander verglichen.

Nach Moll (1980) ergibt sich der mittlere Korndurchmesser d_m als arithmetischer Mittelwert aus einer Siebung mit:

$$d_m = \frac{1}{100} \sum p_{K,i} * d_{K,i} \quad (6.2)$$

- $p_{K,i}$ Massenanteil der Kornfraktion i [%]
 $d_{K,i}$ arithmetisches Mittel aus der oberen und unteren Prüfsiebweite einer Kornfraktion i [mm]

Der wirksame Korndurchmesser d_w stellt hierbei einen Kennwert für ein im filterhydraulischen Effekt gleichwertiges Haufwerk materialgleicher Körner einheitlicher Größe dar und ist wie folgt definiert (Brummel et al. 1990):

$$d_w = \frac{100}{\sum(p_{K,i}/d_{K,i})} \quad (6.3)$$

Der Ungleichförmigkeitsgrad U beschreibt die Gleichförmigkeit in der Verteilung der Korngrößenfraktionen und ermittelt sich aus dem Quotienten der Korngrößen, die einem Siebdurchgang von 60 % (d_{60}) und 10 % (d_{10}) entsprechen (DVGW 2005e):

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (6.4)$$

Nach 48 h Trocknung bei 105 °C im Trockenschrank werden jeweils 10 g einer homogenen Materialprobe mit 20 ml einer Lösung aus konzentrierter Salpetersäure und Salzsäure im Verhältnis 1:10 über einen Zeitraum von 4 h sauer aufgeschlossen. Der Aufschluss wird mittels ICP-MS gemäß 6.7.2 auf die Konzentrationen von Eisen und Mangan analysiert und die gelöste Masse auf die Trockenmasse der Kugelinwaage bezogen.

Chemische Beständigkeit

Zur Beurteilung der chemischen Beständigkeit werden die Eluate der Blind- und Materialproben gemäß DIN EN 12902:2004 auf Metalle, Cyanide und Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) hin untersucht. Die Konzentrationsbestimmung der Schwermetalle Antimon, Arsen, Cadmium, Chrom, Blei, Quecksilber, Nickel und Selen wird mittels ICP-MS gemäß 6.7.2 vorgenommen. Cyanid wird gemäß DIN EN ISO 14403-1:2012 analysiert. Die PAK werden nach DIN EN ISO 17993:2004-03 als Summenparameter folgender Verbindungen erfasst: Fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Benzo(ghi)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren.

Der Gehalt an wasserextrahierbaren Substanzen (X) ergibt sich gemäß folgender Gleichung (DIN EN 12902):

$$X = c_1 - c_0 \quad (6.5)$$

- c_0 Konzentration wasserextrahierbarer Substanzen in der Blindprobe [$\mu\text{g/l}$]
 c_1 Konzentration wasserextrahierbarer Substanzen im Extrakt [$\mu\text{g/l}$]

Hydraulische Eigenschaften

Die Ermittlung der hydraulischen Eigenschaften der Filtermaterialien (Kugelkollektoren, Vergleichsmaterialien) wird im Aufstrom des rückspülbaren Filtermoduls der Pilotanlage (Abbildung 6) vorgenommen. Wesentlich zur hydraulischen Beurteilung sind die Druckverluste im Filterbett in Abhängigkeit von der Durchströmungsgeschwindigkeit sowie die hinreichende Spülwassergeschwindigkeit v_n zur Abreinigung des Filters. Die Effizienz der Filtration und Rückspülung kann anhand von Rückspül-

Diagrammen ($\Delta p/v$ -Diagramm), d.h. einer Auftragung des Differenzdruckes über die Fließgeschwindigkeit, beurteilt werden.

Bei Durchströmung einer Filterbettschüttung im Aufstrom erreicht das Filtermaterial den sogenannten Lockerungspunkt, die Fließgeschwindigkeit an diesem Punkt wird als Lockerungsgeschwindigkeit v_L definiert. Am Lockerungspunkt halten die auf das Schüttgut wirkenden Reibungskräfte die Partikel in Schwebe, d.h. die Gewichtskraft F_G der Schüttung ist mit den von der Strömung verursachten Kräften (Auftriebskraft F_A und Widerstandskraft F_P) im Gleichgewicht (Stieß 2001, S. 343ff):

$$F_G = F_A + F_P \quad (6.6)$$

Die Schicht beginnt sich aufzulockern und zeigt das äußere Bild einer siedenden Flüssigkeit, der Wirbelschicht. Eine weitergehende Steigerung der Fließgeschwindigkeit führt zu stärkerer Expansion der Schicht. Bis zu dem Punkt, an dem das Schüttgut ausgetragen wird, ist der Druckverlust des Fluids über der Wirbelschicht konstant. Bis zum Lockerungspunkt lässt sich der Druckverlust Δp in Abhängigkeit von der Spülwassergeschwindigkeit v_S nach Ergun beschreiben (Stieß 2001, S. 343ff):

$$\frac{\Delta p}{h_0} = 150 * \frac{(1 - \varepsilon_0)^2 * \eta * v_S}{n_0^3 * d_{32}^2} + 1,75 * \frac{1 - n_0}{n_0^3} * \frac{\rho_W * v_S^2}{d_{32}} \quad (6.7)$$

mit:

$$d_{32} = \frac{d_m}{\varphi} \quad (6.8)$$

mit:

$$\varphi = \frac{1}{\psi} \quad (6.9)$$

Δp	Differenzdruck [Pa]
h_0	Filterbetthöhe zum Zeitpunkt 0 [m]
v_S	Spülwassergeschwindigkeit [m/s]
n_0	Filterbettporosität zum Zeitpunkt 0 [-]
η	dynamische Viskosität Wasser [kg/m*s]
d_{32}	Sauterdurchmesser Filtermaterial [m]
d_m	mittlerer Korndurchmesser Filtermaterial gemäß Gleichung 6.2 [m]
φ	Formfaktor Filtermaterial [-]
ψ	Sphärizität Filtermaterial [-]
ρ_W	Dichte Wasser [kg/m ³]

Zur Ermittlung der hydraulischen Kenndaten wurden der Spülwasservolumenstrom Q_S , die Filterbetthöhe h bzw. l , der Druckverlust Δp sowie die Wassertemperatur ϑ dokumentiert. Veränderungen der Wassertemperatur ϑ nehmen Einfluss auf die Dichte ρ_W und die dynamische Viskosität η des Wassers. Die dynamische Viskosität von Wasser η lässt sich nach Crittenden et al. (2012, S. 1862) wie folgt bestimmen:

$$\eta = 10^{-3} * 10^{A_{\vartheta}} \quad (6.10)$$

mit:

$$A_{\vartheta} = \frac{1301}{998,333 + 8,1855 * (\vartheta - 20) + 0,00585 * (\vartheta - 20)^2} - 1.30223 \quad (6.11)$$

A_{ϑ} Korrekturfaktor Temperatur [-]

ϑ Temperatur [°C]

Im Rahmen der Auswertung werden diese Viskositätsänderungen über einen Korrekturfaktor berücksichtigt, Dichteveränderungen werden vernachlässigt.

Nach Einfüllung von Stützschrift ($h_{SS} = 0,15 \text{ m}$) und Filterschrift ($h_{FS} = 1 \text{ m}$) wird das Filterbett zur Entfernung des lager-, transport- und einfüllbedingten Abriebs bei 1,3-facher Bettfluidisierung über einen Zeitraum von 20 min klargespült. Das Filterbett wird durch wiederholtes Klopfen verdichtet und gewährleistet vergleichbare Ausgangsbedingungen. Zur Bestimmung des jeweiligen Druckverlusts, der Filterbettexpansion sowie der Spülwassergeschwindigkeit wird der Filter daraufhin mit ansteigender Spülwassergeschwindigkeit über den Lockerungspunkt hinaus bis zu einer Bettexpansion von $e = \text{ca. } 30 \%$ betrieben. Dieser Vorgang wird bei sinkenden Spülwassergeschwindigkeiten wiederholt. Nach Erreichen des Beharrungszustandes werden Druckverlust und Volumenstrom gemessen, ausgelesen und im $\Delta p/v$ -Diagramm gegeneinander aufgetragen. Das $\Delta p/v$ -Diagramm wird durch die Darstellung der auf den Ruhezustand bezogenen relativen Betausdehnung e im Spülwassergeschwindigkeitsverlauf ergänzt:

$$e = \frac{h_i - h_0}{h_0} * 100\% \quad (6.12)$$

h_i Filterbetthöhe zum Zeitpunkt i [m]

Da die Messung des Druckverlustes über die Gesamtsäule vorgenommen wird und somit reibungsbedingte Druckverluste durch Düsenboden, Stützschrift, Modul und Siebeinsatz auftreten, wird analog ein Leerversuch mit Stützkugeln durchgeführt. Die Differenz der Druckverluste entspricht dem des gesuchten Filtermaterials bei 1 m Schichthöhe. Die Lockerungsgeschwindigkeit v_L wird aus dem $\Delta p/v$ -Diagramm bei einsetzender Bettfluidisierung ausgelesen. Die Ermittlung der hinreichenden Spülwassergeschwindigkeit v_h erfolgt visuell. Diese wird als Geschwindigkeit, bei der sich alle Kornpartikel wenigstens intermittierend bewegen, und als hinreichend zur Abreinigung eines Filterbetts definiert. (DVGW 2005b)

6.3.2 Prozessauslegung Mangan(II)-Filtration

Zur Ermittlung der optimalen Prozessbedingungen sowie zur Ableitung einer verfahrensspezifischen Bemessungsgleichung werden separat pH-Wert, Filtergeschwindigkeit und Mangan(II)-Zulaufkonzentration im Versuchsfilter (Abbildung 6) variiert. Die Filtersäule wird jeweils vor Versuchsbeginn mit $\text{MnO}_x\text{-78-Kugelkollektoren}$ ($h_{SS} = 0,15 \text{ m}$; $h_{FS} = h_0 = l = 1 \text{ m}$) der Charge 2 befüllt und 20 min bis zur Entfernung des Feinkornanteils bei 20-prozentiger Bettfluidisierung rückgespült. Um rein adsorptive Mechanismen auszuschließen wird der Filter mit einer Zulauf-Mangankonzentration von $c(\text{Mn}^{2+})_0 = 10$

mg/l bis zum vollständigen Durchbruch betrieben. Zur Entfernung von überschüssigem Mangan(II) aus dem Filterbett wird der Filter wiederholt 20 min mit einer Betausdehnung von $e = 20 \%$ rückgespült. Unter Beibehaltung aller weiteren Parameter wird je ein Prozessparameter gezielt manipuliert. Die Vorlagebehälter werden nach Teilentleerung bei 60 % Füllhöhe mit frischem Brunnenwasser bis zu einem maximalen Füllpegel von 80 % – dies entspricht einem Wasservolumen von ca. 333 l – aufgefüllt. Teilproben werden erstmalig nach 1 h und daraufhin stündlich (bei 12 h Versuchsdauer) bzw. 2-stündlich (bei 24 h Versuchsdauer) mittels Probenehmer aus dem Ablauf entnommen. Zulaufproben werden dreimalig nach je 1 h nach Versuchsbeginn, in der Versuchsmitte und am Ende des Versuches gewonnen.

Die Filtergeschwindigkeit wird über eine Handsteuerung der Zulauf-Pumpe variiert, bei konstantem Luftvolumenstrom von $Q_L = 1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und einer Soll-Mangan(II)-Zulaufkonzentration von $c(\text{Mn}^{2+})_{0,\text{soll}} = 0,5 \text{ mg/l}$. Untersucht werden Filtergeschwindigkeiten bei 1,7; 2,8; 4,2; 5,7 und 8,5 m/h. Die Variationsbreite der gewählten Filtergeschwindigkeiten orientiert sich an den Untersuchungen von Bruins et al. (2014b). Bruins et al. (2014b) ermittelten im Rahmen ihrer Untersuchungen von mehr als 100 Entmanganungsfiltern, dass für eine hinreichende Entmanganung Filtergeschwindigkeiten von maximal 10,5 m/h (bei 2 m Betthöhe) bzw. Leerbettkontaktzeiten von minimal 11,5 min notwendig seien. Da die VersuchsfILTERbetthöhe 1 m beträgt, orientiert sich die Variationsbreite der Filtergeschwindigkeiten v an der Leerbettkontaktzeit $EBCT$ (vgl. Gleichung 5.18). Die Filtergeschwindigkeiten von 5,7 m/h und 8,5 m/h werden bewusst so gewählt, dass sie die ermittelten Richtwerte nach Bruins et al. (2014b) überschreiten. Die Filtergeschwindigkeiten von 1,7; 2,8 m/h und 4,2 m/h bewegen sich innerhalb dieses Rahmens. Die Versuche bei 1,7–4,2 m/h werden über 12 h, die Versuche bei 5,7 m/h und 8,5 m/h über einen Zeitraum von 24 h durchgeführt.

Der Einfluss des pH-Werts auf die Effizienz der Entmanganungsfiltration wird bei konstanter Filtergeschwindigkeit von $v = 2,8 \text{ m/h}$ und einer Soll-Mangan(II)-Zulaufkonzentration von $c(\text{Mn}^{2+})_{0,\text{soll}} = 0,5 \text{ mg/l}$ untersucht. Die pH-Wert-Anhebung wird mithilfe einer physikalischen Entsäuerung erzielt. Hierzu wird der Vorlagebehälter mit variierenden Luftvolumenströmen ($Q_L = 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$) beaufschlagt, wodurch stufenabhängig eine pH-Wert-Verschiebung von $pH = 8,01 (\pm 0,12)$ bis $pH = 8,21 (\pm 0,03)$ erreicht wird. Über eine Dosierung verdünnter Natronlauge bei einem Luftvolumenstrom von $Q_L = 1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ wird ein weiterer Zulauf-pH-Wert von $pH = 8,38 (\pm 0,05)$ eingestellt und bewertet.

Der Einfluss unterschiedlicher Mangan(II)-Zulaufkonzentrationen wird bei einer Filtergeschwindigkeit von $v = 2,8 \text{ m/h}$ sowie einem Luftvolumenstrom von $Q_L = 1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ beurteilt. Die Versuche werden einmalig ohne sowie mehrmalig mit Dosierung von Mangansulfat im Zulauf durchgeführt. Als Mangan(II)-Zielkonzentrationen im Zulauf werden hierzu 0,25; 0,75; 1,0 und 2,0 mg/l gewählt.

Um die Größenordnung und Schwankungsbreite der Mangan(II)-Konzentration im Filtrat im Rahmen der vorgenommenen Versuche zu verdeutlichen, werden die Messergebnisse jeweils relativ zur Mangan(II)-Zulaufkonzentration im Boxplot dargestellt. Zur weitergehenden Betrachtung wird jeweils die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_{ges} jedes Einzelversuches gemäß Gleichung 5.13 ermittelt. Zur Berechnung von k_{ges} werden jeweils die Filtergeschwindigkeit v des Versuches, die empirisch ermittelte Schüttungsporosität feucht mit $n_{\text{feucht}} = 0,19$ gemäß Anhang D (Tabelle 35), die VersuchsfILTERlänge entsprechend der Betthöhe der Kugelkollektoren im Filter mit $l = 1 \text{ m}$ sowie die arithmetischen Mittelwerte der Mangan(II)-Konzentration in Zu- und Ablauf ($c(\text{Mn}^{2+})_0$ bzw. $c(\text{Mn}^{2+})_1$) der jeweiligen Versuche zugrunde gelegt.

6.3.3 Prozessverhalten Mangan(II)-Filtration

Im Rahmen eines 60-tägigen Versuches wird das längerfristige Prozessverhalten untersucht. Nach Befüllung der Filtersäule mit MnO_x -78-Kugelkollektoren ($h_{SS} = 0,15 \text{ m}$; $h_{FS} = 1 \text{ m}$) der Charge 2 und 20-minütiger Rückspülung ($e = 20 \%$) zur Entfernung des Feinkornanteils werden die Kugeln in Übereinstimmung mit DIN EN 12911 nasschemisch aktiviert. Hierzu wird das Filterbett für jeweils 4 h im Kreislauf knapp unterhalb der Fluidisierungsgeschwindigkeit mit einer $KMnO_4$ -Lösung ($c(KMnO_4) = 3 \text{ g/l}$) im Aufstrom aktiviert und daraufhin durch Dosierung einer Mangansulfatlösung ($c(Mn)_0 = 0,5 \text{ mg/l}$) bis zum Durchbruch im Abstrom betrieben. Nach dreimaliger Wiederholung und abschließender 20-minütiger Klarspülung ($e = 20 \%$) wird der Versuch mit den im Rahmen der Prozessauslegung gewonnenen Prozessparametern eingeleitet.

Nach 15-tägigem Betrieb mit Rohwasser ($V = 1008 \text{ BV}$) unter Anwendung der im Rahmen der Prozessauslegung ermittelten Betriebsparameter wird der Versuch mit Dosierung des Zulaufwassers ($c(Mn)_{0,soll} = 0,5 \text{ mg/l}$) betrieben. Nach erfolgreicher Einarbeitung des Filterbetts, d.h. nach Erreichen stabiler Manganauslaufkonzentrationen unter den Grenzwert der Trinkwasserverordnung, wird der Volumenstrom zur Ermittlung der maximal möglichen Filtergeschwindigkeit stufenweise erhöht und nach erneuter Prozessstabilisierung eine Filtrat-Probenahme über die Betttiefe bei $l = 0,25; 0,5; 0,75 \text{ m}$ vorgenommen. Der Verlauf der Mangan(II)-Konzentration $c(Mn^{2+})$ im Filterbett ist abhängig von physikalisch und chemischen Einflussfaktoren der Mangan(II)-Filtration (vgl. 5.5.2) und folgt ausgehend von der Mangan(II)-Zulaufkonzentration $c(Mn^{2+})_0$ über die Betttiefe l einer Funktion der Form (Lamm 1974, S. 36):

$$c(Mn^{2+}) = c(Mn^{2+})_0 * k_{Mn}^l \quad (6.13)$$

k_{Mn} empirische Konstante Verlauf Mangan(II)-Konzentration im Filterbett [m^{-1}]

Die Prozessbedingungen des Filterbetriebes werden für das Rohwasser vor Mangandosierung bis $V = 1008 \text{ BV}$ und nach Mangandosierung auf $c(Mn)_{0,soll} = 0,5 \text{ mg/l}$ von $V = 1008\text{--}15500 \text{ BV}$, d.h. von Beginn der Mangandosierung bis zum Versuchsende, charakterisiert. Mithilfe der Software PHREEQC (Version 3.3.8) wird eine Simulation zur Erstellung sogenannter Stabilitätsfelddiagramme für Eisen und Mangan für das Versuchswasser des Veitshofbrunnens ohne und, im Falle von Mangan, mit zusätzlicher $MnSO_4$ -Dosierung erstellt (vgl. 6.6). Die vorherrschenden Spezies im Brunnenwasser sollen hierzu in Abhängigkeit von Redoxpotential und pH-Wert über sogenannte Stabilitätsfeld-Diagramme, auch E_h -pH-Diagramme, dargestellt werden. Hierbei werden die im Wasser gelösten vorherrschenden Spezies bzw. die dominierend ausfallenden Mineralphasen dargestellt. Die Grenzen im Diagramm beschreiben die E_h -pH-Bedingungen in wässriger Lösung, bei denen sich die Konzentrationen angrenzender Spezies angleichen. Stabilitätsfeld-Diagramme beschreiben das thermodynamische Gleichgewicht, d.h. den stabilen zeitunabhängigen Zustand in einem geschlossenen System, zu dessen Zeitpunkt sämtliche Reaktionen abgeschlossen sind (Merkel et al. 2008, S. 43). In den jeweiligen E_h -pH-Diagrammen sollen die tatsächlich gemessenen pH-Werte und Redoxpotentiale im Zulauf der Versuchsanlage und der praktische Arbeitsbereich der Entmanganungsfiltration gekennzeichnet werden. Der praktische Arbeitsbereich stellt hierbei den vermuteten tatsächlichen E_h -pH-Bereich dar, in dem sich die Oxidation zu unlöslichen oxidierten Manganverbindungen vollzieht. Dieser Bereich kann lediglich abgeschätzt werden, da die katalytisch aktive Grenzfläche am Filterkorn analytisch nicht zugänglich ist und damit die tatsächlichen E_h -pH-Bedingungen nicht erfasst werden können. Darüber hinaus werden zur konkreten Abschätzung der Ausfällung von Calcium- und Mangan(II)-carbonaten die pH-Werte der Calcium-Carbonatsättigung gemäß Gleichung 5.22, der Mangan(II)-carbonatsättigung gemäß Gleichung 5.23 sowie das Verhältnis der Calcium- und Mangan(II)-

Konzentration zueinander nach Gleichung 5.25 ermittelt. Den Berechnungen zur Ableitung der Stabilitätsfelddiagramme liegen die Trinkwasseranalysen des Veitshofbrunnens vom 14.03.2016 gemäß Anhang A zugrunde. Die pH-Werte werden auf Grundlage der Trinkwasseranalysen vom 14.03.2016 und vom 27.07.2016 bestimmt.

In Anlehnung an Bohm (1992, S. 123) wird eine Rückspülung nach jeweils 12 Tagen, eine Lockerung des Filterbetts über Lufteintrag nach jeweils 4 Tagen ausgelöst. Ausnahmen bilden die erste Rückspülung, die bereits nach 9 Tagen ausgelöst wird, gefolgt von der zweiten Rückspülung nach 24 Tagen. Die Füllstandsregelung erfolgt anfänglich zwischen 60 und 80 % Füllhöhe und wird jeweils im Anschluss an die *Rückspülungen III* und *IV* der stärkeren Entnahme mit Nachfüllvolumina der Vorlagebehälter auf 40 bis 80 % (ca. 1000 l) bzw. abschließend auf 20 bis 90 % (ca. 2000 l) angepasst. Die Spülprogramme werden im Versuchsverlauf variiert. Eine alleinige Wasserspülung wird nach Bohm (1992, S. 125), kombinierte Spülungen werden nach Bohm (1992, S. 123), in Anlehnung an die DVGW-Arbeitsblätter W213-3 und W-223-2 sowie auf Basis eigener Überlegungen (vgl. 7.3 Ergebnisse), vorgenommen (DVGW 2005c; DVGW 2005e). Die Spülgeschwindigkeiten orientieren sich an den im Rahmen der hydraulischen Untersuchungen ermittelten Geschwindigkeiten.

Vor Versuchsbeginn – sowohl nach Klarspülung als auch nach Aktivierung des Kollektorbetts – werden drei Filtermaterialproben à 25 ml aus der Bettmitte ($l = 0,5 \text{ m}$) entnommen. Im Versuchsverlauf wird sowohl vor als auch im Anschluss jeder Rückspülung je eine Einzelprobe (ca. 25 ml) aus verschiedenen Betttiefen ($l = 0,025; 0,25; 0,5; 0,75 \text{ m}$) entnommen. Weitere Probenahmen nach $V = 9.750 \text{ BV}$ und nach Unterbrechung der *Rückspülung V* im Anschluss an die Wasser-Spülung ergänzen die Untersuchungen. Die Filtermaterialproben werden bei 105 °C im Trockenschrank für 48 h getrocknet und anschließend sauer aufgeschlossen (vgl. 6.3.1 Abriebfestigkeit). Eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der Materialprobe ($m_{FM} = 10 \text{ g}$) mittels dynamischer Bildanalyse (Messinstrument: PartAn^{3D} der Firma Microtrac) und des Gewichts (Feinwaage, Modell: Kern ABS 320-4N) im Vorfeld und Anschluss des Aufschlusses ermöglicht Aussagen zur mittleren Schichtmasse m_s und -dicke d_s eines Einzelkollektors im Versuchsverlauf und über die Betthöhe jeweils vor und nach der Rückspülung. Die durchschnittliche Schichtmasse eines Einzelkollektors m_s wird über die Gewichts-differenz der Filtermaterialprobe vor und nach dem Aufschluss und deren Bezug auf die gemäß Bildanalyse ermittelte Gesamtanzahl n_{Kuko} der Kugelkollektoren je Probe bestimmt:

$$m_s = \frac{m_{FM,0} - m_{FM,t}}{n_{Kuko}} \quad (6.14)$$

Die durchschnittliche Schichtdicke d_s wird ebenfalls über die Differenz des wirksamen Korndurchmessers d_w nach Moll (1980) der jeweiligen Proben im Vorfeld $d_{w,0}$ und im Nachgang $d_{w,t}$ des Aufschlusses ermittelt:

$$d_s = \frac{d_{w,0} - d_{w,t}}{2} \quad (6.15)$$

Die dominierenden Elementanteile der Kugelkollektorbeschichtung werden mittels ICP-OES gemäß DIN EN ISO 11885:2009-09 für die gespülten und aktivierten Kugelkollektoren vor Versuchsbeginn bestimmt sowie im weiteren Versuchsverlauf nach einem Durchsatz von $V = 9.750 \text{ BV}$ und nach Versuchsende jeweils vor und nach der Rückspülung. Die Ergebnisse werden auf die Kugelkollektormasse $m_{FM,0}$ vor dem Aufschluss bezogen und in Oxidform angegeben.

Zur Erstellung eines Rückspüldiagramms wird nach Versuchsende der Filter mehrphasig rückgespült. Das Rückspülwasser wird periodisch aufgefangen, der Sedimentationsrückstand sauer aufgeschlossen und daraufhin mittels ICP-OES nach DIN EN ISO 11885:2009-09 auf die Konzentration von Mangan, Eisen und Calcium hin analysiert. Die ausgetragenen Frachten ($m(Mn)$, $m(Fe)$, $m(Ca)$) werden gemäß 6.5.1 ermittelt.

Zur Ermittlung der Mangankonzentration im Ablauf werden 12-stündig mithilfe des automatischen Probenehmers Proben ($V = 1 \text{ l}$) entnommen. Im Anschluss an eine Filtergeschwindigkeitserhöhung wird das Probenahmeintervall auf $\Delta t = 2 \text{ h}$ verkürzt. Die Mangan(II)-Zulaufkonzentration $c(Mn^{2+})_0$ wird jeweils nach Neubefüllung der Dosiervorlage bestimmt.

Zur Bestimmung mikrobiologischer Variablen werden im Vorfeld der abschließenden Rückspülung Filtermaterialproben à 40 ml über das Filterbett, in Bettiefen von $l = 0; 0,10; 0,25; 0,5; 0,75 \text{ m}$ entnommen. Anschließend werden die Proben in Polyethylen-Röhrchen bei -80 °C tiefgefroren. Neben den Materialproben werden zudem zweimal 5 l Rohwasser aus dem Veitshofbrunnen in sterile Glasflaschen gefüllt. Die mikrobielle Biomasse im Brunnenwasser wird anschließend im Labor auf $0,2 \mu\text{m}$ Polycarbonatfilter abfiltriert. Die Filter werden bis zur Weiterverarbeitung bei -20 °C eingefroren. Die DNA aus den Material- und Filterproben wird entsprechend eines Protokolls nach Winderl et al. (2008) und Brielmann et al. (2009) extrahiert. Nach Extraktion wird die DNA in Puffer bei -20 °C tiefgefroren. Der DNA-Fingerabdruck der bakteriellen Gemeinschaften wird anhand des Terminalen Restriktionsfragmentlängenpolymorphismus (T-RFLP) analysiert. Ausgewählte 16 rRNA Gen-Fragmente werden dabei mithilfe des Primersets Ba27f-FAM/907r für Bakterien nach einem Protokoll von Winderl et al. (2008) vervielfältigt, elektrophoretisch aufgetrennt und mittels Fluoreszenz quantifiziert. Die Elektropherogramme der Fragment-Analyse werden daraufhin mit der Software GENEMAPPER V 4.0 aufbereitet. Für jede Probe werden die Fingerprints in Doppelbestimmung analysiert. Für eine vergleichende Analyse der Fingerprintdaten und die Berechnung verschiedener Indizes wird das T-Rex Softwarepaket verwendet (Culman et al. 2009). Berechnet werden der Shannon-Index H' , der die Diversität (bakteriologischer) Lebensgemeinschaften beschreibt, die sogenannte Richness R , d.h. die Anzahl der OTUs (operational taxonomic units), sowie die Evenness E' , die die Ausgewogenheit innerhalb der Gemeinschaft darstellt. Die Evenness E' ist dabei wie folgt definiert:

$$E' = \frac{H'}{\ln(R)} \quad (6.16)$$

H' Shannon-Index

R Richness bzw. Gesamtzahl aller bakteriologischen Spezies

mit:

$$H' = - \sum_i^R p_i * \ln p_i \quad (6.17)$$

mit:

$$p_i = \frac{n_i}{R} \quad (6.18)$$

p_i Anteil einer bakteriologischen Spezies i an der Gesamtzahl aller bakteriologischen Spezies R

n_i Anzahl der Individuen innerhalb einer bakteriologischen Spezies i

6.4 Probenahme

6.4.1 Filtermaterial

Im Rahmen der Untersuchungen zur Prozesseignung der Filtermaterialien (6.3.1) wird ein Probenteiler (Modell: Drehrohrteiler PT200, Firma Retsch) verwendet, um eine repräsentative Teilprobe aus der Gesamtschüttung der Filtermaterialien zu gewinnen. Das zu teilende Schüttgut wird in den Aufgabetrichter des Probenteilers gegeben und gelangt über die Rinne des elektromagnetischen Zuteilgeräts in den Drehrohrteiler. Dort wird der Gutstrom im rotierenden Drehrohr des Konusoberteils bei konstanter Drehzahl ($f = 50 \text{ min}^{-1}$) auf den Teilkreisumfang des Unterkonus verteilt. Je nach eingestellter Schlitzweite wird je Umdrehung eine Teilprobe in das Proben-Auffanggefäß eingelassen, wobei der Rest der Probe im Verwurfbehälter aufgefangen wird (Retsch GmbH 2019). Vor Versuchsbeginn wird eine vollständige Probenteilung der Liefergebilde vorgenommen, wobei das Filtermaterial im Verwurfbehälter zur weitergehenden Untersuchung verwendet wird. Nach Versuchsende wird wiederholt eine Probenteilung des Gesamt-Filterbetts durchgeführt, wobei Stützmaterial über eine Siebung der Teilprobe entfernt wird.

Im Kontext der Untersuchungen zum Prozessverhalten der Entmanganungsfiltration (6.3.3) werden Filtermaterialproben über die Betthöhe an den Probenahmestellen bei $l = 0,25; 0,5; 0,75 \text{ m}$ (Abbildung 6) mithilfe eines Probenstechers (8 mm Innendurchmesser) entnommen; Filtermaterial von der Bett-oberfläche wird nach Demontage des Säulenverschlusses von oben entnommen. Die Proben werden jeweils aus der radialen Mitte des Betts gewonnen. Überschüssiges Filtermaterial wird im Anschluss der Probenahme wieder dem Bett zugegeben.

6.4.1 Wasser

Die Probenahme erfolgt als Teilprobe aus dem Auffangbehälter des Pilotfilters (Abbildung 6). Der Probenahmeschlauch des automatischen Probenehmers entnimmt eine Teilprobe aus einem im Auffangbehälter integrierten 1 l Messzylinder, um so eine repräsentative Teilprobe zu erhalten. Um die Entnahme von Stagnationswasser auszuschließen, werden Wasserprobe aus dem Zulauf und über die Betthöhe nach ca. 10 s Wartezeit genommen.

6.5 Auswertungen

6.5.1 Ermittlung der Fracht

Ist eine Funktion f in einem Intervall $[a;b]$ gegeben, so kann dieses in n gleiche Teile l_1, l_2, \dots, l_k der Länge:

$$\Delta t = \frac{b - a}{n} \quad (6.19)$$

eingeteilt werden. In jedem Teilintervall kann beliebig ein Wert t_k [$k = 1, 2, \dots, n$] gewählt werden. Wird die Funktion f durch eine Treppenfunktion \bar{f} ersetzt so gilt in jedem Teilintervall:

$$\bar{f}(t_k) = f(t_k) \quad (6.20)$$

Die Riemann-Summe (A_k) approximiert die Fläche unter der Funktion:

$$A_k = \sum_{k=1}^n \bar{f}(t_k) * \Delta t = f(t_k) * \Delta t \quad (6.21)$$

Eine genauere Flächenbestimmung ermöglicht eine arithmetische Mittelwertbildung der Riemann-Untersumme s_k und Riemann-Obersumme S_k . Zur Bildung der Riemann-Obersumme wird der t -Wert in jedem Intervall nicht frei, sondern maximal gewählt. Die Riemann-Untersumme wird über den minimalen t -Wert ermittelt. Sei M_k das Maximum und m_k das Minimum einer Funktion im k -ten Intervall $k = 1, 2, \dots, n$ und Δt gemäß Gleichung 6.19 die Intervalllänge, dann gilt für die Riemann-Obersumme:

$$S_n = \sum_{k=1}^n M_k * \Delta t \quad (6.22)$$

und für die Riemann-Untersumme:

$$s_n = \sum_{k=1}^n m_k * \Delta t \quad (6.23)$$

(Märki, 2010, S. 75ff)

Der arithmetische Mittelwert der Riemann-Obersumme und -Untersumme \bar{A}_n gibt einen Näherungswert der Fläche zwischen der Funktion und der Abszisse im Intervall $[a;b]$ wieder:

$$\bar{A}_n = \frac{S_n + s_n}{2} \quad (6.24)$$

Um die im Zuge der Rückspülung den Frachtaustrag der Elemente Mangan, Eisen und Calcium über die Einzelspülphasen zu ermitteln, wird der arithmetische Mittelwert der Riemann-Obersumme und -Untersumme zwischen Versuchsbeginn (t_0) und Versuchsende (t_1) unter Berücksichtigung der jeweiligen Wasservolumenströme berechnet. Die eingetragene Mangan- und Eisen-Fracht entspricht der Differenz der arithmetischen Mittelwerte der Riemann-Summen aus Zulauf ($m(Mn, Fe)_0$) und Ablauf ($m(Mn, Fe)_1$) im Intervall seit der letzten Rückspülung.

6.5.2 Fehlerberechnung

Fehlerberechnungen werden zur Beurteilung der mithilfe der Bemessungsgleichungen vorhergesagten Werte in Bezug zu den tatsächlichen Messwerten durchgeführt (7.2.2 und 8.2.2).

Der absolute Fehler (AE , Absolute Error) entspricht dem Residuum e_i und lässt sich über die Differenz des Messwerts y_i und des vorhergesagten Werts \hat{y}_i wie folgt berechnen:

$$AE = e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (6.25)$$

Der relative Fehler RE (Relative Error) gibt die Größenordnung des Fehlers an und kann im Falle von $x \neq 0$ berechnet werden mit:

$$RE = \frac{e_i}{y_i} \quad (6.26)$$

Der mittlere absolute Fehler *MAE* (Mean Absolute Error) gibt den mittleren Abstand zwischen simulierten und tatsächlichen Werten an und lautet wie folgt:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |e_i| \quad (6.27)$$

Der mittlere relative Fehler *MPE* (Mean Percentage Error) ist der Mittelwert der relativen Fehler bezogen auf die Gesamtheit der Untersuchungen:

$$MPE = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \frac{e_i}{y_i} \quad (6.28)$$

Über das Bestimmtheitsmaß R^2 kann der Zusammenhang zwischen der abhängigen Variable (dem Messwert y_i) und der unabhängigen Variable (Vorhersagewert \hat{y}_i) beschrieben werden:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n e_i^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (6.29)$$

\bar{y} arithmetischer Mittelwert Messwerte

6.6 Modellierung Stabilitätsfeld-Diagramme Eisen, Mangan

Die Simulationen werden auf Basis der Datenbank *phreeqc.dat* durchgeführt. Auf Grundlage der Trinkwasseranalyse des Freisinger Veitshofbrunnens vom 14.03.2016 wird das Rohwasser des Veitshofbrunnens mit dem Keyword *SOLUTION 1* unter Angabe von Temperatur, pH-Wert sowie relevanter Kationen und Anionen definiert. Mit dem Keyword *SELECTED_OUTPUT* wird der Inhalt der Output-Datei im Dateiformat *csv* festgelegt. In diesem werden die Ergebnisse der Einzelsimulationen hinsichtlich Ionenstärke, pH-Wert, pe-Wert sowie die molaren Konzentrationen von Mangan bzw. Eisen und seiner Oxidationsformen abgespeichert. Zur gezielten Einstellung von pH- und pe-Wert werden mithilfe des Keywords *PHASES* zwei Phasen (*fix_pH* und *fix_pe*) definiert. Mit variierenden Wertepaaren von pH- und pe-Wert können die im Gleichgewicht entstehenden Phasen an verschiedenen Punkten des Stabilitätsfeld-Diagrammes berechnet werden. Hierzu wird die definierte *SOLUTION 1* mithilfe des Keywords *USE_SOLUTION 1* verwendet und mithilfe des Keywords *EQUILIBRIUM_PHASES* ein Gleichgewicht bei dem jeweiligen pH-pe-Wertepaar erstellt. Die Einstellung des pH-Werts wird über eine Variation von Salzsäure (HCl) und Natronlauge (NaOH) simuliert, die des pe-Werts über Sauerstoff (O₂). Bei Übersättigung ausfallende Mangan-/Eisenverbindungen werden mit dem Zusatz „0 0“, (z.B. Hausmannite 0 0, Goethite 0 0) gelistet. Der pH-Wert wird im Bereich von pH 1 bis pH 10, der pe-Wert im Abschnitt -0,9 bis 10,7 in Schritten von ΔpH bzw. Δpe von 0,1 variiert. Nach Umrechnung des pe- in den E_h-Wert werden die jeweiligen Stabilitätsfeld-Diagramme einschließlich der Phasenübergänge mithilfe der Software Plot Digitizer gezeichnet.

6.7 Analytik

6.7.1 Photometrische Messung der Mangan- und Eisenkonzentration

Die Labor-Bestimmung der Mangankonzentration wird photometrisch mithilfe des Schnelltests 1.14770.0001 von Merck bzw. mit dem Testset Nanocolor® (Test Mangan 1-60) von Machery-Nagel nach DIN 38406-E2 vorgenommen. Dabei reagieren Manganionen in alkalischer Lösung mit Formaldoxim unter Bildung orangeroter Komplexe, deren Extinktion in einer 50 mm Quarzküvette photometrisch bei einer Wellenlänge von 470 nm gemessen wird.

Die Bestimmung der Eisenkonzentration erfolgt photometrisch über eine Reaktion mit 1,10-Phenanthrolin. In der Reaktion bilden sich orangerötliche Komplexe zwischen Phenanthrolin und Eisenionen, deren Extinktion photometrisch bei einer Wellenlänge von 492 nm (50 mm Quarzküvette) gemessen wird.

Eine Übersicht über der zur Anwendung kommenden Analysenverfahren gibt Tabelle 3.

Tabelle 3: Photometrische Analysenverfahren

Messgröße	Analysenverfahren
<u>Mangankonzentration</u>	
Labor allgemein	Spektralphotometer Nanocolor® 500 D in Kombination mit Schnelltest Testset Nanocolor® (Test Mangan 1-60) der Firma Machery-Nagel bei 470 nm (Formaldoxim-Methode)
Messdatenvalidierung	ICP-MS nach DIN EN ISO 17294-2, Modell: NexION 300 D, Perkin Elmer, Rodgau
<u>Eisenkonzentration</u>	
Labor allgemein	Spektralphotometer Nanocolor® 500 D in Kombination mit Schnelltest Testset Nanocolor® (Test Eisen 1-36) der Firma Machery-Nagel bei 492 nm
Messdatenvalidierung	ICP-MS nach DIN EN ISO 17294-2, Modell: NexION 300 D, Perkin Elmer, Rodgau

6.7.2 Inductively Coupled Plasma Spectrometry

Die Messdatenvalidierung sowie die Analytik von Antimon, Arsen, Cadmium, Chrom, Blei, Quecksilber, Nickel und Selen im Rahmen der Untersuchungen zur chemischen Beständigkeit erfolgen mittels ICP-MS nach DIN EN ISO 17294-2. Die elementaren Bestandteile sauer aufgeschlossener Kugelkollimator-Beschichtungen und Sedimentproben (hier: Calcium, Eisen, Mangan, Magnesium, Silizium) werden über ICP-OES nach DIN EN ISO 11885:2009-09 analysiert (Tabelle 4).

Tabelle 4: Analysenverfahren Inductively Coupled Plasma Spectrometry

Messgröße	Analysenverfahren
Messdatenvalidierung	
Chemische Beständigkeit	ICP-MS nach DIN EN ISO 17294-2, Modell: NexION 300 D, Perkin Elmer, Rodgau
Aufschluss Beschichtungen und Aufschluss Sedimente	ICP-OES nach DIN EN ISO 11885:2009-09, Modell: Optima 5300 DV

6.8 Fehlerabschätzung

Chemikaliendosierung, Probenahme, Analytik sowie die Hydraulik der Versuchsanlage werden im Vorfeld der Versuche überprüft und bewertet. Schwankungen in der Rohwasserqualität sind bei praxisnahen Versuchen unter variierenden Prozessbedingungen zu beobachten. Die Versuche können im zufriedenstellenden Fehlerbereich durchgeführt werden. Detaillierte Arbeiten zur Fehlerminimierung und Fehleranalyse sind in Anhang C näher erläutert.

7 Ergebnisse

7.1 Prozesseignung Filtermaterialien

7.1.1 Abriebfestigkeit

Tabelle 5 stellt die Gesamt-Abriebverluste der untersuchten Filtermaterialien durch Transport, Lagerung, Handling, Befüllung und 100 h Rückspülung gegenüber; mögliche Carbonat-Ausfällungen finden als CaCO_3 Berücksichtigung. Während der Massenzuwachs der Filtermaterialien durch Carbonat-Abscheidungen bezogen auf den Gesamt-Abrieb gering ausfällt, zeigen sich deutliche Änderungen in der Gesamt-Masse der Filtermaterialien im Vergleich vor und nach der Rückspülung. In der gegenüberstellenden Betrachtung fällt der Abriebverlust beim Quarzsand mit $m_{A,ges} = 117 \text{ g}$ bzw. 0,4 % der Gesamt-Masse am geringsten aus, gefolgt von den adhäsiv beschichteten MnO_x -78-Kugellektoren (Charge 1), welche mit $m_{A,ges} = 332 \text{ g}$ rund 1,2 % ihrer Ausgangsmasse einbüßen. Das MnO_x -78-Granulat verliert mit $m_{A,ges} = 1.298 \text{ g}$ am meisten Feinmaterial; bezogen auf die Ausgangsmasse im Filter entspricht dies einem Gesamt-Abriebverlust von 3,5 %.

Tabelle 5: Massen Filtermaterialien vor und nach Rückspülung unter Collapse-Pulsing-Bedingungen – Masse CaCO_3 nach Rückspülung und Gesamt-Abriebverlust der Filtermaterialien

Bezeichnung Filtermaterial	Masse Filtermaterial Versuchsbeg. $m_{FM,0} \text{ [g]}$	Masse Filtermaterial Versuchsende $m_{FM,1} \text{ [g]}$	Masse CaCO_3 Versuchsende $m_{\text{CaCO}_3} \text{ [g]}$	Abriebverlust Filtermaterial gesamt $m_{A,ges} \text{ [g]}$	Abriebverlust Filtermaterial gesamt $m_{A,ges} \text{ [%]}$
Quarzsand	29.060	28.943	1	117	0,4
MnO_x -78-Gran.	37.262	35.971	7	1.298	3,5
MnO_x -78-KuKo	28.505	28.173	0	332	1,2

Analog verhält es sich hinsichtlich der rückspülbedingten Abriebverluste. Auch hier zeigt Quarzsand eine vergleichsweise hohe Abriebfestigkeit, gefolgt von den Kugellektoren und dem Manganerz-Granulat.

Abbildung 7 verdeutlicht die Variation des Abriebs im zeitlichen Verlauf. Während eingangs deutliche Anteile Feinabrieb ausgetragen werden, reduziert sich der Austrag exponentiell über die Zeit. Insbesondere beim MnO_x -78-Granulat sowie bei den MnO_x -78-Kugellektoren kommt der Austrag von Feinanteilen nach knapp 80 h Versuchsdauer nahezu zum Erliegen.

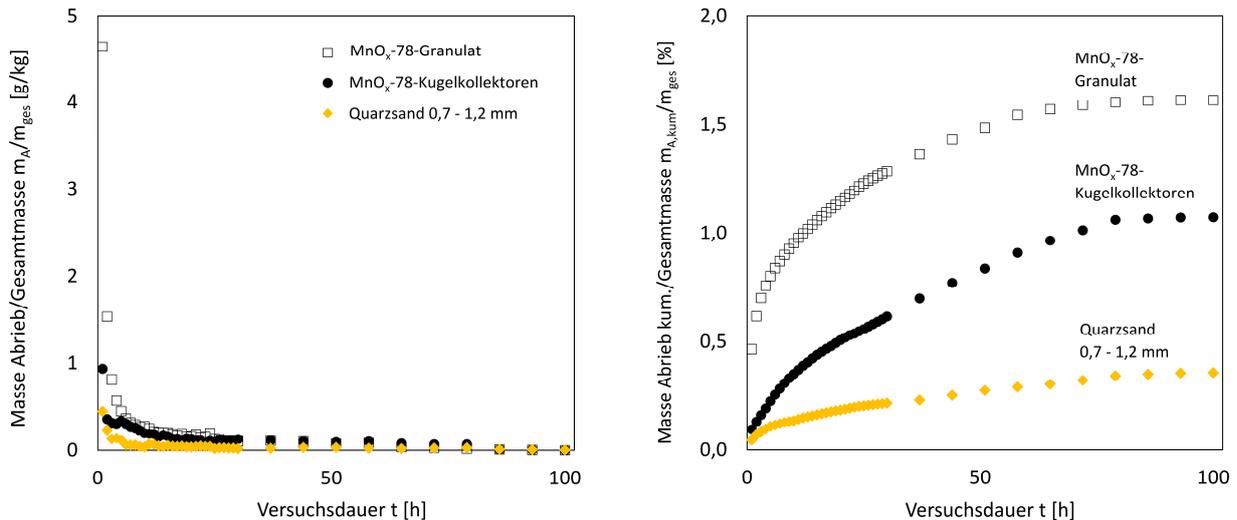


Abbildung 7: Abriebverluste der Filtermaterialien bei 100-stündiger Rückspülung unter Collapse-Pulsing-Bedingungen – Abrieb über die Zeit bezogen auf die Gesamtmasse bei Versuchsbeginn absolut (a, links) und kumuliert (b, rechts)

Beim Quarzsand werden rückspülbedingt kumuliert gut 100 g Feinpartikel ($m_{A,RS} = 104 \text{ g}$) bzw. 0,4 % bezogen auf die Ausgangsmasse an Filtermaterial $m_{FM,0}$ ausgetragen. Im Falle der Kugellektoren fällt der Verlust mit $m_{A,RS} = 305 \text{ g}$, entsprechend 1,1 % der Ausgangsmasse, knapp dreimal höher aus. Das Manganoerz-Granulat verliert rückspülbedingt mit $m_{A,RS} = 600 \text{ g}$ und 1,6 % seiner Ausgangsmasse an Feinmaterial im Zuge der 100-stündigen Rückspülung und besitzt damit sowohl insgesamt als auch rückspülbedingt die geringste Abriebfestigkeit aller untersuchten Filtermaterialien (Tabelle 6).

Tabelle 6: Gesamt-Abriebverluste und rückspülbedingte Abriebverluste der Filtermaterialien

Bezeichnung Filtermaterial	Abriebverlust Filtermaterial gesamt $m_{A,ges} \text{ [g]}$	Abriebverlust Filtermaterial gesamt $m_{A,ges} \text{ [%]}$	Abriebverlust Filtermaterial Rückspülung $m_{A,RS} \text{ [g]}$	Abriebverlust Filtermaterial Rückspülung $m_{A,RS} \text{ [%]}$
Quarzsand	117	0,4	104	0,4
MnO _x -78-Gran.	1.298	3,5	600	1,6
MnO _x -78-KuKo	332	1,2	305	1,1

Tabelle 7 gibt einen Überblick über die empirischen Konstanten und Bestimmtheitsmaße der Abriebfunktion nach Gleichung 6.1. Der kumulative Abrieb über den 100-stündigen Versuchszeitraum kann in Bezug auf die untersuchten Filtermaterialien nach Funktion 6.1 jeweils mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 > 0,99$ beschrieben werden. Der Vorfaktor der Funktion, ausgedrückt durch die empirische Konstante a_A , fällt bei Quarzsand mit $a_A = 0,05$ am geringsten, beim MnO_x-78-Granulat mit $a_A = 0,516$ am höchsten aus. Der Exponent zur Basis der Zeit t_R , ausgedrückt durch die empirische Konstante b_A , variiert zwischen $b_A = 0,265$ (MnO_x-78-Granulat) und $b_A = 0,551$ (MnO_x-78-Kugellektoren).

Tabelle 7: Empirische Konstanten und Bestimmtheitsmaße der Abriebfunktion gemäß Abbildung 7 b

Bezeichnung Filtermaterial	Konstante a_A	Konstante b_A	Bestimmtheitsmaß R^2
Quarzsand	0,05	0,435	0,997
MnO _x -78-Granulat	0,516	0,265	0,991
MnO _x -78-KuKo	0,095	0,551	0,996

Tabelle 8 fasst relevante, die Korngröße/Korngrößenverteilung betreffende Kenngrößen zusammen. Im Falle des Quarzsands und der Kugelkollektoren zeigt sich der Abriebverlust der Filtermaterialien über das gesamte Korngrößenspektrum. Dies wird deutlich angesichts geringerer Korngrößen am Rande der Verteilung (d_5 und d_{95}) sowie anhand des verringerten mittleren Korndurchmessers d_m bzw. der wirksamen Korngröße d_w im Anschluss an die Rückspülung. Infolge von Abrieb vergrößert sich hier tendenziell der Anteil größerer gegenüber kleineren Fraktionen, was im erhöhten Ungleichförmigkeitsgrad U zum Ausdruck kommt. Das MnO_x-78-Granulat engt sein Korngrößenspektrum insgesamt ein, die wirksame Korngröße steigt minimal von $d_w = 0,90$ mm auf $d_w = 0,91$ mm, der Ungleichförmigkeitsgrad reduziert sich geringfügig.

Tabelle 8: Filtermaterialien vor und nach 100 h Collapse-Pulsing (CP) – Korngrößenspektrum, wirksame Korngröße und Ungleichförmigkeitsgrad

Bezeichnung Filtermaterial	Korngrößenspektrum d_5 – d_{95} [mm]	Mittlerer Korndurchm. d_m [mm]	Wirksame Korngröße d_w [mm]	Ungleichförmigkeitsgrad U (d_{60}/d_{10})
Quarzsand vor CP	0,81–1,41	1,10	1,06	1,33
Quarzsand nach CP	0,77–1,40	1,06	1,02	1,35
MnO _x -78-Gran. vor CP	0,69–1,23	0,94	0,90	1,36
MnO _x -78-Gran. nach CP	0,70–1,22	0,94	0,91	1,35
MnO _x -78-KuKo vor CP	0,84–1,11	1,01	1,00	1,20
MnO _x -78-KuKo nach CP	0,79–1,08	0,94	0,93	1,22

Abbildung 8 stellt anhand lichtmikroskopischer (oben) und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen (unten) exemplarisch MnO_x-78 Kugelkollektoren im Vorfeld des Versuches (Rohkugelkollektoren, links im Bild), nach Klarspülung (Bildmitte) und im Anschluss der Rückspülung, d.h. nach 100 h Collapse-Pulsing (rechts im Bild), in 12,5-facher bzw. 100-facher Vergrößerung dar. Die Rohkugelkollektoren weisen eine matte, weitgehend gleichmäßige Beschichtung auf. Im Anschluss an die Klarspülung erscheint die Oberfläche glatt-glänzend und ebenmäßig, wohingegen nach 100 h Rückspülung einerseits ein genereller Abtrag der Beschichtung anhand blanker Bereiche (c, oben), andererseits deutliche Abplatzungen an der Materialoberfläche (c, unten) ersichtlich sind. Ferner ist ein ungleichmäßiger Abtrag zu beobachten: Während die Oberflächenbeschichtung bei einigen Glaskugelkollektoren augenscheinlich weitgehend erhalten ist, ist diese bei anderen nahezu vollständig abradert (c, oben).

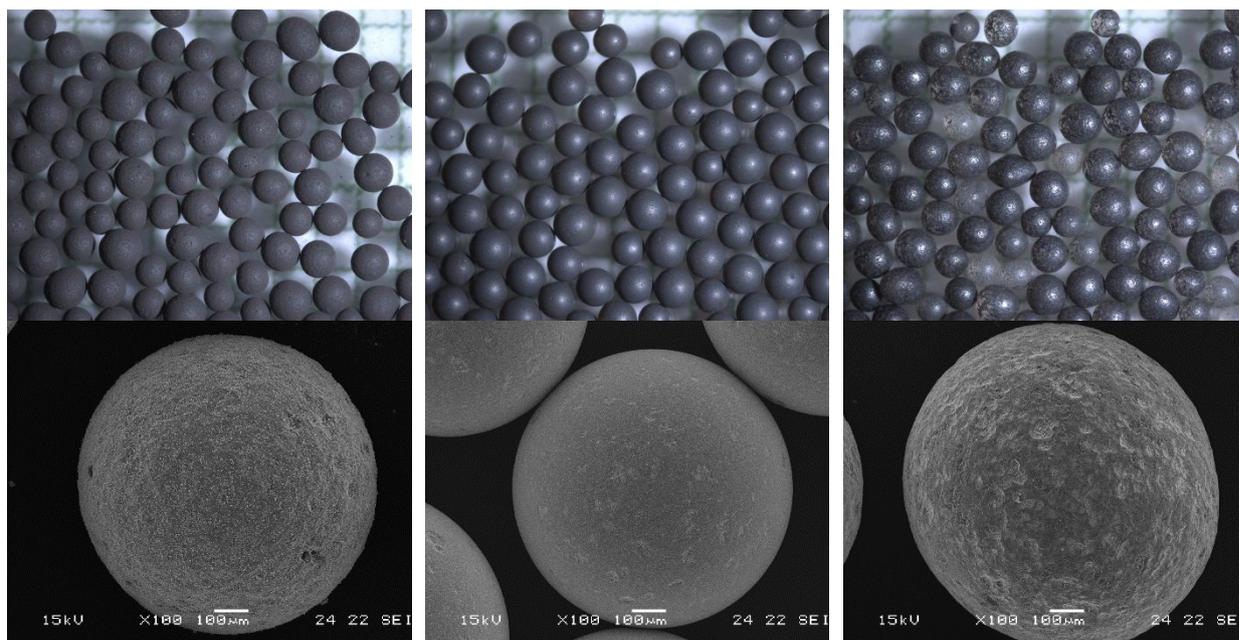


Abbildung 8: MnO_x-78-Kugelkollektoren: Rohkugelkollektor(en) (a, links), nach Klarspülung (b, Mitte), nach 100 h Rückspülung unter Collapse-Pulsing-Bedingungen (c, rechts) in jeweils 12,5-facher (oben) und 100-facher Vergrößerung (unten)

Im sauren Aufschluss der jeweiligen repräsentativen Teilprobe werden Mangan und Eisen nachgewiesen. Dies verdeutlicht den Verbleib der Adhäsiv-Beschichtung auf der Materialoberfläche sowohl im Anschluss der Klar- als auch infolge der intensiven Rückspülung. Die jeweiligen Beladungen unterscheiden sich signifikant voneinander. Im Zuge der Klarspülung gehen rund 16–17 % der Pulver-Beschichtung verloren; eine 100 h Spülung unter Collapse-Pulsing-Bedingungen reduziert die Ausgangsmasse der Rohkugelkollektor-Beschichtung um rund 2/3 der Adhäsivbeschichtung (Tabelle 9).

Tabelle 9: Mangan- und Eisenbeladung der MnO_x-78 Kugelkollektoren - Rohkugelkollektor, Kollektor nach Klarspülung und nach 100 h Rückspülung unter Collapse-Pulsing-Bedingungen

Probenbezeichnung Kugelkollektor	Mangan-Beladung $q(\text{Mn}) (\pm s) [\text{mg/g}]$	Eisen-Beladung $q(\text{Fe}) (\pm s) [\text{mg/g}]$
MnO _x -78-Kuko Rohkugelkollektor	1,77 ($\pm 0,071$)	0,12 ($\pm 0,003$)
MnO _x -78-Kuko nach Klarspülung	1,48 ($\pm 0,102$)	0,10 ($\pm 0,006$)
MnO _x -78-Kuko nach 100 h CP	0,57 ($\pm 0,001$)	0,04 ($\pm 0,000$)

7.1.2 Chemische Beständigkeit

Die Ergebnisse der Analytik der wasserextrahierbaren Substanzen im Extraktionswasser nach einer Verweilzeit von $t = 30 \text{ min}$ im gespülten Filterbett der untersuchten Filtermaterialien werden in Abbildung 9 aufgezeigt. Neben den im Balkendiagrammen dargestellten Konzentrationen sind die einzuhaltenen Grenzwerte der aktuellen Trinkwasserverordnung (GW TrinkwV) aufgeführt. Mögliche Konzentrationen von Cyaniden und Polycyclischer Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) sind nicht dargestellt und werden ausschließlich im Fließtext erläutert.

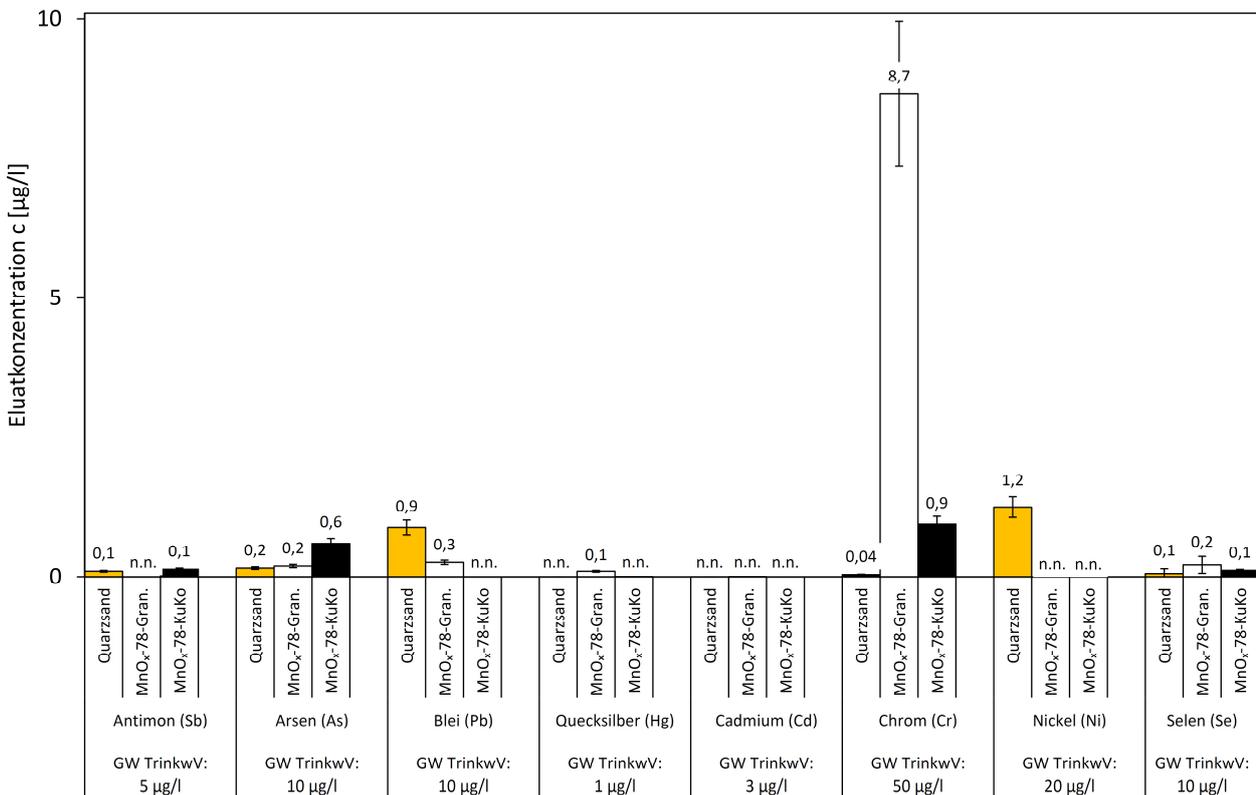


Abbildung 9: Wasserextrahierbare toxische Substanzen – Vergleichsmaterialien und MnO_x-78-Kugelkollektoren nach DIN EN 12902:2004 (ohne Cyanid, PAK)

Die Untersuchungsergebnisse verdeutlichen, dass die gemessenen Konzentrationen toxischer Substanzen im Extraktionswasser der untersuchten Filtermaterialien deutlich unter den geforderten Grenzwerten verbleiben und teilweise nicht nachweisbar (n.n.) sind. Auch die gefundenen Konzentrationen Cyanide und PAK bewegen sich jeweils unter der Nachweisgrenze von $c(\text{Cyanid}) < 5 \text{ µg/l}$ und $c(\text{PAK}) < 0,1 \text{ µg/l}$, sodass die Grenzwerte nach TrinkwV 2001 von $c(\text{Cyanid}) = 50 \text{ µg/l}$ bzw. $c(\text{PAK}) = 0,1 \text{ µg/l}$ eingehalten werden. Damit erfüllen sowohl die Vergleichsmaterialien (Quarzsand, MnO_x-78-Gran.) als auch die MnO_x-78-Kugelkollektoren (MnO_x-78-KuKo) die Anforderungen nach DIN EN 12902.

7.1.3 Hydraulische Kennwerte

Abbildung 10 stellt die Rückspül-Diagramme der Vergleichsmaterialien (Abbildung 10a, 10b) und der MnO_x -78-Kugelkollektoren (Abbildung 10c) im Filterbett dar. Eine polynomische Ausgleichsfunktion zweiten Grades mit $f(\Delta p) = 0,137v^2 - 0,0202v + 0,6022$ beschreibt die Druckverluste Δp über die Spülwassergeschwindigkeit mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,999$ bis zu einer Spülwassergeschwindigkeit von $v_s = 123 \text{ m/h}$ im Leerbett (einschließlich Stützschrift der Füllhöhe $h_{SS} = 0,1 \text{ m}$). Die Auswertung berücksichtigt die Druckverluste des Leerversuchs sowie die variierenden Temperaturen gemäß 6.3.1 (Abbildung 10d).

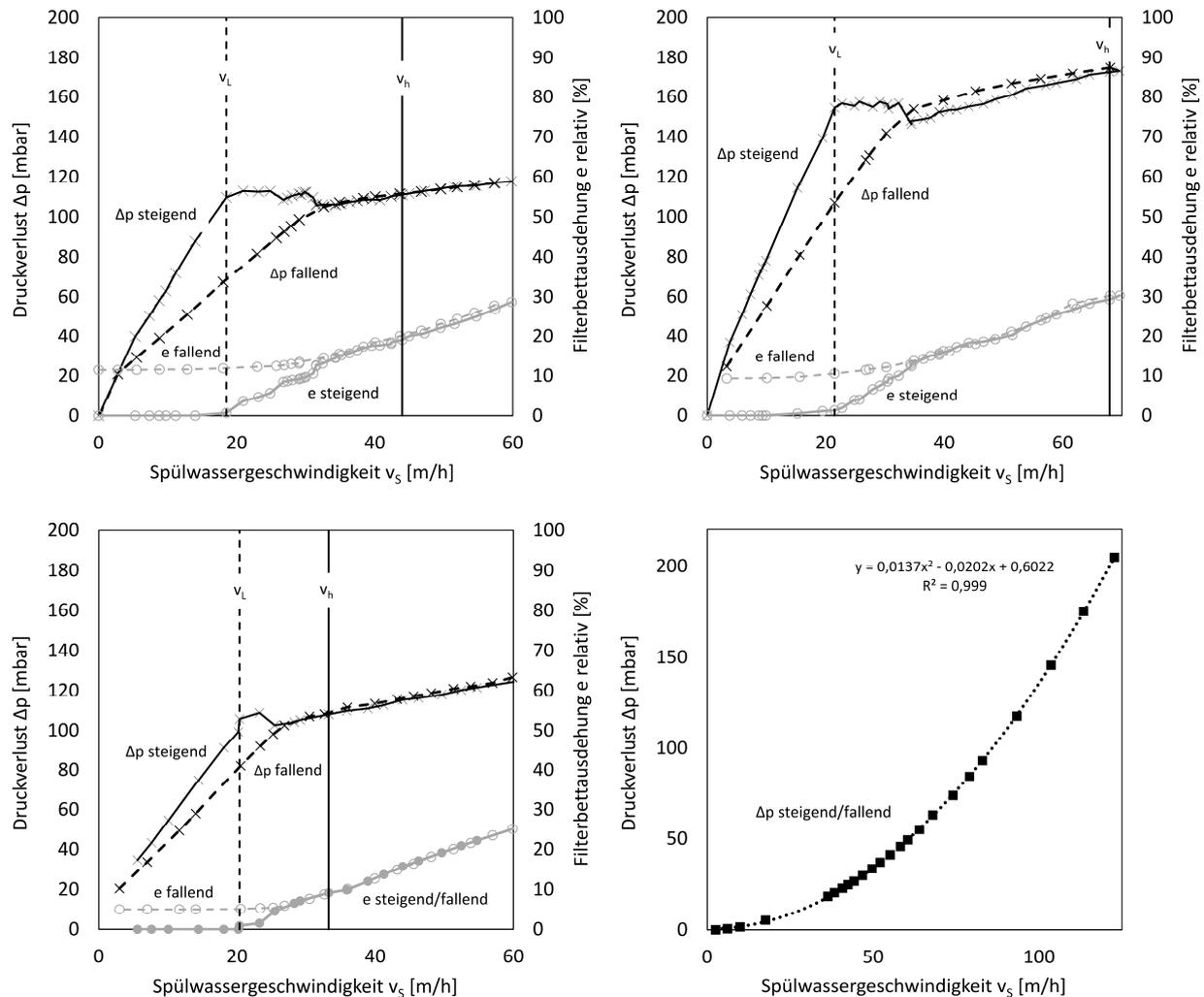


Abbildung 10: Rückspül-Diagramme – Quarzsand (a, oben links), MnO_x -78-Granulat (b, oben rechts) und MnO_x -78-Kugelkollektoren (c, unten links), Leerversuch mit Stützschrift (d, unten rechts)

Im Vergleich der MnO_x -78-Kugelkollektoren mit dem Quarzsand und MnO_x -78-Granulat fällt auf, dass im Falle der Kugelkollektoren der Druckverlustanstieg bei wachsenden Spülwassergeschwindigkeiten flacher ausfällt. Bei den in der Entmanganungspraxis üblichen Filtergeschwindigkeiten von 5 bis 20 m/h (DVGW 2005d) baut sich daher im Versuch mit den Vergleichsmaterialien ein insgesamt höherer Differenzdruck bei Rückspülung und Filtration auf. Eine exemplarische (Spül-)Wassergeschwindigkeit von $v_s = 10 \text{ m/h}$ resultiert bei steigenden Spülwassergeschwindigkeiten in Druckverlusten von

$\Delta p = 65 \text{ mbar}$ (Quarzsand), $\Delta = 79 \text{ mbar}$ (MnO_x -78-Granulat) bzw. $\Delta p = 54 \text{ mbar}$ (MnO_x -78-Kugelkollektoren). Im Zuge der Rückspülung lässt sich unabhängig vom Filtermaterial Hysterese beobachten. Diese ist bei der Spülung der Kugelkollektoren geringer ausgeprägt als bei den granularen Filtermedien und kommt im stationären Filterbett durch die geringere Differenz der Druckverluste bei steigender und sinkender Spülwassergeschwindigkeit zum Ausdruck. Die relative Filterbettausdehnung e fällt – gleiche Geschwindigkeiten vorausgesetzt – in der gegenüberstellenden Betrachtung der kugelförmigen und granularen Filtermedien im Falle der Kugelkollektoren geringer aus. Das unterschiedliche Setzungsverhalten der Filtermaterialien wird anhand der weiterhin bestehenden Betausdehnung im Anschluss an die Rückspülung (e fallend) deutlich: nach Rückspülung setzt sich das Kugelkollektor-Filterbett mit $e = 5 \%$ stärker als das Quarzsand-Filterbett mit $e = 11 \%$ bzw. das Filterbett mit MnO_x -78-Granulat mit $e = 9 \%$ (Abbildung 10).

Eine Fluidisierung des Filterbetts setzt jeweils im Bereich einer Lockerungsgeschwindigkeit von $v_L = 18,5\text{--}21,5 \text{ m/h}$ ein (Abbildung 10, Tabelle 10). Nach DVGW (2005d) kennzeichnet eine intermittierende Bewegung aller Filterpartikel im Filterbett die hinreichende Spülwassergeschwindigkeit v_h . Diese stellt sich im Falle der Kugelkollektoren bei Spülwassergeschwindigkeiten von $v = \text{ca. } 33 \text{ m/h}$ und einer relativen Filterbettausdehnung von $e = 10 \%$ ein. Quarzsand lässt sich bei Geschwindigkeiten von $v_S = 44 \text{ m/h}$ und einer Betausdehnung von $e = 19 \%$ hinreichend abreinigen, wohingegen zur Rückspülung eines Manganerz-Filterbetts Geschwindigkeiten von $v_S = 68 \text{ m/h}$ bei gut 30%iger Bettfluidisierung ($e = 31 \%$) notwendig sind (Abbildung 10, Tabelle 10).

Tabelle 10: Lockerungsgeschwindigkeit, hinreichende Spülwassergeschwindigkeit und relative Filterbettausdehnung Filtermaterialien

Bezeichnung Filtermaterial	Lockerungs- geschwindigkeit v_L [m/h]	Hinreichende Spülwas- sergeschwindigkeit v_h [m/h]	Relative Filterbettaus- dehnung bei $v_S = v_h$ e [%]
Quarzsand	18,5	44,0	19,3
MnO_x -78-Granulat	21,5	67,9	30,8
MnO_x -78-KuKo	20,4	33,3	10,1

7.2 Prozessauslegung Mangan(II)-Filtration

Über eine gezielte Variation einzelner Versuchsparameter werden die Einflussfaktoren auf die Geschwindigkeit der Entmanganungsfiltration in dem zu entwickelnden Tiefenfiltrations-Verfahren unter Verwendung der MnO_x -78-Kugelkollektoren untersucht. Dieses Vorgehen hat (a) die Ermittlung der optimalen Prozessbedingungen und (b) die Entwicklung einer verfahrensspezifischen Bemessungsgleichung zur Auslegung einer physikalisch-chemischen Mangan(II)-Filtration zum Ziel.

Die zu entwickelnde Bemessungsgleichung soll eine Auslegung einer Mangan(II)-Filtration im Hinblick auf die Mangan(II)-Ablaufkonzentration bei gegebener Filtergeschwindigkeit bzw. in Bezug auf die zu wählende Filtergeschwindigkeit bei gegebener Mangan-Ablaufkonzentration erlauben. Im Rahmen einer abschließenden Validierung soll die entwickelte Bemessungsgleichung bewertet werden.

7.2.1 Variation Versuchsparameter

Filtergeschwindigkeit

Eingangs werden die Filtergeschwindigkeiten unter Beibehaltung aller weiteren Prozessparameter variiert. Untersucht werden fünf variierende Filtergeschwindigkeiten zwischen $v = 1,7 \text{ m/h}$ und $v = 8,5 \text{ m/h}$, mit entsprechenden Leerbettkontaktzeiten zwischen $EBCT = 35,3 \text{ min}$ und $EBCT = 7,1 \text{ min}$. Tabelle 11 fasst neben den gewählten Prozessbedingungen (Filtergeschwindigkeit, Leerbettkontaktzeit) die arithmetischen Mittelwerte von Wassertemperatur und pH-Wert im Beobachtungszeitraum zusammen. Trotz jeweiliger Neubefüllung der Vorlagebehälter vor Versuchsbeginn erwärmt sich das Wasser im Versuchsverlauf abhängig von der Außentemperatur auf Temperaturen von $\vartheta = 15,7 (\pm 1,6) \text{ }^\circ\text{C}$ bis $\vartheta = 29,7 (\pm 0,9) \text{ }^\circ\text{C}$. Aufgrund kürzerer Befüllzyklen mit Brunnenwasser fallen die mittleren Wassertemperaturen bei höheren Filtergeschwindigkeiten geringer aus. Der pH-Wert bewegt sich zwischen $pH = 8,06 (\pm 0,04)$ und $pH = 8,19 (\pm 0,06)$.

Tabelle 11: Versuche Variation Filtergeschwindigkeit – Filtergeschwindigkeit, Leerbettkontaktzeit, Wassertemperatur, pH-Wert

Versuchs- Nummer	Filtergeschwindigkeit $v \text{ [m/h]}$	Leerbettkontaktzeit $EBCT \text{ [min]}$	Mittelwert Wassertemperatur $\vartheta (\pm s) \text{ [}^\circ\text{C]}$	Mittelwert pH-Wert $pH (\pm s) \text{ [-]}$
v-1	1,7	35,3	29,7 ($\pm 0,9$)	8,06 ($\pm 0,04$)
v-2	2,8	21,2	26,7 ($\pm 1,7$)	8,16 ($\pm 0,08$)
v-3	4,2	14,1	20,2 ($\pm 1,3$)	8,19 ($\pm 0,06$)
v-4	5,7	10,6	16,7 ($\pm 1,4$)	8,17 ($\pm 0,05$)
v-5	8,5	7,1	15,7 ($\pm 1,6$)	8,07 ($\pm 0,05$)

Tabelle 12 zeigt die arithmetischen Mittelwerte der Mangan(II)-Konzentration in Zu- und Ablauf sowie die nach Formel 5.13 empirisch abgeleitete Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration k_{ges} bei den untersuchten Filtergeschwindigkeiten. Abbildung 11a stellt die relative Abnahme der Mangankonzentration im Filterbett grafisch dar. Abbildung 11b zeigt die Geschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration in Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit; der nach Gleichung 5.19 postulierte potentielle Zusammenhang zwischen Filtergeschwindigkeit v und Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_{ges} wird in Form einer Regressionsfunktion grafisch veranschaulicht (Abbildung 11b).

Tabelle 12: Versuche Variation Filtergeschwindigkeit – Mangan(II)-Konzentrationen in Zu- und Ablauf und Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration

Versuchs- Nummer	Filtergeschwindig- keit v [m/h]	Mittelwert Mangan(II)-Zulauf- konzentration $c(\text{Mn}^{2+})_0 (\pm s)$ [mg/l]	Mittelwert Mangan(II)-Ablauf- konzentration $c(\text{Mn}^{2+})_i (\pm s)$ [mg/l]	Gesamtgeschwin- digkeitskonstante Einzelversuch $k_{\text{ges},i}$ [h^{-1}]
v-1	1,7	0,41 ($\pm 0,00$)	0,18 ($\pm 0,04$)	7,5
v-2	2,8	0,51 ($\pm 0,04$)	0,19 ($\pm 0,05$)	15,0
v-3	4,2	0,55 ($\pm 0,07$)	0,25 ($\pm 0,03$)	17,4
v-4	5,7	0,54 ($\pm 0,01$)	0,47 ($\pm 0,09$)	4,0
v-5	8,5	0,51 ($\pm 0,01$)	0,44 ($\pm 0,10$)	6,6

Abbildung 11a verdeutlicht sehr anschaulich, dass bei Filtergeschwindigkeiten von $v = 5,7 \text{ m/h}$ und $v = 8,5 \text{ m/h}$ gelöstes Mangan ungleichmäßig und nur in sehr geringem Maße aus dem Rohwasser entfernt wird. Im Ablauf wurden zeitweilig Mangan(II)-Konzentrationen über der durchschnittlichen Zulaufkonzentration von $c(\text{Mn}^{2+})_0 = 0,54 (\pm 0,01) \text{ mg/l}$ bei $v = 5,7 \text{ m/h}$ bzw. von $c(\text{Mn}^{2+})_0 = 0,51 (\pm 0,01) \text{ mg/l}$ bei $v = 8,5 \text{ m/h}$ gemessen (Tabelle 11). In Bezug auf den Mittelwert bzw. Median lässt sich eine Reduktion des Mangans im Ablauf auf Konzentrationen unter 50 % der Zulaufkonzentration beobachten. Die Streuung der Messwerte fällt vergleichsweise gering aus und verdeutlicht die stabile Funktion der MnO_x -78-Kugelkollektoren über den Versuchszeitraum. Eine Grenzwertunterschreitung auf Mangan(II)-Konzentrationen von $c(\text{Mn}^{2+}) < 0,05 \text{ mg/l}$ (TrinkwV 2001) lässt sich auch bei geringen Filtergeschwindigkeiten von $v = 1,7 \text{ m/h}$ hingegen nicht realisieren (Tabelle 11, Abbildung 11a)).

Abbildung 11b veranschaulicht eine vergleichsweise effiziente Funktion der Entmanganungsfiltration bei Filtergeschwindigkeiten von $v = 2,8 \text{ m/h}$ und $v = 4,2 \text{ m/h}$. Die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten fallen hier mit $k_{\text{ges},v-2} = 15,0 \text{ h}^{-1}$ bzw. $k_{\text{ges},v-3} = 17,4 \text{ h}^{-1}$ im Vergleich zu sehr langsamen ($v = 1,7 \text{ m/h}$) bzw. zu Filtergeschwindigkeiten von $v < 5,7 \text{ m/h}$ deutlich höher aus (Tabelle 11). Der nach Gleichung 5.19 postulierte Zusammenhang zwischen Filtergeschwindigkeit und Gesamtgeschwindigkeitskonstante kann aufgrund des geringen Bestimmtheitsmaßes von $R^2 = 0,11$ der aus den empirischen Daten abgeleiteten Regressionsfunktion $f(k_{\text{ges}}) = 13,656 \cdot v^{-0,321}$ nicht bestätigt werden, sodass kein mathematischer Zusammenhang abgeleitet werden kann.

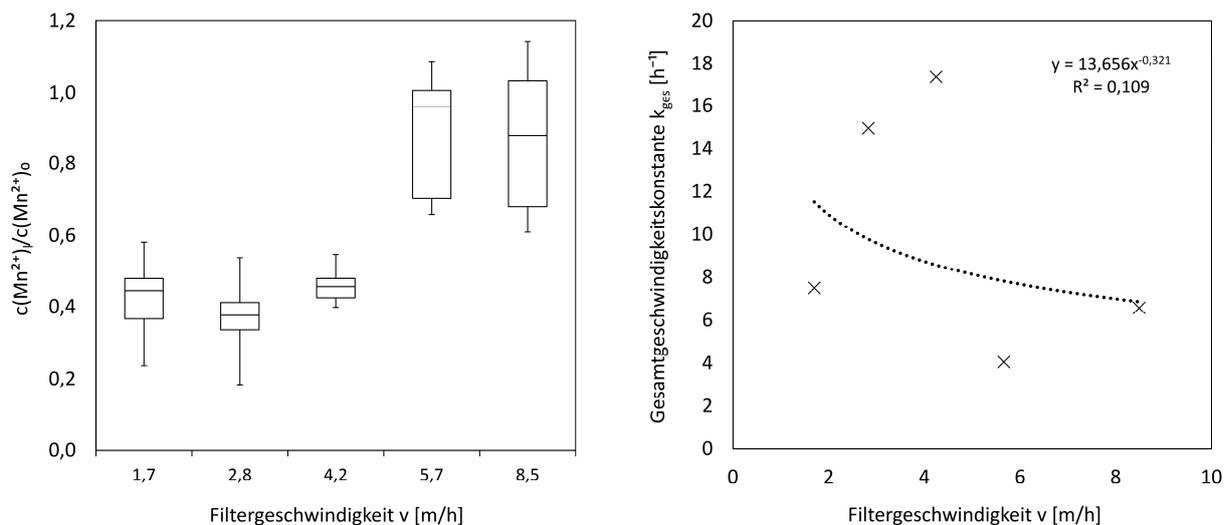


Abbildung 11: Versuche Variation Filtergeschwindigkeit – relative Abnahme der Mangan(II)-Konzentration im Filterbett (a, links) und Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration (b, rechts) bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten

pH-Wert

Über eine forcierte Beaufschlagung des Rohwassers mit Luftsauerstoff wird eine Teilentsäuerung des Wassers vorgenommen und damit eine Erhöhung des pH-Werts im Zulaufwasser erzielt.

Tabelle 13 gibt einen Überblick über die Luftvolumenströme sowie die pH-Werte und Wassertemperaturen im Beobachtungszeitraum. Nach Erschöpfung des Filtermaterials vor Versuchsbeginn wird die Stufenintensität der Luftzufuhr zwischen $Q_L = 0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$ bis $Q_L = 2,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ variiert. Durch die Belüftung lässt sich der Ausgangs-pH-Wert des Rohwassers von $\text{pH} = \text{ca. } 7,6$ auf Mittelwerte von $\text{pH} = 8,01 (\pm 0,12)$ bis zu $\text{pH} = 8,21 (\pm 0,03)$ erhöhen; über eine zusätzliche NaOH-Dosierung bei einem Luftvolumenstrom von $Q_L = 2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ wird ein pH-Wert von $\text{pH} = 8,38 (\pm 0,05)$ im Zulaufwasser eingestellt. Alle weiteren Prozessbedingungen bleiben unverändert. Schwankungen im pH-Wert und in der Wassertemperatur stellen sich aufgrund der intermittierenden Neubefüllung der Vorlagebehälter ein. Die Wassertemperaturen betragen aufgrund erhöhter Außentemperaturen im Mittel $\vartheta = 22,7 (\pm 0,8) \text{ }^\circ\text{C}$ bis $\vartheta = 25,3 (\pm 1,5) \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 13: Versuche Variation pH-Wert – Luftvolumenstrom, pH-Wert, Wassertemperatur

Versuchs- Nummer	Luftvolumenstrom (und Zusatzmaßnahmen) $Q_L [\text{Nm}^3/\text{h}]$	Mittelwert pH-Wert $\text{pH} (\pm s) [-]$	Mittelwert Wassertemperatur $\vartheta (\pm s) [^\circ\text{C}]$
pH-1	0,25	8,02 ($\pm 0,08$)	22,9 ($\pm 1,8$)
pH-2	0,5	8,01 ($\pm 0,12$)	25,3 ($\pm 1,5$)
pH-3	1,0	8,19 ($\pm 0,06$)	24,7 ($\pm 2,1$)
pH-4	2,0	8,21 ($\pm 0,03$)	25,1 ($\pm 2,8$)
pH-5	2,0 + NaOH	8,38 ($\pm 0,05$)	22,7 ($\pm 0,8$)

Die arithmetischen Mittelwerte der Mangankonzentration in Zu- und Ablauf sowie die nach Formel 5.13 empirisch abgeleiteten Gesamtgeschwindigkeitskonstanten der Entmanganungsfiltration stellt

Tabelle 14 dar. Bei erhöhtem Luftvolumenstrom, d.h. mit steigendem pH-Wert, stellt sich eine erniedrigte mittlere Mangankonzentration im Filtrat ($c(\text{Mn}^{2+})$), bis minimal $0,08 (\pm 0,02) \text{ mg/l}$ sowie eine erhöhte Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration ($k_{\text{ges},\text{pH-5}}$ bis max. $25,0 \text{ h}^{-1}$) ein.

Tabelle 14: Versuche Variation pH-Wert – Mangan(II)-Konzentrationen in Zu- und Ablauf und Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration

Versuchs- Nummer	Luftvolumenstrom (und Zusatzmaßnahmen) $Q_L [\text{Nm}^3/\text{h}]$	Mittelwert Mangan(II)-Zulauf- konzentration $c(\text{Mn}^{2+})_0 (\pm s) [\text{mg/l}]$	Mittelwert Mangan(II)-Ablauf- konzentration $c(\text{Mn}^{2+})_i (\pm s) [\text{mg/l}]$	Gesamtgeschwin- digkeitskonstante Einzelversuch $k_{\text{ges},i} [\text{h}^{-1}]$
pH-1	0,25	0,43 ($\pm 0,02$)	0,36 ($\pm 0,04$)	3,0
pH-2	0,5	0,39 ($\pm 0,03$)	0,29 ($\pm 0,05$)	5,2
pH-3	1,0	0,34 ($\pm 0,06$)	0,16 ($\pm 0,03$)	8,7
pH-4	2,0	0,35 ($\pm 0,01$)	0,16 ($\pm 0,04$)	11,7
pH-5	2,0 + NaOH	0,41 ($\pm 0,03$)	0,08 ($\pm 0,02$)	25,0

Abbildung 12a verdeutlicht die beschleunigte Oxidation und Abscheidung des Mangans im Filterbett bei erhöhter Luftzufuhr. Besonders die Erhöhung des Luftvolumenstroms von $Q_L = 0,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ auf $Q_L = 1,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ zeigt einen deutlichen Effekt in Bezug auf die relative Abnahme der Mangankonzentration im Filtrat. Signifikante Unterschiede sind bei gleichem Luftvolumenstrom von $Q_L = 2,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ mit und ohne zusätzliche NaOH-Dosierung zu beobachten. Tabelle 13 verdeutlicht, dass der pH-Wert zwischen diesen Betriebszuständen am deutlichsten ansteigt und damit unmittelbaren Einfluss auf die Kinetik der Entmanganung ausübt. Der Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Kinetik der Entmanganung lässt sich aus Abbildung 12b ableiten. Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganung steigt im betrachteten pH-Bereich linear mit wachsendem pH-Wert mit $f(k_{\text{ges}}) = 57,088 \cdot \text{pH} - 454,84$ (Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,975$).

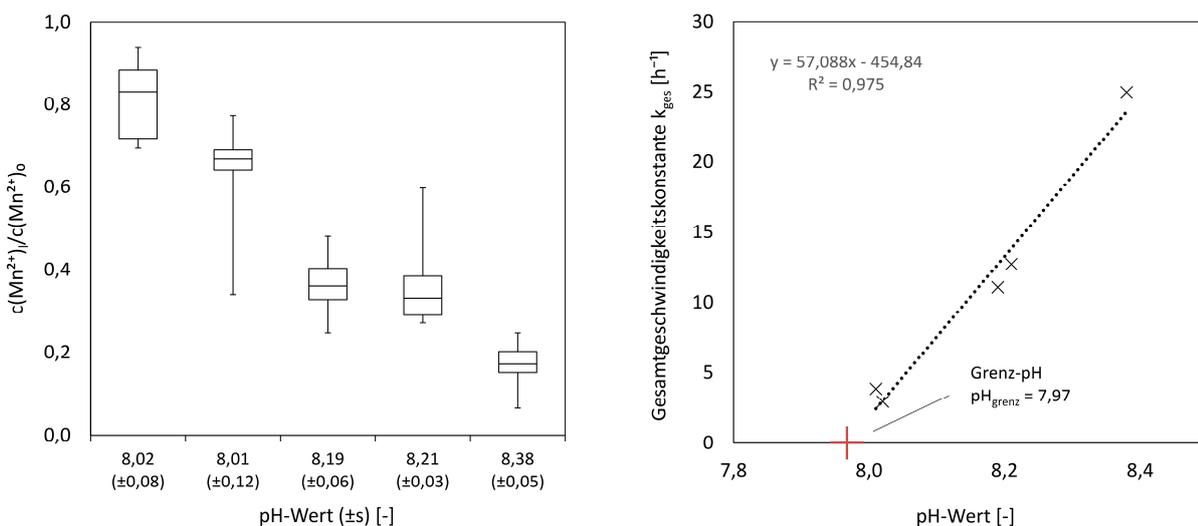


Abbildung 12: Versuche Variation pH-Wert – relative Abnahme der Mangan(II)-Konzentration im Filterbett (a, links) und Verlauf der Gesamtgeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration (b, rechts)

Obwohl eine lineare Extrapolation der k_{ges} -pH-Funktion keine exakte Quantifizierung des Betriebszustandes ermöglicht, bei dem die Entmanganung vollständig zum „Erliegen“ kommt, kann dennoch ein sogenannter Grenz-pH-Wert von $pH_{grenz} = 7,97$ definiert werden, bei dessen Unterschreitung rein physikalisch-chemische Entmanganungsmechanismen nicht bzw. nur sehr langsam ablaufen. Unter Berücksichtigung von Gleichung 5.21 gilt somit:

$$k_{ges} = k_{ges4} * (pH - 7,97) \quad (7.1)$$

k_{ges4} Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration ohne Einfluss des pH-Werts [h⁻¹]

Mangan(II)-Zulaufkonzentration

Zur Untersuchung des Einflusses variierender Mangan-Zulaufkonzentrationen ($c(Mn^{2+})_0$) auf die Entmanganungsfiltration werden insgesamt fünf halbttechnische Versuche über einen Untersuchungszeitraum von je 12 h durchgeführt.

Tabelle 15 gibt einen Überblick über die Versuchsbedingungen. Um die Auswirkungen variierender Mangan(II)-Zulaufkonzentrationen auf die Entmanganungsleistung hinreichend abbilden zu können, wird ein Versuch mit Rohwasser einer Mangan(II)-Konzentration von $c(Mn^{2+})_0 = 0,09 (\pm 0,02) \text{ mg/l}$ betrieben, vier weitere Versuche mit MnSO₄-beaufschlagtem Zulaufwasser und Ziel-Konzentrationen von $c(Mn^{2+})_{0,soll} = 0,25 \text{ mg/l}$ bis $c(Mn^{2+})_{0,soll} = 2 \text{ mg/l}$. Im Zuge einer Mangandosierung werden Ist-Zulaufkonzentrationen von $c(Mn^{2+})_0 = 0,26 (\pm 0,04) \text{ mg/l}$ bis $c(Mn^{2+})_0 = 1,62 (\pm 0,12) \text{ mg/l}$ im Rohwasser gemessen. Die Zulauf-pH-Werte schwanken je nach Versuch zwischen $pH = 8,12 (\pm 0,04)$ und $pH = 8,29 (\pm 0,04)$. Die Wassertemperaturen variieren versuchsweise abhängig von der Außentemperatur zwischen $\vartheta = 17,7 (\pm 0,8) \text{ °C}$ und $\vartheta = 26,7 (\pm 1,7) \text{ °C}$.

Tabelle 15: Versuche Variation Mangan(II)-Zulaufkonzentration – Soll- und Ist-Mangan(II)-Konzentration im Zulauf, pH-Wert, Wassertemperatur

Versuchs- Nummer	Soll-Mangan(II)-Zu- laufkonzentration $c(Mn^{2+})_{0,soll} \text{ [mg/l]}$	Mittelwert Mangan(II)-Zulauf- konzentration $c(Mn^{2+})_0 (\pm s) \text{ [mg/l]}$	Mittelwert pH-Wert $pH (\pm s) [-]$	Mittelwert Wassertemperatur $\vartheta (\pm s) \text{ [°C]}$
Mn-1	Rohwasser	0,09 (±0,02)	8,29 (±0,04)	17,7 (±0,8)
Mn-2	0,25	0,26 (±0,04)	8,12 (±0,04)	26,7 (±1,7)
Mn-3	0,75	0,74 (±0,11)	8,22 (±0,06)	19,0 (±0,1)
Mn-4	1,00	0,94 (±0,01)	8,13 (±0,09)	25,5 (±2,3)
Mn-5	2,00	1,62 (±0,12)	8,18 (±0,11)	20,0 (±0,8)

Tabelle 16 fasst die Mittelwerte der Mangankonzentrationen in Zu- und Ablauf zusammen und stellt die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten der Einzelversuche dar. Augenfällig sind vergleichsweise niedrige Gesamtgeschwindigkeitskonstanten bei sehr geringen ($c(Mn^{2+})_0 = 0,09 (\pm 0,02) \text{ mg/l}$) und relativ hohen Mangan(II)-Zulaufkonzentrationen ($c(Mn^{2+})_0 = 1,62 (\pm 0,12) \text{ mg/l}$) von $k_{ges,Mn-1} = 3,5 \text{ h}^{-1}$ bzw. $k_{ges,Mn-5} = 7,4 \text{ h}^{-1}$, die sich aufgrund anteilig geringer Mangan(II)-Eliminationsraten im Filterbett ergeben. So reduziert sich hier Mangan im Zuge der Filtration bezogen auf den Median auf ca. 80 % bzw.

60 % der Mangan(II)-Zulaufkonzentration, während bei den mittleren Versuchskonzentrationen Mangan auf unter 50 % des Median-Zulaufwertes reduziert wird (Abbildung 13a).

Tabelle 16: Versuche Variation Mangan(II)-Zulaufkonzentration – Mangankonzentrationen in Zu- und Ablauf und Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration

Versuchs- Nummer	Mittelwert Mangan(II)-Zu- laufkonzentration $c(\text{Mn}^{2+})_0 (\pm s)$ [mg/l]	Mittelwert Mangan(II)-Ab- laufkonzentration $c(\text{Mn}^{2+})_1 (\pm s)$ [mg/l]	Gesamtgeschwindigkeits- konstante Einzelversuch $k_{ges,i}$ [h ⁻¹]
Mn-1	0,09 (±0,02)	0,07 (±0,02)	3,5
Mn-2	0,26 (±0,04)	0,11 (±0,02)	13,4
Mn-3	0,74 (±0,11)	0,31 (±0,06)	13,0
Mn-4	0,94 (±0,01)	0,26 (±0,04)	19,3
Mn-5	1,62 (±0,12)	0,99 (±0,08)	7,4

Bezogen auf Mangan(II)-Konzentrationen im Zulauf von $c(\text{Mn}^{2+})_0 \leq 0,94$ mg/l lässt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen Mangan-Zulaufkonzentration und Gesamtgeschwindigkeitskonstante herstellen. Dieser kann über eine Potentialfunktion mit $f(k_{ges}) = 19,974 * c(\text{Mn}^{2+})_0^{0,6396}$ mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,807$ dargestellt werden (Abbildung 13 b).

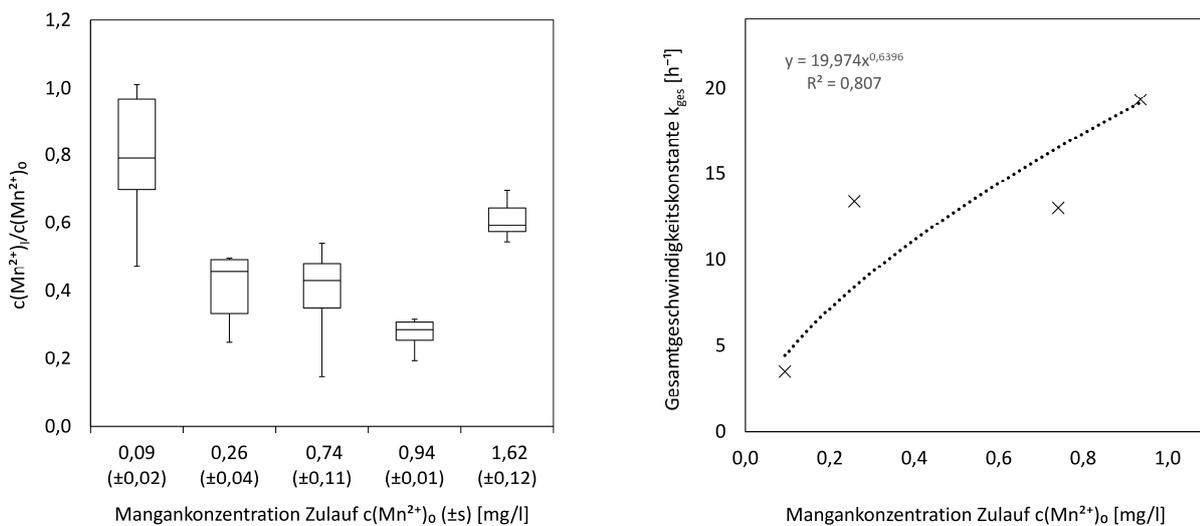


Abbildung 13: Versuche Variation Mangan(II)-Zulaufkonzentration – Relative Abnahme der Mangan(II)-Konzentration im Filterbett (a, links); Verlauf der Gesamtgeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit der Mangan(II)-Zulaufkonzentration (b, rechts)

Somit kann auf Grundlage der Ergebnisse nach Gleichung 5.27 für das Tiefenfiltrationsverfahren bezogen auf die Gesamtgeschwindigkeitskonstante folgender Zusammenhang formuliert werden:

$$k_{ges} = k_{ges5} * c(\text{Mn}^{2+})_0^{0,64} \quad (7.2)$$

$$c(\text{Mn}^{2+})_0 \leq 0,94 \text{ mg/l}$$

k_{ges5} Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration ohne Einfluss der Mangan(II)-Zulaufkonzentration [$m^3 \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$]

7.2.2 Entwicklung und Validierung Bemessungsgleichung

Hilfen zur Verfahrensauslegung bzw. zur Bemessung von Mangan(II)-Filtern sind als funktionaler Zusammenhang zwischen der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration und den Einflusskriterien fassbar.

Physikalische und chemische Faktoren können zusammengeführt werden, um die Einflussnahme auf die Geschwindigkeit der Entmanganungsfiltration mathematisch beschreiben zu können. Entsprechend Kapitel 5.5 werden hierzu die Gleichungen 5.17, 5.19, 5.20, 5.30, 5.31 mit den empirisch ermittelten Zusammenhängen gemäß 7.2.1 kombiniert. Damit kann der Gesamteinfluss der untersuchten Faktoren auf die Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration für die physikalisch-chemische Entmanganung mithilfe der MnO_x -78-Kugelkollektoren wie folgt definiert werden:

$$k_{ges,i} = k_i * e^{-\frac{E_A}{R*T}} * v^{0,38} * d_{w*}^{-1} * B * (pH - 7,97) * c(HCO_3^-)^{0,2} * (12,5 - GH)^{0,3} * c(Mn^{2+})_0^{0,64} \quad (7.3)$$

k_i	Geschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration ohne Einfluss von Wassertemperatur, Filtergeschwindigkeit, wirksamem Korndurchmesser, Bedeckungsgrad, pH-Wert, Hydrogencarbonatkonzentration, Gesamthärte und Mangan(II)-Zulaufkonzentration [Maßeinheit undefiniert]
E_A	Aktivierungsenergie der Mangan(II)-Oxidation [J/mol]
R	allgemeine Gaskonstante [J/(mol*K)]
T	Wassertemperatur [K]
v	Filtergeschwindigkeit [m/h]
d_{w*}	wirksamer Korndurchmesser nach Kittner et al. (1984) gemäß Anhang D [mm]
B	Bedeckungsgrad Filtermaterial mit Manganoxiden [-]
pH	pH-Wert im Zulauf [-]
$c(HCO_3^-)$	Hydrogencarbonatkonzentration [mol/m ³]
GH	Gesamthärte [mol/m ³]
$c(Mn^{2+})_0$	Mangan(II)-Konzentration im Zulauf [g/m ³]

Die verfahrensspezifische Geschwindigkeitskonstante k_{neu} wird analog zu Bohm (1992) und Lamm (1974) über eine arithmetische Mittelwertbildung der berücksichtigten Einzelversuchsergebnisse, die in den oben formulierten Zusammenhang Eingang finden, d.h. unter Berücksichtigung der Versuche zur Variation des pH-Werts und der Mangan(II)-Konzentration (7.2.1), bestimmt:

$$k_{neu} = \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{k_{ges,i} * d_{w*}}{e^{-\frac{E_A}{R*T}} * v^{0,38} * B * (pH - 7,97) * c(HCO_3^-)^{0,2} * (12,5 - GH)^{0,3} * c(Mn^{2+})_0^{0,64}} \quad (7.4)$$

k_{neu}	Verfahrensspezifische Geschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration im MnO_x -78-Kugelkollektorbett [Maßeinheit undefiniert]
n	Anzahl der bewerteten Einzelversuche (hier $n = 9$) [-]

Der Bedeckungsgrad B der MnO_x -78-Kugelkollektoren mit katalytisch aktivem Beschichtungspulver wird analog zu Bohm (1992, S. 99) entsprechend der optischen Wahrnehmbarkeit abgeschätzt. Konkret wird der Bedeckungsgrad anhand einer repräsentativen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme eines gespülten Einzelkollektors bei 300-facher Vergrößerung ermittelt. Hierzu wird eine Falschfarbenanalyse mithilfe des Bildverarbeitungs- und Bildbearbeitungsprogrammes *ImageJ* vorgenommen. Abbildung 14a zeigt den kontrastverstärkten analysierten Bildausschnitt der Originalaufnahme unmittelbar über der Bildbeschriftung. Abbildung 14b zeigt die Falschfarbenaufnahme dieses Bildausschnittes. Die mit katalytisch aktivem Pulver beschichtete Oberfläche wird im Wesentlichen durch rote Flächenanteile markiert. Bei den dunklen Stellen handelt es sich schwerpunktmäßig um unbeschichtete, blanke Anteile der Glaskugeloberfläche. Die Bildanalyse ergibt einen Rotanteil von ca. 62 %. Damit wird der Grad der MnO_x -78-Oberflächenabdeckung in der zu entwickelnden Bemessungsgleichung materialspezifisch mit einem Bedeckungsgrad von $B = 0,62$ angegeben.

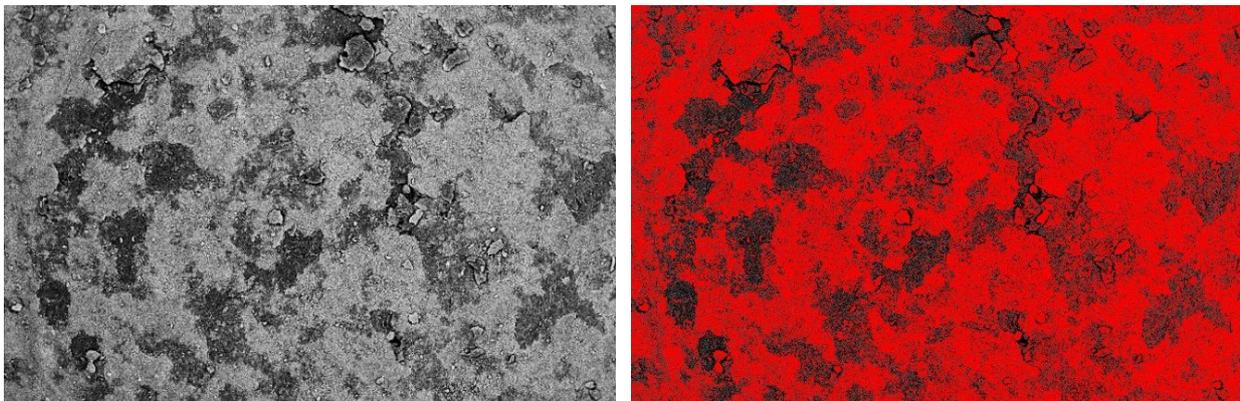


Abbildung 14: Repräsentative REM-Oberflächenaufnahme eines MnO_x -78-Einzelkollektors bei 300-facher Vergrößerung – Bildausschnitt Originalaufnahme (a, links), Bildausschnitt der Originalaufnahme in Falschfarben (b, rechts)

Anhand von Gleichung 7.4 wird die verfahrensspezifische Geschwindigkeitskonstanten k_{neu} der Entmanganungsfiltration über ein Tiefenfilterbett aus MnO_x -78-Kugelkollektoren ermittelt. Hierzu werden folgende Ergebnisse zu Grunde gelegt:

- (a) $E_A = 43.900 \text{ J/mol}$ (nach Bohm 1992)
- (b) $R = 8,314 \text{ J/(mol}^{\circ}\text{K)}$
- (c) T (variierend, arithmetischer Mittelwert der Versuche pH-1 bis pH-5 und Mn-1 bis Mn-4)
- (d) v (variierend, entsprechend der Versuche pH-1 bis pH-5 und Mn-1 bis Mn-4)
- (e) $B = 0,62$ (optische Oberflächenanalyse s.o.)
- (f) pH (variierend, arithmetischer Mittelwert der Versuche pH-1 bis pH-5 und Mn-1 bis Mn-4)
- (g) $c(HCO_3^-) = 5,82 \text{ mol/m}^3$ (gemäß Trinkwasseranalyse Anhang A)
- (h) $GH = 2,7635 \text{ mol/m}^3$ (gemäß Trinkwasseranalyse Anhang A)
- (i) $c(Mn^{2+})_0$ (variierend, arithmetischer Mittelwert der Versuche pH-1 bis pH-5 und Mn-1 bis Mn-4)

Tabelle 17 bietet eine Übersicht der empirisch ermittelten Gesamtgeschwindigkeitskonstanten gemäß Tabelle 14 und Tabelle 16, der berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Einzelversuche und der nach Gleichung 7.4 ermittelten verfahrensspezifischen Geschwindigkeitskonstante k_{neu} .

Tabelle 17: Gesamtgeschwindigkeitskonstanten und Geschwindigkeitskonstanten zur Ermittlung der verfahrensspezifischen Geschwindigkeitskonstante k_{neu}

Versuchs- Nummer	Gesamtgeschwindigkeits- konstante Einzelversuch $k_{ges,i} [h^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante Einzelversuch $k_i [l^1]$
1 (pH-1)	3,0	$2,2 * 10^9$
2 (pH-2)	5,2	$4,3 * 10^9$
3 (pH-3)	8,7	$1,5 * 10^9$
4 (pH-4)	11,7	$1,8 * 10^9$
5 (pH-5)	25,0	$2,3 * 10^9$
6 (Mn-1)	3,5	$1,4 * 10^9$
7 (Mn-2)	13,4	$3,5 * 10^9$
8 (Mn-3)	13,0	$1,7 * 10^9$
9 (Mn-4)	19,3	$2,3 * 10^9$

Verfahrensspezifische Geschwindigkeitskonstante k_{neu} (MW \pm s) $2,3 * 10^9 (\pm 0,98 * 10^8$ bzw. ± 42 %)

¹⁾ Maßeinheit undefiniert

Unter Verwendung der empirisch ermittelten verfahrensspezifischen Geschwindigkeitskonstante k_{neu} , durch Einsetzen des nach Gleichung 7.3 definierten Zusammenhangs in das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz der Entmanganungsfiltration gemäß Gleichung 5.14 sowie unter Anwendung eines Sicherheitsbeiwertes von S (analog zu Bohm 1992) kann die zulässige Filtergeschwindigkeit des betreffenden Tiefenfiltrationsverfahrens wie folgt definiert werden:

$$v = S * \left(\frac{k_{neu} * n_{feucht} * l * B * (pH - 7,97) * c(HCO_3^-)^{0,2} * (12,5 - GH)^{0,3} * c(Mn^{2+})_0^{0,64}}{d_w * \ln \left[\frac{c(Mn^{2+})_0}{c(Mn^{2+})_l} \right] * e^{-\frac{E_A}{R*T}}} \right)^{1,6} \quad (7.5)$$

v	Filtergeschwindigkeit (für $v = 2,8-8,5$ m/h) [m/h]
S	Sicherheitsbeiwert ($S = 0,7$) [-]
k_{neu}	Verfahrensspezifische Geschwindigkeitskonstante ($k_{neu} = 2,3 * 10^9$) [-]
n_{feucht}	Schüttungsporosität feucht (für $n_{feucht} = 0,190$) [-]
l	Filterbettlänge (für $l = 1$ m) [m]
B	Bedeckungsgrad der Filtermaterialoberfläche mit MnO_x (für $B = 0,62$) [-]
pH	pH-Wert im Zulauf (für $7,97 \leq pH \leq 8,38$) [-]
$c(HCO_3^-)$	Hydrogencarbonatkonzentration (für $c(HCO_3^-) = 5,82$ mol/m ³) [mol/m ³]
GH	Gesamthärte (für $GH = 2,76$ mol/m ³) [mol/m ³]
$c(Mn^{2+})_0$	Mangan(II)-Konzentration im Zulauf (für $c(Mn^{2+})_0 = 0,09-1,62$ g/m ³) [g/m ³]
$c(Mn^{2+})_l$	Mangan(II)-Konzentration im Filtrat (für $c(Mn^{2+})_l \leq 0,99$ g/m ³) [g/m ³]
d_w^*	wirksamer Korndurchmesser nach Kittner et al. (1984) (für $d_w^* = 0,975$ mm) [mm]
E_A	Aktivierungsenergie der Mn(II)-Oxidation (nach Bohm (1992) $E_A = 43.900$ J/mol) [J/mol]
R	allgemeine Gaskonstante ($R = 8,314$ J/(mol*K)) [J/(mol*K)]
T	Wassertemperatur (für $T = 266,9-288,9$) [K]

Bei bekannter Filtergeschwindigkeit, jedoch unbekannter Mangan(II)-Konzentration im Filterablauf, gilt zur Vorhersage der Mangan(II)-Ablaufkonzentration gemäß Gleichung 7.5 demnach:

$$c(Mn^{2+})_l = c(Mn^{2+})_0 * e^{-\left(\frac{k_{neu} * S^{0,625} * n_{feucht} * l * B * (pH - 7,97) * c(HCO_3^-)^{0,2} * (12,5 - GH)^{0,3} * c(Mn^{2+})_0^{0,64}}{v^{0,62} * d_w * e^{-E_A/R * T}}\right)} \quad (7.6)$$

Eine Validierung der nach der entwickelten Bemessungsgleichung 7.6 wird anhand der unberücksichtigten Messergebnisse aus den Filterversuchen zur Variation der Filtergeschwindigkeit (7.2.1), unter Berücksichtigung gegebener Prozess- und Wasserparameter sowie unter der Verwendung des nach Bohm (1992) definierten Sicherheitsbeiwerts S vorgenommen. Im Hinblick auf Mangan(II)-Zulaufkonzentration, pH-Wert, Filtergeschwindigkeit und Wassertemperatur werden jeweils die arithmetischen Mittelwerte der Versuche in 7.2.1 zugrunde gelegt. Alle weiteren Prozessparameter entsprechen empirisch ermittelten Messdaten; Wasserparameter werden der Trinkwasseranalyse vom 27.07.2016 des Veitshofbrunnens in Anhang A entnommen bzw. auf dieser Grundlage berechnet. Konkret werden folgende Ergebnisse der Berechnung zugrunde gelegt:

- (a) $c(Mn^{2+})_0$ (variierend in g/m^3 , entsprechend der Versuche in 7.2.1, Tabelle 12)
- (b) $k_{neu} = 2,3 * 10^9$ (arithmetischer Mittelwert gemäß Tabelle 17)
- (c) $S = 0,7$ (gemäß Bohm, 1992)
- (d) $n_{feucht} = 0,190$ (gemäß Anhang D)
- (e) $l = 1 m$ (Versuchshöhe Kugelkollektorbett)
- (f) $B = 0,62$ (optische Oberflächenanalyse gemäß Abbildung 14)
- (g) pH (variierend, entsprechend der Versuche in 7.2.1, Tabelle 11)
- (h) $c(HCO_3^-) = 5,82 mol/m^3$ (gemäß Trinkwasseranalyse Anhang A)
- (i) $GH = 2,76 mol/m^3$ (gemäß Trinkwasseranalyse Anhang A)
- (j) $d_w = 0,975 mm$ (gemäß Gleichung 10.6 aus repräsentativer gespülter Teilprobe der Rohkugelkollektoren aus Charge 2)
- (k) v (variierend in m/h , entsprechend der Versuche in 7.2.1, Tabelle 11)
- (l) T (variierend in K , entsprechend der Versuche in 7.2.1, Tabelle 11)

Abbildung 15 stellt die Mangankonzentrationen bei variierender Filtergeschwindigkeit grafisch dar. Die Experimentaldaten in Zu- und Ablauf entsprechen den empirisch ermittelten Mangan(II)-Konzentrationen gemäß 7.2.1. Die Simulationsdaten werden nach Gleichung 7.6 unter Berücksichtigung oben genannter Einflussfaktoren ermittelt.

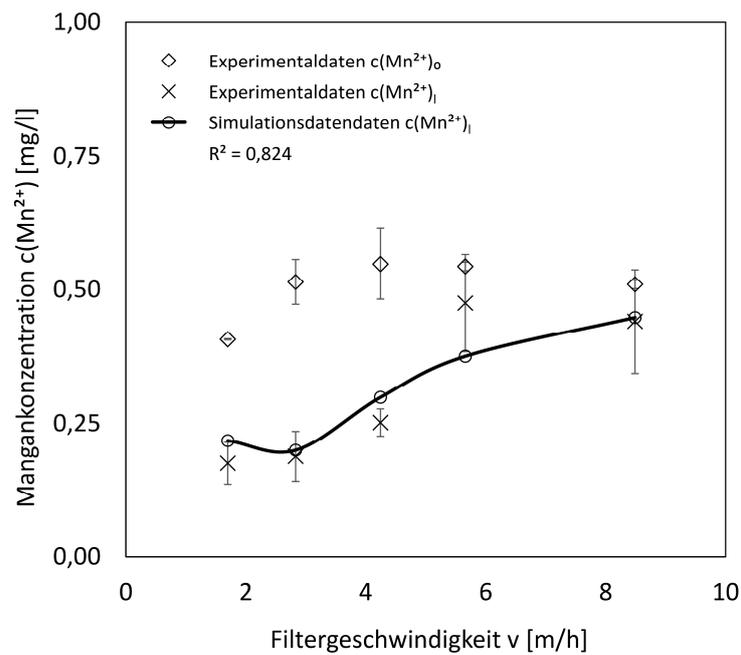


Abbildung 15: Mangan(II)-Konzentrationen bei variierender Filtergeschwindigkeit – Experimentaldaten aus Zu- und Ablauf, Simulationsdaten Ablauf

Tabelle 18 fasst die Experimental- und Simulationsdaten der Mangan-Ablaufkonzentrationen einschließlich der absoluten und relativen Fehler (gemäß Gleichungen 6.27; 6.28) bei den betrachteten Filtergeschwindigkeiten von $v = 1,7$ – $8,5$ m/h zusammen.

Ein Zusammenhang der Experimental- und der Simulationsdaten kann über eine Regressionsanalyse nach Gleichung 6.29 mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,824$ beschrieben werden. Außer bei der Filtergeschwindigkeit von $v = 5,7$ m/h fällt die Vorhersage der Mangan(II)-Ablaufkonzentration höher aus als tatsächlich gemessen; bei einer Filtergeschwindigkeit von $v = 5,7$ m/h ist die empirisch ermittelte Konzentration hingegen höher als der vorhergesagte Wert. Der mittlere absolute Fehler (Mean Absolute Error, MAE), d.h. der mittlere Abstand zwischen simulierten, über die Bemessungsgleichung abgeleiteten Konzentrationen, und tatsächlichen Konzentrationen beträgt $MAE = 0,04$ mg/l (Gleichung 6.27). Der mittlere relative Fehler (MPE, Mean Percentage Error) berechnet sich gemäß Gleichung 6.28 mit $MPE = -6$ %.

Tabelle 18: Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen bei variierender Filtergeschwindigkeit – Experimentaldaten und Simulationsdaten mit Absoluten Fehlern (AE) und Relativen Fehlern (PE)

Filtergeschwindigkeit	Experiment Mangan(II)-Zulaufkonzentration	Simulation Mangan(II)-Ablaufkonzentration	Absoluter Fehler	Relativer Fehler
v [m/h]	$c(\text{Mn}^{2+})_{i,exp}$ [mg/l]	$c(\text{Mn}^{2+})_{i,sim}$ [mg/l]	AE [mg/l]	PE [%]
1,7	0,18	0,20	-0,04	-24
2,8	0,19	0,28	-0,01	-6
4,2	0,25	0,34	-0,05	-19
5,7	0,47	0,36	+0,10	-21
8,5	0,44	0,38	-0,01	-2
Mittlerer Fehler, absolut (MAE) und relativ (MPE)			0,04	-6

7.2.3 Definition der Prozessbedingungen

Die relativ stärkste Abscheidung von Mangan(II) im Filterbett stellt sich bei einer Filtergeschwindigkeit von $v = 2,8 \text{ m/h}$, einem mittleren pH-Wert von $pH = 8,38$ ($Q_L = 2,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ + NaOH-Dosierung) sowie bei einer Mangan(II)-Zulaufkonzentration von $c(\text{Mn}^{2+})_0 = 0,94 \text{ mg/l}$ ein. Da die Entmanganungsfiltration chemikalienlos erfolgen und zur Minimierung von Carbonatausfällungen ein deutliches Überschreiten des pH-Werts der Calcium-Carbonatsättigung vermieden werden soll, wird im Zuge der weitergehenden Untersuchung im Praxisversuch auf eine additive Laugendosierung verzichtet. Unabhängig davon, ob die Filtration mit einem Luftvolumenstrom von $Q_L = 2,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ oder $Q_L = 1,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ betrieben wird, unterscheiden sich pH-Wert und Mangan(II)-Ablaufkonzentration nicht signifikant voneinander. Daher wird zur Beaufschlagung des Zulaufwassers aus Gründen der Wirtschaftlichkeit ein Luftvolumenstrom von $Q_L = 1,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ gewählt. Die gewählten Versuchsbedingungen hinsichtlich der Mangan(II)-Zulaufkonzentration sollen die typischen Verhältnisse der deutschen Aufbereitungspraxis wiedergeben, sodass im Versuchswasser grundwassertypische Mangankonzentrationen von bis zu $c(\text{Mn}^{2+})_0 = 0,5 \text{ mg/l}$ angestrebt werden (BGR 2012). So werden die grundsätzliche Eignung und das Prozessverhalten des Tiefenfiltration-Verfahrens eingangs mit unbehandeltem Rohwasser, anschließend mit einer Soll-Mangan(II)-Zulaufkonzentrationen von $c(\text{Mn}^{2+})_{0,\text{soll}} = 0,5 \text{ mg/l}$ untersucht. Die vorausgegangenen Versuche zeigen, dass die Mangan(II)-Konzentration im Filtrat auch unter idealen Prozessbedingungen nicht unter den Grenzwert der Trinkwasserverordnung von $0,05 \text{ mg/l}$ reduziert werden konnte. Infolgedessen wird zur Steigerung der Entmanganungsleistung vor Versuchsbeginn eine zusätzliche nasschemische Aktivierung der MnO_x -78-Kugelkollektoren entsprechend der Regenerievorschrift für das Filtermaterial Mangangrünsand gemäß DIN EN 12911 durchgeführt (vgl. 6.3.3).

7.3 Prozessverhalten Mangan(II)-Filtration

Analog zu den Versuchen zur Prozessauslegung wird der 60-Tage-Praxisversuch mit Brunnenwasser des Freisinger Veitshofbrunnens betrieben. Im Rahmen dieses Versuchs wird das Prozessverhalten der Entmanganungsfiltration unter Verwendung der nasschemisch aktivierten (DIN EN 12911) MnO_x -78-Kugelkollektoren untersucht. Im Anschluss an die Aktivierung werden die anfänglichen Prozessbedingungen gemäß 7.2.3 wie folgt festgelegt:

- Filtergeschwindigkeit: $v = 2,8 \text{ m/h}$
- Luftvolumenstrom: $Q_L = 1,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$
- Mangan(II)-Zulaufkonzentration: $c(\text{Mn}^{2+})_0 = 0,06 (\pm 0,02) \text{ mg/l}$ (arithmetischer Mittelwert Rohwasser aus vier Einzelmessungen bis zu einer Prozesszeit von $t = 240 \text{ h}$ bzw. $V = 680 \text{ BV}$)

Nach erfolgreicher Einarbeitung des Filterbetts wird das Zulaufwasser zusätzlich mit Mangan(II) bis zu einer Soll-Konzentration von $c(\text{Mn}^{2+})_{0,\text{Soll}} = 0,5 \text{ mg/l}$ beaufschlagt, wobei die Filtergeschwindigkeit v anfänglich und der Luftvolumenstrom Q_L dauerhaft konstant gehalten werden.

7.3.1 Charakterisierung Mangan-, Eisen- und Calcium-Ausfällungen

Um die Ausfällung möglicher Mangan- und Eisenspezies zu bewerten werden Stabilitätsfeld-Diagramme für beide Betriebszustände des 60-tägigen Praxisversuchs, d.h. ohne und mit Mangan(II)-Beaufschlagung des Rohwassers, ermittelt (vgl. Abbildung 17 bis Abbildung 18, Tabelle 19). Die mögliche Ausfällung von Carbonaten wird über die pH-Werte der Calcium- und Mangan(II)-Carbonatsättigung betrachtet.

Die Stabilitätsfeld-Diagramme in Abbildung 17 und Abbildung 17 stellen die Stabilitätsfelder der dominierenden Eisen- und Manganspezies in Abhängigkeit des pH- und E_h -Werts in Bezug auf das unbehandelte Rohwasser des Veitshofbrunnens dar. Im Stabilitätsfeld-Diagramm, welches nach Merkel et al. (2008, S. 50) den thermodynamischen Gleichgewichtszustand der verschiedenen Spezies in einem zeitunabhängigen, geschlossenen und damit idealisierten System beschreibt, liegt Eisen bei positiven Redoxpotential-Bedingungen ($E_h > 0 \text{ mV}$) bereits ab einem pH-Wert von $\text{pH} = 6,0$ vorwiegend als unlösliches Hämatit (Fe_2O_3) vor, wohingegen Mangan in diesem Bereich als zweiwertiges Ion gelöst ist. Jeweils schraffiert gekennzeichnet sind die E_h -pH-Bedingungen im Zulaufwasser der Versuchsanlage, die sich im Bereich gemessener Redoxpotentiale von $E_h = 181\text{--}316 \text{ mV}$ und pH-Werte von $\text{pH} = 7,85\text{--}8,49$ bewegen. Der im Farbverlauf von schwarz nach weiß auslaufende Wertebereich im Stabilitätsfeld-Diagramm des Mangans markiert den praktischen Arbeitsbereich der Entmanganung im Filterbett. Anhand der voneinander abweichenden Positionierung der gekennzeichneten E_h -pH-Bereiche wird deutlich, dass es einer Anhebung des Redoxpotentials im Filterbett – genauer gesagt an der Grenzfläche der katalytisch aktiven Filterschicht – bedarf, um Mangan mindestens zum Manganit (MnOOH) zu oxidieren und damit stabil im Filter abzuscheiden. Geringfügige pH-Verschiebungen an der Grenzfläche zum Filterkorn sind ebenfalls nicht vollständig auszuschließen. Diese werden jedoch nicht als ursächlich für die Manganoxidation im Entmanganungsfilter angesehen bzw. gelten als unwahrscheinlich, da ansonsten in der gängigen Entmanganungspraxis auf der Materialoberfläche der Filterkörner aufgrund lokaler Verschiebungen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts Carbonat-Ausfällungen am Korn zu befürchten wären (Bohm 1992, S. 64). Diese werden jedoch in der Praxis nicht beobachtet, sodass ausschließlich die horizontalen Verschiebungen der Phasengrenzen im Stabilitätsfeld-Diagramm berücksichtigt werden. Wird die untere pH-Wert- und die obere Redoxpotential-Grenze von $\text{pH} = 7,85$ bzw. $E_h = 316 \text{ mV}$ im Zulauf zugrunde gelegt, so ist eine Erhöhung des Redoxpotentials von mindestens $\Delta E_h = 159 \text{ mV}$ vonnöten, um Mangan zum Manganit zu oxidieren; ausgehend von der oberen pH-Grenze von $\text{pH} = 8,49$ muss das

Redoxpotential minimal um $\Delta E_h = 87 \text{ mV}$ angehoben werden (Abbildung 17). Der schraffierte E_h -pH-Bereich im Stabilitätsfeld-Diagramm des Eisens liegt hingegen zentral im Stabilitätsfeld des unlöslichen Eisenoxids, des Hämatits (Abbildung 16). Auch im Falle möglicher Redoxpotential-Erhöhungen ändert sich dieser Phasenzustand nicht, sodass – eine ausreichende Reaktionszeit vorausgesetzt – gelöstes zweiwertiges Eisen im Filter in seine unlösliche oxidische Form überführt und abgeschieden werden kann. Bei einer Betrachtung möglicher Mangancarbonat-Abscheidungen fällt auf, dass Mangan gemäß Stabilitätsfeld-Diagramm bereits bei pH-Werten von $pH \geq 8,1$ dominierend als (amorphes) Mangancarbonat (MnCO_3) vorliegt, bevor es bei $pH \geq 8,9$ als kristallines Rhodochrosit (MnCO_3) ausfällt. Der pH-Wert der Mangan(II)-Carbonat-Sättigungskonzentration pH_M wird für die jeweiligen Betriebszustände nach Gleichung 5.23 mit $pH_{M,0} = 8,66$ bzw. $pH_{M,0} = 8,68$ berechnet. Im Widerspruch zu den Ergebnissen der Stabilitätsfeldberechnung ist mit MnCO_3 -Ausfällungen erst jenseits dieser pH-Werte zu rechnen (Tabelle 19). Auch das Verhältnis der Calcium- und der Mangan-Ionenkonzentration zueinander, welches im Verhältnis von ca. 1900:1 zueinander steht, spricht, entsprechend des in Gleichung 5.25 definierten Zusammenhanges, gegen die vorzeitige Ausfällung von Mangan(II)-Carbonat bei pH-Werten von $pH \leq 8,66$. Im Gegensatz zu Mangan(II)-Carbonat-Abscheidungen sind jedoch Calciumcarbonat-Ausfällungen wahrscheinlich. Diese treten infolge der Teilentsäuerung des Zulaufwassers und einer damit verbundenen Überschreitung des pH-Werts der Calcium-Carbonat-sättigung von $pH_{C,0} = 7,50$ bzw. $pH_{C,0} = 7,52$ auf.

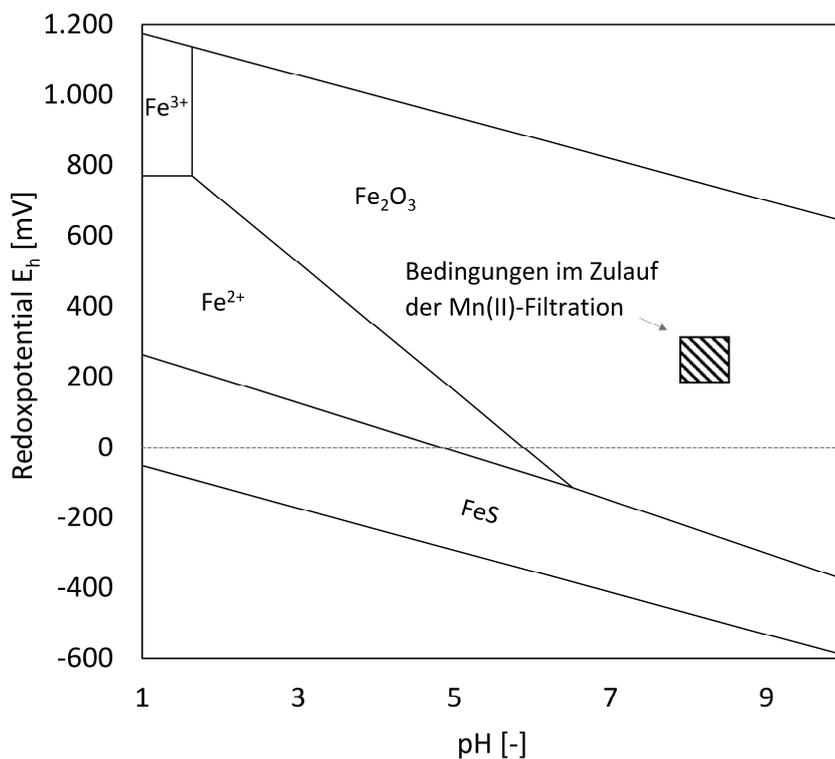


Abbildung 16: Stabilitätsfelddiagramm Eisen ohne Mangan(II)-Zulaufdosierung

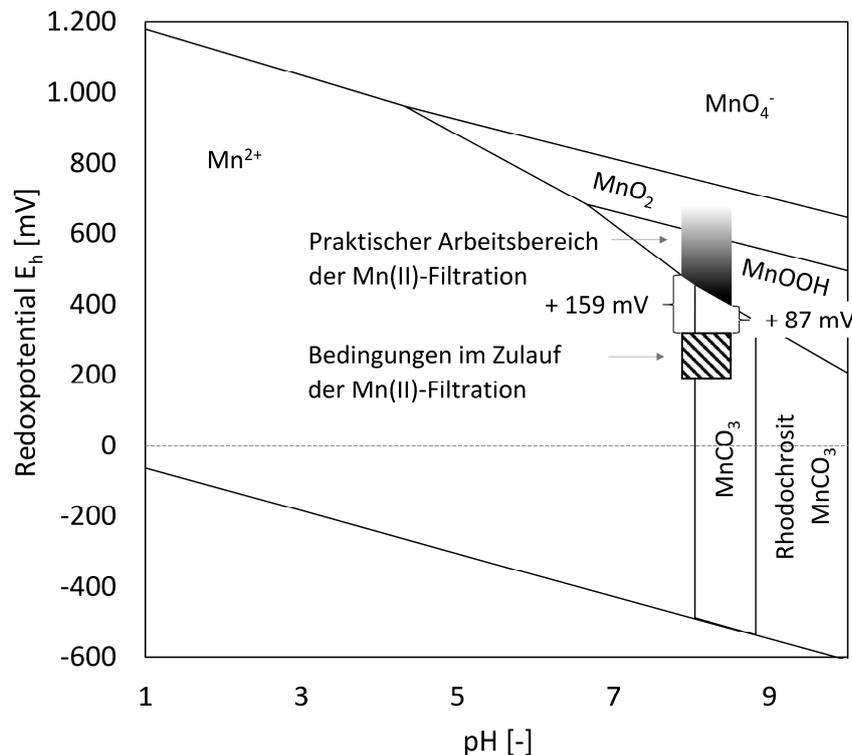


Abbildung 17: Stabilitätsfeld-Diagramm Mangan ohne Mangan(II)-Zulaufdosierung

Bei einer Mangan-Zielkonzentration von $c(\text{Mn}^{2+})_{0,\text{soll}} = 0,5 \text{ mg/l}$ dominiert kristallines Rhodochrosit bereits ab pH-Werten von $\text{pH} \geq 7,4$ (Abbildung 18). Der Einfluss des Redoxpotentials auf Oxidationsausfällungen ändert sich hingegen nur geringfügig; so verschiebt sich die Phasengrenze am Übergang vom MnCO_3 zum MnOOH um ca. $\Delta E_h = 20 \text{ mV}$ nach unten. Betrachtet man ausschließlich den effizientesten Betriebsbereich der Filtration, d.h. den Betrieb der Versuchsanlage mit einer Filtergeschwindigkeit von $v_{\text{max}} = 28,3 \text{ m/h}$, so engt sich der praktische Arbeitsbereich den pH-Wert betreffend deutlich ein. Durch den schnellen Wasserausfluss aus den Vorlagebehältern bei 10-fach erhöhtem Volumenstrom gegenüber den Ausgangsbedingungen bei gleichbleibender Belüftung des Zulaufwassers verringert sich die Entsäuerungsleistung im Vorlagebehälter, sodass vergleichsweise geringe Zulauf-pH-Anstiege von $\text{pH} = 7,54\text{--}7,85$ beobachtet wurden; die Streuweite der Redoxpotential-Messungen fällt mit $E_h = 139\text{--}318 \text{ mV}$ im Vergleich zu den eingangs beobachteten Schwankungen ähnlich aus. Um Mangan(II) in diesem Betriebsbereich zu oxidieren, d.h. stabil im Filterbett abzuscheiden, ist bei pH-Werten von $\text{pH} = 7,54$ (untere beobachtete pH-Grenze) eine Anhebung des Redoxpotentials von mindestens $\Delta E_h = 192 \text{ mV}$ erforderlich, während das Redoxpotential nach Teilentsäuerung des Zulaufwassers bei $\text{pH} = 7,85$ mindestens um $\Delta E_h = 157 \text{ mV}$ erhöht werden muss, um wirksam Mangan in Form von Manganit an der Filtermaterialoberfläche bzw. als Flocke im Filter abzuscheiden. Unter Gleichgewichtsbedingungen fällt bei pH-Werten von $\text{pH} \geq 7,4$ anstelle amorpher MnCO_3 -Verbindungen vorwiegend kristallines Rhodochrosit aus. In der Filterpraxis treten Ausfällungen von Mangan(II)-Carbonat allerdings auch hier erst bei Überschreitung des pH-Werts der Mangan(II)-Carbonatsättigung von $\text{pH}_{M,\text{dos}} = 7,69$ bzw. $\text{pH}_{M,\text{dos}} = 7,70$ auf (Tabelle 19). Damit sind auf Grundlage der Untersuchungsergebnisse Mangancarbonat-Ausfällungen in diesem Betriebszustand nicht auszuschließen. Auch Calciumcarbonat-Ausfällungen werden infolge einer Überschreitung des pH-Werts der Calciumcarbonat-Sättigung von $\text{pH}_{C,\text{dos}} = 7,50$ bzw. $\text{pH}_{C,\text{dos}} = 7,52$ erwartet.

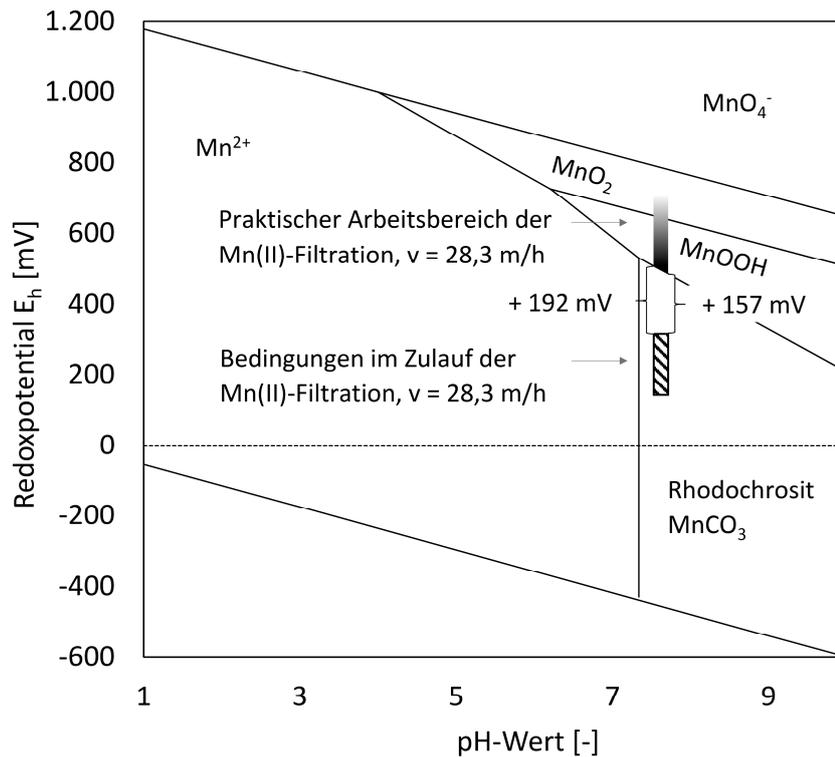


Abbildung 18: Stabilitätsfeld-Diagramm Mangan mit Mangan(II)-Zulaufdosierung auf 0,5 mg/l unter Einzeichnung des Arbeitsbereiches (schraffiert)

Tabelle 19: pH-Werte der Calcium- und Mangan(II)-Carbonatsättigung und $c(Ca^{2+})/c(Mn^{2+})$ -Verhältnis des Veitshofbrunnenwassers jeweils mit und ohne Mangan(II)-Beaufschlagung

Kriterium	Brunnenwasser Veitshof Freising		
	14.03.2016	27.07.2016	
pH-Wert Calciumcarbonatsättigung Rohw. ohne Mn(II)-Dos.	$pH_{C,0}$	7,50	7,52
pH-Wert Mn(II)-Carbonatsättigung Rohw. ohne Mn(II)-Dos.	$pH_{M,0}$	8,66	8,68
Verhältnis Ca- zur Mn(II)-Ionenkonzentration ohne Mn(II)-Dos.	$c(Ca^{2+})/c(Mn^{2+})$	1.947	1.898
pH-Wert Calciumcarbonatsättigung Rohw. mit Mn(II)-Dos.	$pH_{C,dos}$	7,50	7,52
pH-Wert Mn(II)-Carbonatsättigung Rohw. mit Mn(II)-Dos.	$pH_{M,dos}$	7,69	7,70
Verhältnis Ca- zur Mn(II)-Ionenkonzentration mit Mn(II)-Dos.	$c(Ca^{2+})/c(Mn^{2+})$	311	303

7.3.2 Anlagenbetrieb

Im Versuchsverlauf wird die Zulaufdosierung einmalig, die Filtergeschwindigkeit mehrmalig erhöht. Abbildung 19 stellt die Mangan(II)-Konzentrationen in Zulauf ($c(Mn^{2+})_0$) und Ablauf ($c(Mn^{2+})_l$) über die durchgesetzten Bettvolumina im Versuchsverlauf dar. Den Beginn der Mangan(II)-Dosierung mit einer Zielkonzentration von $c(Mn^{2+})_{0,soll} = 0,5 \text{ mg/l}$ markiert eine vertikale Gerade bei einem Durchsatz von ca. $V = 1.000 \text{ BV}$. Römisch I–V markiert das Einsetzen der jeweiligen Rückspülung im zeitlichen Verlauf, die Buchstabennummern A–E die Zeitpunkte der stufenweisen Filtergeschwindigkeitserhöhung. Im Versuchsverlauf wurden verschiedene Rückspülmodi erprobt. Tabelle 20 gibt einen Überblick der Rückspülzeitpunkte und -charakteristika im Versuchsverlauf.

Tabelle 20: Rückspülcharakteristika im Versuchsverlauf

Nr.	V [BV]	t [h]	Art der Rückspülung
I	819	219	1-phasig Wasser $v_s = 39 \text{ m/h}$, $t_s = 2 \text{ min}$
II	1593	575	2-phasig: (1) Luft/Wasser; (2) Wasser (1) $v_s = 12 \text{ m/h}$, $v_L = 68 \text{ m/h}$, $t_s = 2 \text{ min}$; (2) $v_s = 39 \text{ m/h}$, $t_s = 2 \text{ min}$
III	2924	864	1-phasig Wasser $v_s = 39 \text{ m/h}$, $t_s = 10 \text{ min}$
IV	7076	1154	3-phasig: (1) Luft; (2) Luft/Wasser; (3) Wasser (1) $v_L = 60 \text{ m/h}$, $t_s = 2 \text{ min}$; (2) $v_s = 12 \text{ m/h}$, $v_L = 68 \text{ m/h}$, $t_s = 10 \text{ min}$; (3) $v_s = 38 \text{ m/h}$, $t_s = 2 \text{ min}$
V	14996	1441	3-phasig: (1) Wasser; (2) Luft/Wasser; (3) Wasser (1) $v_s = 38 \text{ m/h}$, $t_s = 2 \text{ min}$; (2) $v_s = 12 \text{ m/h}$, $v_L = 68 \text{ m/h}$, $t_s = 10 \text{ min}$; (3) $v_s = 38 \text{ m/h}$, $t_s = 2 \text{ min}$

Die Filtergeschwindigkeiten werden im zeitlichen Verlauf des Versuches fünfmalig stufenweise erhöht. Tabelle 21 zeigt die jeweiligen Zeitpunkte dieser Maßnahme sowie Filtergeschwindigkeiten jeweils vor und nach der Stufenerhöhung im Praxisversuch.

Tabelle 21: Stufenerhöhungen Filtergeschwindigkeit im Versuchsverlauf

Nr.	V [BV]	t [h]	Filtergeschwindigkeit vor (1) und nach (2) Stufenerhöhung $v \text{ [m/h]}$
A	1863	675	(1) $v = 2,8 \text{ m/h}$; (2) $v = 5,7 \text{ m/h}$
B	3045	889	(1) $v = 5,7 \text{ m/h}$; (2) $v = 11,3 \text{ m/h}$
C	4575	1021	(1) $v = 11,3 \text{ m/h}$; (2) $v = 17,0 \text{ m/h}$
D	6116	1111	(1) $v = 17,0 \text{ m/h}$; (2) $v = 22,6 \text{ m/h}$
E	7593	1179	(1) $v = 22,6 \text{ m/h}$; (2) $v_{max} = 28,3 \text{ m/h}$

Bei einer Betrachtung der anfänglichen Mangan(II)-Ablaufkonzentration in Abbildung 19 fallen erhöhte Mangan(II)-Konzentrationen von bis zu $c(Mn^{2+})_l = 0,16 \text{ mg/l}$ im Ablauf der Versuchsanlage auf. Diese stellen sich trotz Mangan(II)-Zulaufkonzentrationen von $c(Mn^{2+})_0 \leq 0,09 \text{ mg/l}$ ein, nehmen im Versuchsverlauf allerdings kontinuierlich ab und unterschreiten nach einem Durchsatz von $V = 680 \text{ BV}$, entsprechend einer Prozesszeit von 10 Tagen ($t = 240 \text{ h}$), den Mangan-Grenzwert der

Trinkwasserverordnung von $c(\text{Mn}^{2+}) = 0,05 \text{ mg/l}$ (TrinkwV 2001). Nach kurzer ($t_s = 2 \text{ min}$) alleiniger Wasserrückspülung nach $V = 819 \text{ BV}$ bei $v_s = 39 \text{ m/h}$ (*Rückspülung I*) bleibt die Entmanganungsleistung im Anschluss der Rückspülung unbeeinträchtigt, sodass der Betrieb störungsfrei weitergeführt werden kann. Nach Mangan(II)-Dosierung des Zulaufwassers am 15. Prozesstag ($t = 348 \text{ h}$, $V = 1008 \text{ BV}$) stellen sich erhöhte Mangan(II)-Konzentrationen im Ablauf von $c(\text{Mn}^{2+})_i = 0,11\text{--}0,21 \text{ mg/l}$ ein. Knapp 100 h und 230 BV später ($t = 444 \text{ h}$, $V = 1238 \text{ BV}$) stabilisiert sich die Mangan(II)-Ablaufkonzentration erneut auf Konzentrationen unterhalb des Mangan-Grenzwertes. *Rückspülung II* wird gemäß Tabelle 20 als 2-minütige kombinierte Luft/Wasser-Rückspülung gefolgt von einer ebenso lang andauernden Wasser-Spülung vorgenommen und beeinträchtigt die Entmanganungsleistung ebenso wenig wie eine Verdopplung der Filtergeschwindigkeit von $v = 2,8 \text{ m/h}$ auf $v = 5,7 \text{ m/h}$ (Tabelle 21; Nr. A). *Rückspülung III*, d.h. eine 10-minütige alleinige Wasser-Rückspülung bei $V = 2924 \text{ BV}$ (Rückspülcharakteristika entsprechend Tabelle 20) erzeugt einen einmaligen Peak in der Mangan(II)-Ablaufkonzentration auf $c(\text{Mn}^{2+})_i = 0,16 \text{ mg/l}$ unmittelbar im Anschluss der Rückspülung bei $V = 2926 \text{ BV}$, wobei sich die Mangankonzentration 2 h später, d.h. bei $V = 2935 \text{ BV}$, wiederum unterhalb des Grenzwertes stabilisiert. Eine kurz darauf anschließende erneute Verdoppelung der Filtergeschwindigkeit auf $v = 11,3 \text{ m/h}$ (Tabelle 21; B) hat hingegen eine länger andauernde Beeinträchtigung der Entmanganungsfiltration zur Folge; erst 71 h nach der Stufenerhöhung, d.h. nach einer Prozesszeit von ca. $t = 960 \text{ h}$ bzw. nach einem Durchsatz von $V = 3862 \text{ BV}$ werden erneut Mangan(II)-Konzentrationen im Filtrat von $c(\text{Mn}^{2+})_i < 0,05 \text{ mg/l}$ gemessen. Zwei weitere Stufenerhöhungen der Filtergeschwindigkeit auf $v = 17,0 \text{ m/h}$ und $v = 22,6 \text{ m/h}$ beeinflussen die Entmanganungsleistung des Filters nicht (Tabelle 21; C, D). Die intensive 3-phasige *Rückspülung IV* mit einer Verfahrensführung der Luft/Wasser-Spülphase unter Collapse-Pulsing-Bedingungen gemäß Tabelle 20 hat eine kurzfristige Erhöhung der Mangan(II)-Ablaufkonzentration auf $c(\text{Mn}^{2+})_i = 0,09 \text{ mg/l}$ zwei Stunden im Anschluss der Rückspülung zur Folge. Aufgrund fehlerhafter Probenahme liegen bis zu 24 h im Anschluss von *Rückspülung IV* keine Ergebnisse vor. Insgesamt 24 h später liegt die $c(\text{Mn}^{2+})_i$ wiederholt unter dem Grenzwert, sodass 27 h nach der vorausgegangenen *Rückspülung IV* eine erneute Filtergeschwindigkeitserhöhung auf $v_{\text{max}} = 28,3 \text{ m/h}$ vorgenommen wird (Tabelle 21; E). Ähnlich der *Filtergeschwindigkeitserhöhung B* stellt sich eine Störung der Entmanganungsfiltration mit Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen bis $c(\text{Mn}^{2+})_i = 0,22 \text{ mg/l}$ ein. Jedoch reduziert sich auch hier die Mangan(II)-Ablaufkonzentration kontinuierlich im weiteren Filtrationsverlauf und erreicht bereits 28 h nach der Stufenerhöhung Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen unterhalb des Grenzwertes der TrinkwV (2001). Nach einem Durchsatz von ca. $V = 9750 \text{ BV}$ wird das Filterbett über eine milde Wasserspülung für $t_s = 2 \text{ min}$ bei $v_s = 39 \text{ m/h}$ im Aufstrom durchmischt. Diese Durchmischung dient ausschließlich der Probenahme von Filtermaterial und ist daher nicht als Rückspülung gekennzeichnet; ferner hat sie keinerlei Störung des nachfolgenden Filterbetriebs zur Folge. Die *Rückspülung V* erfolgt nach Versuchsende gemäß Tabelle 20 als kombinierte 3-phasige Rückspülung. Im Anschluss der ersten Wasserspülphase wird die Spülung kurzzeitig zur Probenahme von Filtermaterial über die Betthöhe unterbrochen. Während der zweiten Luft/Wasser-Spülphase und der abschließenden Wasser-Spülung werden Ablaufproben zur Gewinnung von Rückspülsediment im Verlauf der Rückspülung entnommen (vgl. 6.3.3 und nachfolgende Ergebnisse).

Der Praxisversuch wird im Anschluss der Rückspülung beendet und die Pilotanlage außer Betrieb genommen. Eine zeitliche Ausdehnung des Versuchs wurde von Betreiberseite nicht unterstützt. Weitere Geschwindigkeitserhöhungen konnten systembedingt nicht realisiert werden, da sowohl Ventilöffnungen als auch Pumpendruck bei $v_{\text{max}} = 28,3 \text{ m/h}$ maximal gewählt wurden.

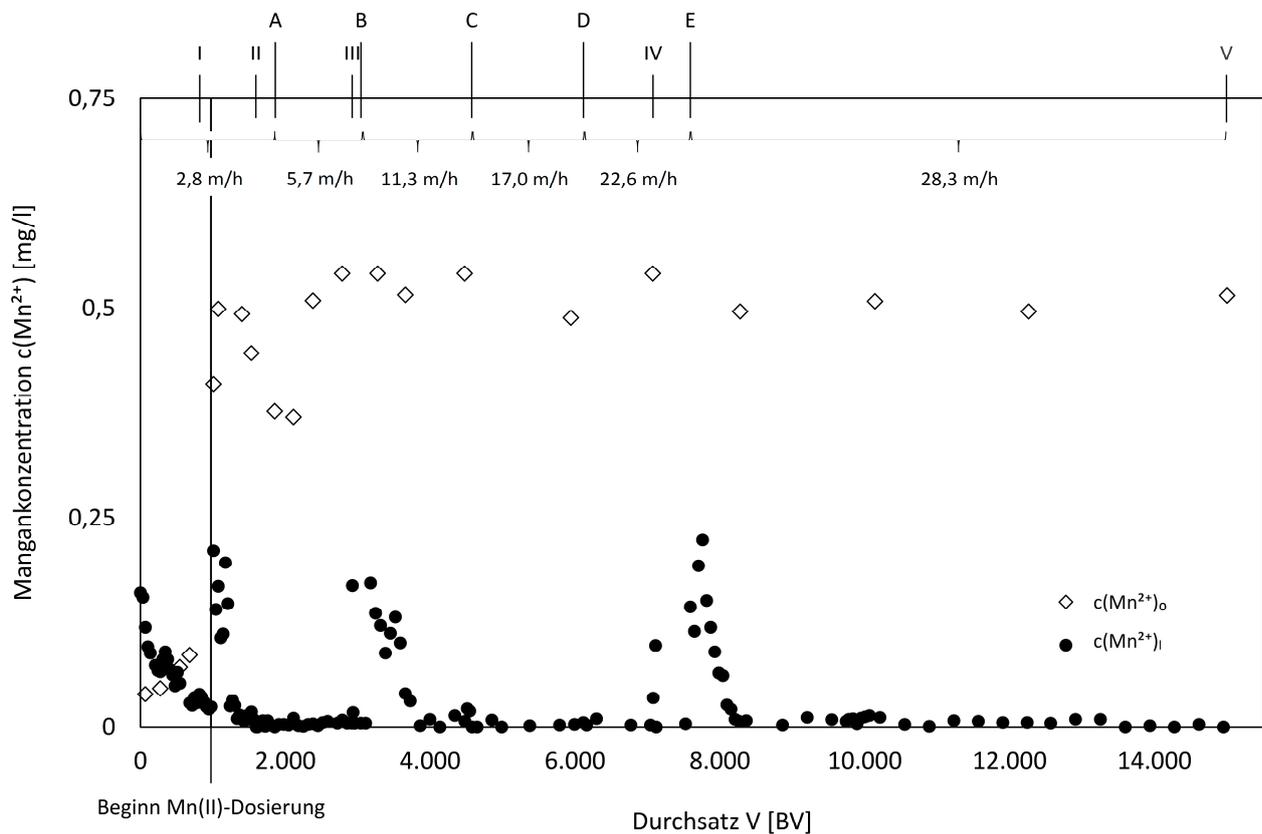


Abbildung 19: 60-Tage-Praxisversuch – Verlauf der Mangan(II)-Konzentration in Zu- und Ablauf der Pilotanlage mit (I-V) Rückspülung, (A-E) Filtergeschwindigkeitserhöhung

Abbildung 20 zeigt den Verlauf der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration im Zulauf des 60-tägigen Praxisversuchs. Abhängig von der Umgebungstemperatur stellen sich bis zur *Filtergeschwindigkeitserhöhung B* auf $v = 11,3 \text{ m/h}$ vergleichsweise hohe Temperaturen ein. Die Sauerstoffkonzentration konnte aufgrund eines Defekts der Messsonde erst im Anschluss von *Rückspülung II* gemessen werden. Die Sauerstoffkonzentration ist im Vergleich zum Zeitraum nach *Filtergeschwindigkeitserhöhung B* geringeren Schwankungen unterworfen und fällt vergleichsweise höher aus. Eine erneute Erweiterung der Schwankungsbreite der Sauerstoffkonzentration stellt sich im Anschluss von *Rückspülung IV* ein. Die Änderungen fallen zusammen mit vorgenommenen Änderungen der Füllstandsregelung, d.h. mit geänderten Nachfüllvolumina nach Teilentleerung der Vorlagebehälter.

Abbildung 21 zeigt den Verlauf von Redoxpotential und pH-Wert über den Versuchszeitraum. Trotz konstanter Bedingungen hinsichtlich Filtergeschwindigkeit und Füllstandsregelung stellt sich eine stabile pH-Wert-Messung erst nach ca. $V = 1450 \text{ BV}$ ein. Bei kontinuierlichem Luftvolumenstrom sinkt die Entsäuerungsleistung im Zuge der offenen Belüftung im Vorlagebehälter in Abhängigkeit der vorgenommenen Änderungen der Füllstandsregelung, welche einmalig im Anschluss der *Filtergeschwindigkeitserhöhung B* sowie nach *Rückspülung IV* vorgenommen wurden. Das Redoxpotential steigt im zeitlichen Versuchsverlauf, fällt jedoch jeweils bei Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeiten sowie nach manueller Reinigung der Sonde (bei $V = 12.268 \text{ BV}$) deutlich ab.

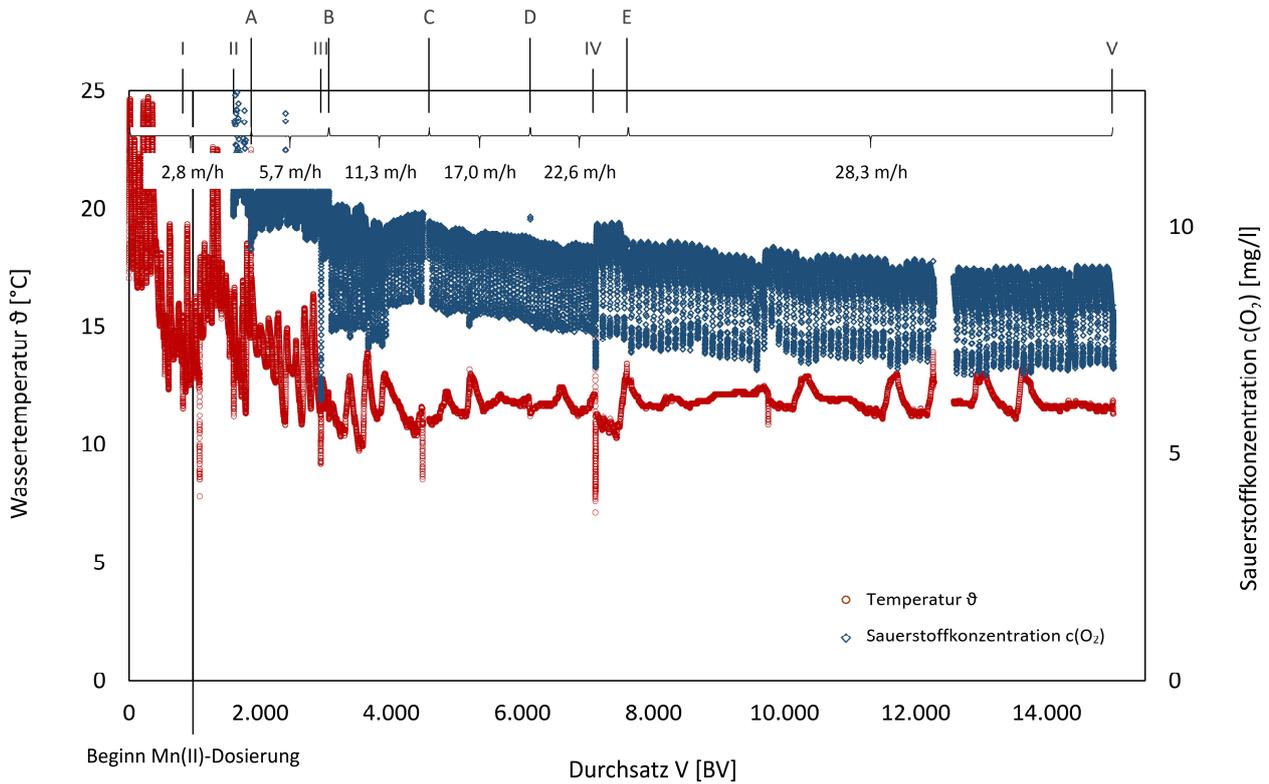


Abbildung 20: 60-Tage-Praxisversuch – Verlauf der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration im Zulauf der Pilotanlage mit (I–V) Rückspülung, (A–E) Filtergeschwindigkeitserhöhung

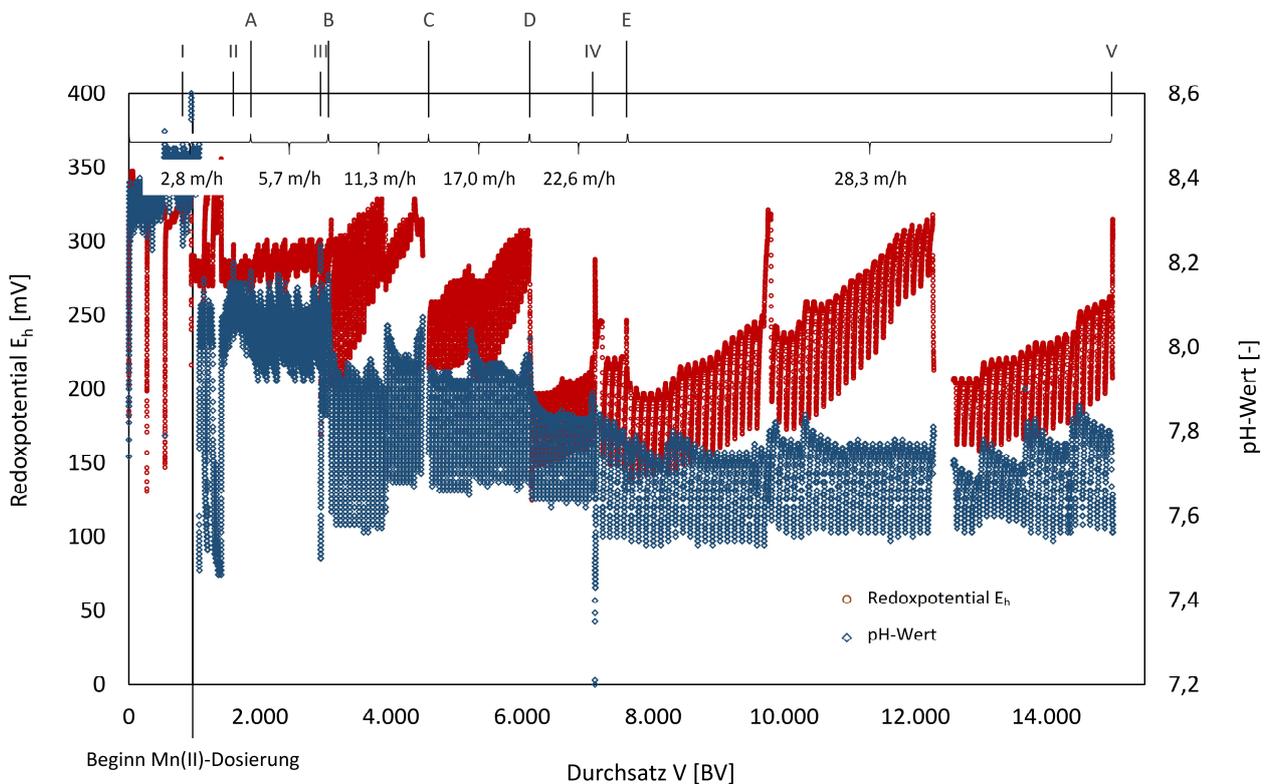


Abbildung 21: 60-Tage-Praxisversuch – Verlauf des Redoxpotentials und des pH-Werts im Zulauf der Pilotanlage mit (I–V) Rückspülung, (A–E) Filtergeschwindigkeitserhöhung

Die Versuchsergebnisse verdeutlichen, dass Mangan im Entmanganungsfilter bei Filtergeschwindigkeiten von bis zu $v_{max} = 28,3 \text{ m/h}$ effektiv abgeschieden wird. Bei $v_{max} = 28,3 \text{ m/h}$ wird die Neubefüllung der Vorlagebehälter intermittierend nach Entleerung von 90 % auf 20 % des Wasserpegels vorgenommen. Die Behälter im Vorlauf der Versuchsanlage werden im vierstündigen Rhythmus mit jeweils ca. 2.000 l Brunnenwasser aufgefüllt. Füllstandsabhängig variieren die Wasserparameter im Zulauf. Tabelle 22 fasst die minimalen und maximalen Messdaten sowie die arithmetischen Mittelwerte der Mangan(II)-Konzentrationen in Zu- und Ablauf sowie die Wasserparameter bei einer Filtergeschwindigkeit von $v_{max} = 28,3 \text{ m/h}$ zusammen.

Tabelle 22: 60-Tage Praxisversuch – Wassertemperatur, Sauerstoffkonzentration, Redoxpotential und pH-Wert bei einer Filtergeschwindigkeit von $v_{max} = 28,3 \text{ m/h}$

	Mn(II)-Zul.- Konzentr. $c(\text{Mn}^{2+})_0$ [mg/l]	Mn(II)-Abl.- Konzentr. $c(\text{Mn}^{2+})_l$ [mg/l]	Wasser- temperatur ϑ [°C]	Sauerstoff- Konzentr. $c(\text{O}_2)$ [mg/l]	Redox- potential E_h [mV]	pH-Wert pH [-]
Mittelwert	0,50	0,01	11,9	8,7	227	7,71
Stdabw.	0,01	0,006	0,4	0,6	39	0,07
Minimum	0,50	0,00	10,8	6,7	139	7,5
Maximum	0,52	0,03	13,9	9,7	318	7,9

Selbst bei hohen Filtergeschwindigkeiten von $v_{max} = 28,3 \text{ m/h}$ und einem Luftvolumenstrom von $Q_L = 1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ kann bei den gegebenen Randbedingungen, d.h. trotz periodisch schwankender Zulaufwasserparameter (Tabelle 22), Mangan bei einer Zulaufkonzentration von $c(\text{Mn}^{2+})_0 = 0,5 \text{ mg/l}$ erfolgreich aus dem Wasser des Veitshofbrunnens entfernt werden.

Abbildung 22 stellt die relative Mangankonzentration der Wasserproben, welche im Verlauf des 60-Tage-Praxisversuches bei den gewählten Filtergeschwindigkeiten entnommen wurden, im Verlauf über das Tiefenprofil des Filterbetts dar. Proben wurden ausschließlich in der zweiten Versuchsphase, nach additiver Mangan(II)-Zulaufdosierung und jeweils nach Stabilisierung der Prozessbedingungen, d.h. nach dauerhafter Unterschreitung der Mangan-Grenzwerte im Filterablauf, entnommen. Bei vergleichsweise geringer Filtergeschwindigkeit von $v = 2,8 \text{ m/h}$ wurde das Bettprofil zweimal beprobt. Bereits die erste Probeentnahme bei $v = 2,8 \text{ m/h}$ (1) nach $V = 1530 \text{ BV}$ – entsprechend einer Prozesszeit von $t = 532 \text{ h}$ – verdeutlicht eine rapide Abnahme der Mangankonzentration über die Betthöhe. Während sich die Mangan(II)-Konzentration in einer Betttiefe von $l = 0,25 \text{ m}$ mit $c(\text{Mn}^{2+}) = 0,22 \text{ mg/l}$ auf Werte unter 50 % der Mangan(II)-Zulaufkonzentration reduziert, fällt diese Konzentration mit fortschreitender Betttiefe auf $c(\text{Mn}^{2+}) = 0,01 \text{ mg/l}$, d.h. auf 2 % der Ausgangskonzentration. Nach wiederholter Probenahme bei $v = 2,8 \text{ m/h}$ (2) im Vorfeld der ersten Geschwindigkeitserhöhung (bei $V = 1862 \text{ BV}$; $t = 675 \text{ h}$) verringert sich die Mangankonzentration in einer Betttiefe von $l = 0,25 \text{ m}$ Betttiefe auf $c(\text{Mn}^{2+}) = 0,08 \text{ mg/l}$ und somit auf 18 % der Mangan(II)-Zulaufkonzentration. Vergleichbare Resultate zeigen sich bei Filtergeschwindigkeiten bis $v_{max} = 28,3 \text{ m/h}$; unabhängig von der Filtergeschwindigkeit wird Mangan hauptsächlich im ersten Bettviertel abgeschieden; hier lassen sich Mangan(II)-Konzentrationen bis maximal 26 % der Zulaufkonzentration nachweisen (bei $v = 5,7 \text{ m/h}$). In der Bettmitte lassen sich höchstens 8 % der Eingangskonzentration beobachten (bei $v = 11,3 \text{ m/h}$). In einer Betttiefe von $l = 0,75 \text{ m}$ wird Mangan maximal in Konzentrationen von $c(\text{Mn}^{2+}) = 0,01 \text{ mg/l}$ und damit in Höhe von 2 % der Zulaufkonzentration gemessen.

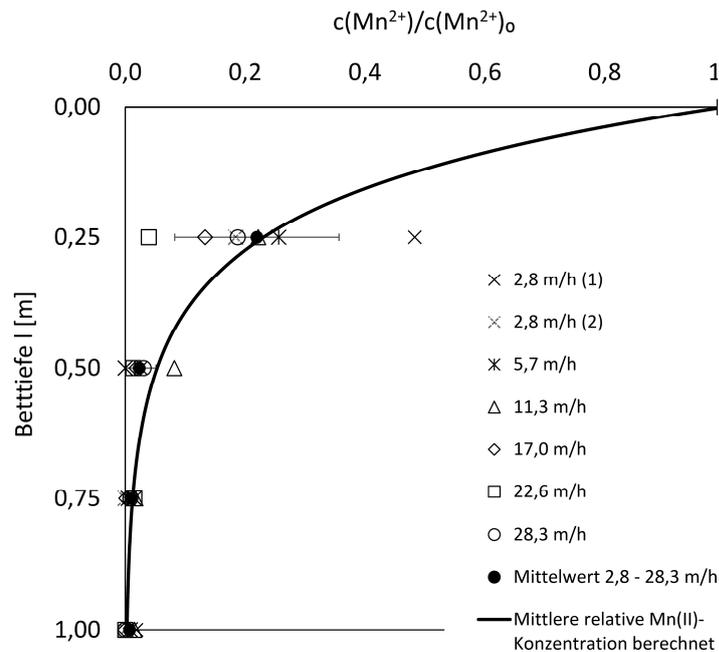


Abbildung 22: 60-Tage Praxisversuch – Verlauf der relativen Mangan(II)-Konzentration über die Betttiefe in Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit

Die Ergebnisse verdeutlichen unabhängig von der gewählten Fließgeschwindigkeit im Tiefenfilter eine rapide exponentielle Abnahme der Mangankonzentration über das Bettprofil. Ausgehend von einer mittleren Zulaufkonzentration von $c(\text{Mn}^{2+})_0 = 0,47 \text{ mg/l}$ und einer Betttiefe von $l = 1 \text{ m}$ kann der Verlauf der Mangankonzentration $c(\text{Mn}^{2+})$ im Filterbett nach Gleichung 6.13 mit $k_{Mn} = 2,83 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ beschrieben werden.

7.3.3 Filterspülung

Die Entwicklung des Druckverlustes im Verlauf des 60-tägigen Praxisversuchs ermöglicht eine Bewertung der Effizienz einzelner Rückspülungen über eine vergleichende Betrachtung des Differenzdrucks vor und nach der jeweiligen Rückspülmaßnahme (Abbildung 23). Gemäß Gleichung 6.7 und analog zu den Erkenntnissen aus der Erhebung der hydraulischen Kennwerte in 7.1.3 stellt sich infolge einer sprunghaften Erhöhung der Filtergeschwindigkeit ein Sprung des Druckverlustes über die Filtersäule ein. Kurzfristige Ausbrüche im Differenzdruck entstehen infolge von Rückspülzyklen und Luftspülungen, die regelmäßig zur Vorbeugung möglicher Bettverbackungen durchgeführt werden.

Im anfänglichen Betriebszustand bei einer Filtergeschwindigkeit von $v = 2,8 \text{ m/h}$ (Abschnitt 0–A) verharrt der Druckverlust anfänglich weitgehend konstant bei $\Delta p = 50 \text{ mbar}$, bevor dieser nach einem Durchsatz von $V = 1265 \text{ BV}$ sprunghaft auf ca. $\Delta p = 73 \text{ mbar}$ ansteigt. Ein zweiminütiges Aufbrechen des Filterbetts mit Druckluft bei $v_L = 60 \text{ m/h}$ ist in der Lage den Differenzdruck effektiv auf den Ausgangswert von $\Delta p = 50 \text{ mbar}$ zu reduzieren. Weder Rückspülung I noch Rückspülung II sind in der Lage den Differenzdruck weitergehend unter den Druckverlust bei Versuchsbeginn zu reduzieren. In Abschnitt A–B, d.h. bei einer Filtergeschwindigkeit von $v = 5,7 \text{ m/h}$, lässt sich ein ansteigender Druckverlust von ca. $\Delta p = 62 \text{ mbar}$ auf $\Delta p = 71 \text{ mbar}$ im Filtrationsverlauf beobachten, wobei auch in diesem Abschnitt die Luftspülung bei $V = 2.381 \text{ BV}$ den Differenzdruck effektiv reduziert. Ein graduell ansteigender Differenzdruck tritt ebenso in Abschnitt B–C, d.h. bei Filtergeschwindigkeiten von $v = 11,3 \text{ m/h}$, auf. Auch hier bewirkt eine Luftspülung bei $V = 3.915 \text{ BV}$ wiederum eine sprunghafte Verringerung des Differenzdrucks um ca. 16 mbar. Auch bei $v = 17,0 \text{ m/h}$ (Abschnitt C–D) zeigt sich

ein analoges Verhalten, ein kontinuierlicher Anstieg des Druckverlusts wird durch die Luftspülung unterbrochen. Im Abschnitt *D–E*, im Betriebsbereich einer Filtergeschwindigkeit von $v = 22,6 \text{ m/h}$, wird das Filterbett kombiniert rückgespült (*Rückspülung IV* gemäß Tabelle 20). Die *Rückspülung IV* ist in der Lage den Differenzdruck über den Filter um knapp 40 % von $\Delta p = 202 \text{ mbar}$ auf $\Delta p = 126 \text{ mbar}$ zu reduzieren. Abschließend (Abschnitt *E-Ende*) wird der Filter mit einer Filtergeschwindigkeit von $v_{max} = 28,3 \text{ m/h}$ betrieben. Der außerplanmäßige 2-minütige Betrieb des Tiefenfilters im Aufstrom mit $v_s = 39 \text{ m/h}$ bei $V = 9.747 \text{ BV}$ dient einzig der Probenahme von Filtermaterial. Obwohl nicht als Rückspülung vorgesehen, wird auch durch diese kurzweilige Wasser-Spülung eine deutliche Verringerung des Differenzdrucks von $\Delta p = 222 \text{ mbar}$ auf das Ausgangsniveau von ca. $\Delta p = 155 \text{ mbar}$ kurz nach Erhöhung der Filtergeschwindigkeit auf $v_{max} = 28,3 \text{ m/h}$ erzielt. Das Aufbrechen des Filterbetts durch Lufteintrag nach $V = 12.354 \text{ BV}$ ist hingegen weniger effizient; bei ähnlichem Ausgangswert ($\Delta p = 219 \text{ mbar}$) reduziert sich der Differenzdruck auf $\Delta p = 182 \text{ mbar}$ nach der Luft-Spülung. Nach Erreichen eines Differenzdrucks von $\Delta p = 265 \text{ mbar}$ wird der Filter letztmalig rückgespült (*Rückspülung V*) und daraufhin außer Betrieb genommen, sodass keine abschließende Bewertung der *Rückspülung V* im Hinblick auf den Filterbetrieb vorgenommen werden kann.

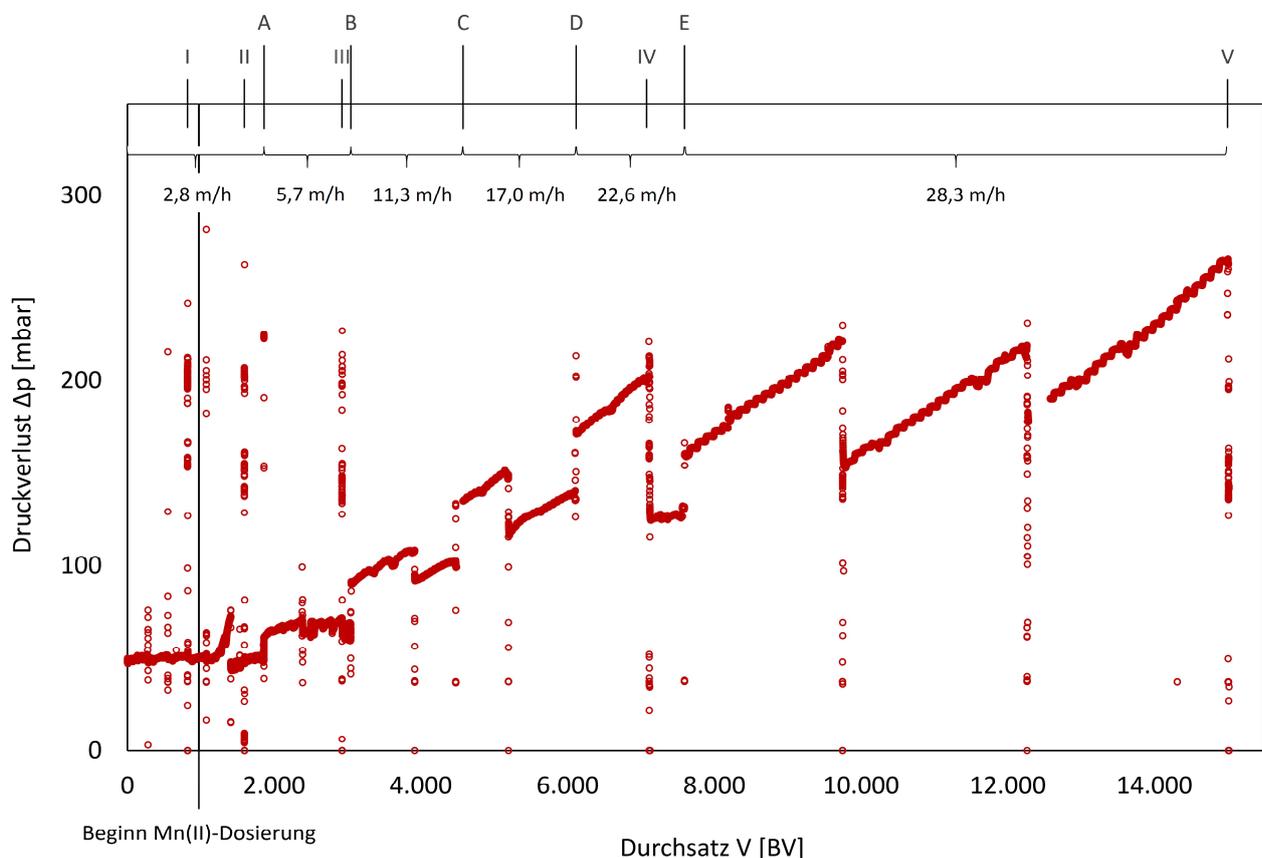


Abbildung 23: 60-Tage Praxisversuch – Druckverlust über die Filtersäule im Versuchsverlauf mit (I–V) Rückspülung, (A–E) Filtergeschwindigkeitserhöhung

Zur Beurteilung der Formeigenschaften der Kugelkollektoren sowie möglicher Verbackungen der Kollektoren untereinander werden repräsentative Aufnahmen aus der Filterbettmitte entnommener MnO_x -78-Kugelkollektoren im Versuchsverlauf bei 45-facher Vergrößerung unter dem Rasterelektronenmikroskop dargestellt. Abbildung 24a zeigt Kugelkollektoren nach *Rückspülung I* am 12. Versuchstag, Abbildung 24b nach Durchmischung des Filterbetts am 52. Versuchstag, Abbildung 24c

vor der abschließenden *Rückspülung V* am Ende des 60-tägigen Praxisversuchs. Aus der vergleichenden Betrachtung dieser Aufnahmen geht hervor, dass die Kugelkollektoren ihre charakteristisch runde Form über die gesamte Versuchsdauer bewahren. Oberflächenstrukturen, die auf eine vorherige Verbackung der Kollektoren im Filterbett schließen lassen, wurden nicht beobachtet.

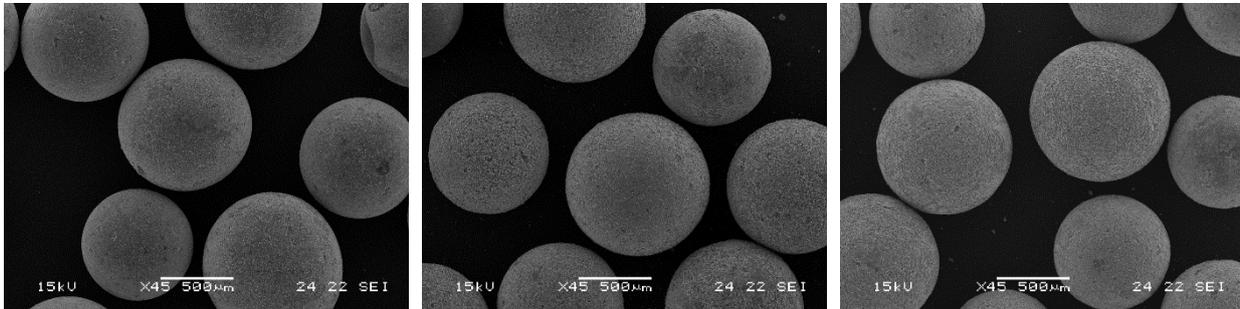


Abbildung 24: MnOx-78-Kugelkollektoren aus der Filterbettmitte in 45-facher Vergrößerung – am 12. Versuchstag bei $V = 820$ BV (a, links), am 52. Versuchstag bei $V = 9.750$ BV (b, Mitte), nach Versuchsende bei $V = 15.500$ BV (c, rechts)

Um das Kornwachstum zu beurteilen, wurden die Schichtdicken und -massen der Kugelkollektoren ermittelt und bewertet. So stellen Abbildung 25 und Abbildung 26 die durchschnittliche Schichtmasse und Schichtdicke eines Einzelkollektors einer 10 g-Stichprobe – dies entspricht ca. 9.800 bis 12.300 Einzelkollektoren in Abhängigkeit vom Kollektordurchmesser – im Versuchsverlauf und über die Betttiefe dar. Die Darstellung der Scaling-Neigung im Versuchsverlauf berücksichtigt die Gesamtheit aller über die Betthöhe entnommenen Proben jeweils im Vorfeld und im Anschluss der vorgenommenen Rückspülungen. Die Darstellung über die Betthöhe berücksichtigt die Gesamtheit aller Proben der *Rückspülungen I–V* aus gleicher Betthöhe jeweils vor und nach der Filterspülung. Da sowohl mit abnehmender Betttiefe als auch mit zunehmender Versuchszeit tendenziell wachsende Scalings zu erwarten sind, ist bei einer – wie oben dargestellten – arithmetischen Mittelwertbildung der Ergebnisse mit hohen Standardabweichungen zu rechnen. Ein systembedingter Fehler ist aufgrund der Schichtung der Kollektoren im Filterbett von groß (unten) nach klein (oben) im Anschluss der Rückspülung zu erwarten. Unter Berücksichtigung beider Darstellvarianten soll die verfahrensbedingte Scaling-Tendenz der Filtermaterialien und die Effizienz der Rückspülungen dargestellt und im Zuge der späteren Diskussion herausgearbeitet werden.

Abbildung 25 (a, b) verdeutlicht die Entwicklung der durchschnittlichen Schichtmasse m_s und Schichtdicke d_s eines Einzelkollektors im Verlauf des 60-tägigen Praxisversuchs. Die durchschnittliche Schichtmasse eines aktivierten Einzelkollektors zu Versuchsbeginn beträgt $m_s = 3,5 (\pm 0,3) \mu\text{g}$, die durchschnittliche Schichtdicke $d_s = 9,7 (\pm 1,1) \mu\text{m}$. Im Versuchsverlauf wächst sowohl die mittlere Masse m_s , als auch die mittlere Schichtdicke d_s . Auffällig sind die weiten Konfidenzintervalle bis zur *Rückspülung III*. Diese ergeben sich aufgrund stark differierender Schichtmassen und Schichtdicken über das Bettprofil. Bis zur *Rückspülung III* nehmen die mittlere Schichtmasse und Schichtdicke tendenziell zu; die arithmetischen Mittelwerte nach der Rückspülung liegen in der Tendenz stets unter denen vor der Rückspülung. Die durchschnittlichen Schichtmassen vor und nach *Rückspülung IV* und *V* sowie nach einfacher Durchmischung mittels Wasser-Spülung betragen im Mittel $m_s = 20,9 (\pm 6,3)$ bis $27,4 (\pm 2,0) \mu\text{g}$. Signifikante Unterschiede der Schichtmassen sind lediglich im Vergleich der Kugelkollektoren vor *Rückspülung V* ($m_s = 27,4 (\pm 2,0) \mu\text{g}$) mit denen vor *Rückspülung IV* ($m_s = 21,6 (\pm 2,5) \mu\text{g}$) sowie denen nach *Durchmischung* bei $V = 9.750$ BV ($m_s = 23,4 (\pm 1,1) \mu\text{g}$) im Vergleich zu der durchschnittlichen Masse vor *Rückspülung V* (m_s s.o.) zu beobachten. Was die durchschnittliche Schichtdicke d_s betrifft, so treten im Anschluss von *Rückspülung III* bei $V = 2.924$ BV weder durch

die Rückspülmaßnahmen als solche noch im zeitlichen Verlauf signifikante Änderungen auf; diese variieren zwischen $d_s = 17,7 (\pm 5,2) \mu\text{m}$ und $d_s = 22,8 (\pm 0,3) \mu\text{m}$.

Im zeitlichen Verlauf ist eine Homogenisierung des Filterbetts zu beobachten: Während die Messwerte bei *Rückspülung I-IV* deutlich streuen, stellt sich nach den vorgenommenen Durchmischungen sowie nach *Rückspülung V* ein deutlich homogeneres Bett mit vergleichsweise gering variierender Schichtmasse und -dicke über die Filterbetthöhe ein.

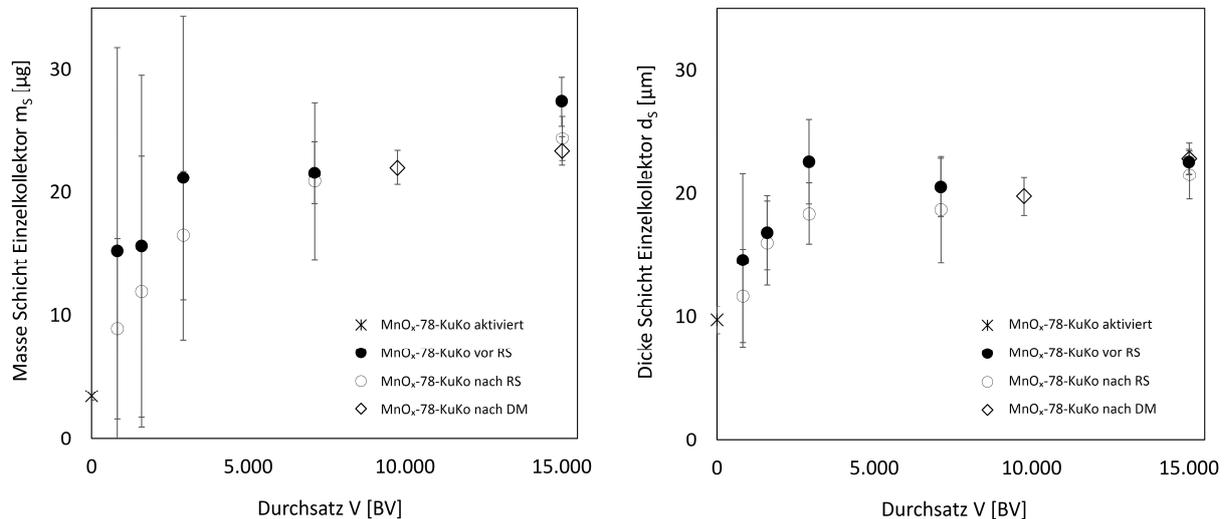


Abbildung 25: 60-Tage Praxisversuch – Schichtmassen (a, links) und Schichtdicken (b, rechts) der Einzelkollektoren im Versuchsverlauf vor und nach Rückspülung (RS) und Durchmischung (DM)

Abbildung 26 (a, b) gibt einen Überblick der mittleren Schichtmasse m_s und Schichtdicke d_s eines Einzelkollektors im Bettprofil. Im Längsprofil des Filterbetts sind eine tendenziell abnehmende Schichtmasse und -dicke zu beobachten. In der Gesamtbetrachtung des Filterbetts ergeben sich tendenzielle Unterschiede im Vergleich vor und nach der Rückspülung lediglich im Hinblick auf die Schichtdicke.

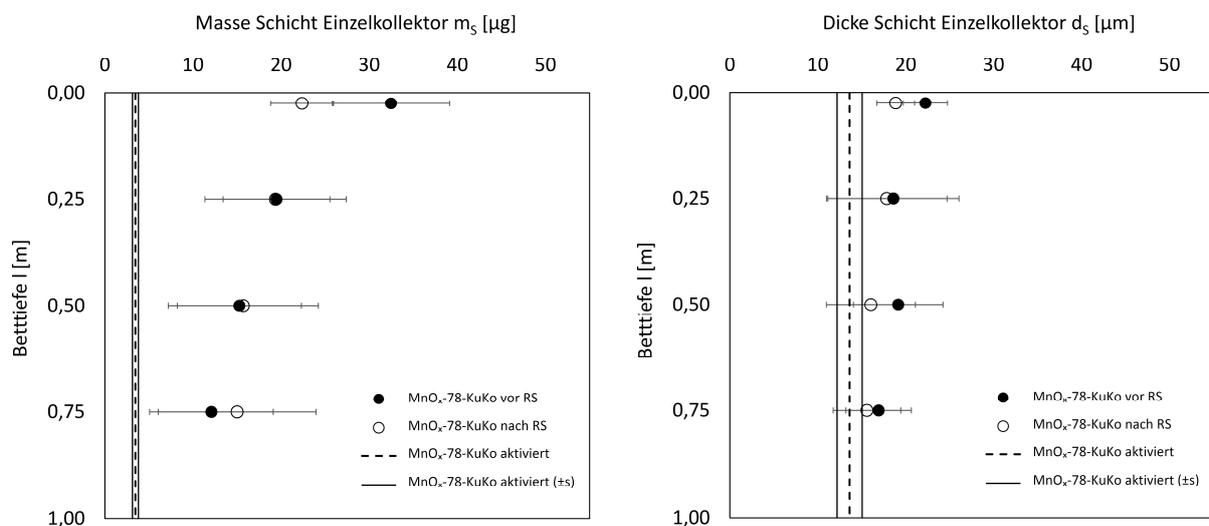


Abbildung 26: 60-Tage-Praxisversuch – Schichtmassen (a, links) und Schichtdicken (b, rechts) der Einzelkollektoren im Bettprofil vor und nach Rückspülung (RS)

Um die Schichtablagerungen visuell zu erfassen, wird exemplarisch die Oberfläche eines aus der Bettmitte entnommenen Kugelkollektors in verschiedenen Vergrößerungsstufen dargestellt (Abbildung 27 a–c). Hier handelt es sich um einen Kugelkollektor, an dem Abplatzungen der aufgebauten Schicht vermutlich infolge der Trocknung auftraten. Eine Betrachtung des Randbereichs dieser Abplatzungen zeigt Schichtdicken im Größenbereich von $d_s = ca. 10 \mu m$. Aus der Differenz des wirksamen Korndurchmessers der Kugelkollektoren jeweils im Vorfeld und im Anschluss des sauren Aufschlusses wurde für diese Teilprobe mit $n_{KuKo} = 11.135$ Kugelkollektoren eine durchschnittlich Schichtdicke von $d_s = 23,5 \mu m$ abgeleitet. Zwar fällt die optisch beobachtete Schichtdicke wesentlich geringer als die empirisch ermittelte durchschnittliche Schichtdicke aus, dennoch befindet sie sich auf das Gesamtfilterbett bezogen im Bereich beobachteter Größenordnungen. Es kann nicht beurteilt werden, in welcher Betttiefe dieser Einzelkollektor im Versuchsverlauf lagerte, sodass ausgehend von dieser Einzelbetrachtung nicht auf die Gesamtheit der Probe geschlossen werden kann. Die rasterelektronischen Aufnahmen sollen an dieser Stelle nicht zur Quantifizierung der Schichtdicke herangezogen werden, sondern vielmehr einen visuellen Eindruck im Versuchsverlauf entstandener Ablagerungen auf der Kugelkollektoroberfläche vermitteln: Neben der Schichtdicke werden weitgehend gleichmäßige Ablagerungen beobachtet, die sich aus makroskopischer Sicht ebenmäßig auf der Kugelkollektoroberfläche zeigen.

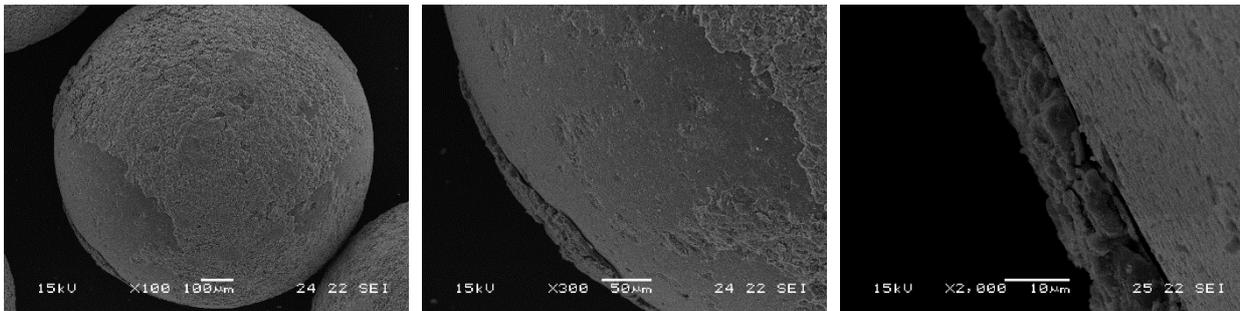


Abbildung 27: MnO_x -78-Kugelkollektor aus der Filterbettmitte nach Versuchsende bei $V = 15.500 \text{ BV}$ – Schichtaufnahme: Ablagerungen in 100-facher (a, links), 300-facher (b, Mitte) und 2.000-facher Vergrößerung (c, rechts)

Abbildung 28 stellt die dominierenden Elemente der Kugelkollektorbeschichtung im Verlauf des 60-Tage-Praxisversuchs bezogen auf Ihre Oxidform dar. Die Zusammensetzung der Kollektorbeschichtung nach Klarspülung unterscheidet sich nicht signifikant von der nach Aktivierung. Manganoxide überwiegen in beiden Fällen mit einer auf MnO_2 bezogenen Beladung von $q(MnO_2) = 1,09 (\pm 0,15) \text{ mg/g}$ nach Spülung und $q(MnO_2) = 1,20 (\pm 0,22) \text{ mg/g}$ nach der nasschemischen Aktivierung.

Im Versuchsverlauf scheiden die MnO_x -78-Kugelkollektoren wassergelöste Inhaltsstoffe in veränderlichen Anteilen auf der Kollektoroberfläche ab. Im sauren Aufschluss sind vorwiegend Calcium, Mangan, Silizium und Eisen sowie vergleichsweise geringe Konzentrationen Magnesium nachzuweisen. Nach den Analyseergebnissen der sauren Aufschlüsse unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung der Beschichtung der im fortgeschrittenen Versuchsverlauf entnommenen Kollektoren nur unwesentlich voneinander. Nach einem Durchsatz von $V = 9.750 \text{ BV}$ nach Durchmischung (DM) des Filterbetts bis zum Zeitpunkt vor der Rückspülung V bei $V = ca. 15.000 \text{ BV}$, nimmt die Mangan- und Eisenoxidbeladung signifikant zu. Die Manganoxidbeladung wächst von $q(MnO_2) = 3,22 (\pm 0,33) \text{ mg/g}$ auf $q(MnO_2) = 4,17 (\pm 0,33) \text{ mg/g}$, die Eisenoxidbeladung von $q(Fe_2O_3) = 0,51 (\pm 0,06) \text{ mg/g}$ auf $q(Fe_2O_3) = 0,67 (\pm 0,04) \text{ mg/g}$, wohingegen keine signifikanten Zuwächse der anderen dominierenden Spezies zu verzeichnen sind. Die chemische Zusammensetzung der repräsentativen Teilproben vor

und nach *Rückspülung V* unterscheidet sich nicht signifikant voneinander, jedoch nehmen die Gesamtbeladung und die Anteile der Oxidformen von Mangan, Eisen und Silizium tendenziell ab. So wurden im Vorfeld der *Rückspülung V* Beladungen von $q(\text{MnO}_2) = 4,17 (\pm 0,33) \text{ mg/g}$ und $q(\text{Fe}) = 0,67 (\pm 0,04) \text{ mg/g}$ sowie nach *Rückspülung V* von $q(\text{MnO}_2) = 3,95 (\pm 0,61) \text{ mg/g}$ und $q(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,62 (\pm 0,09) \text{ mg/g}$ gemessen.

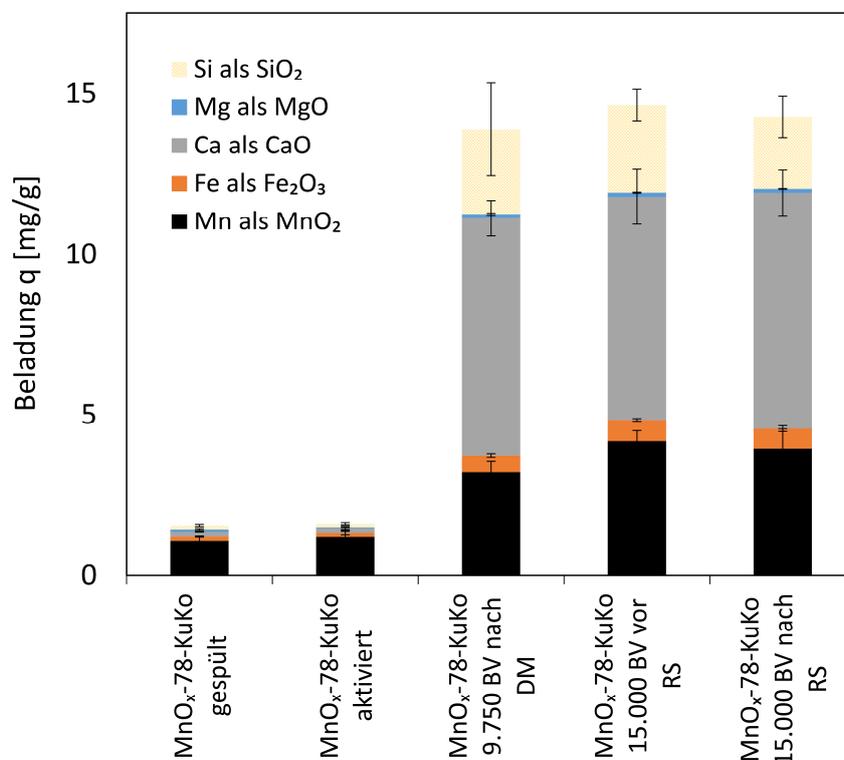


Abbildung 28: Chemische Zusammensetzung der durchschnittlichen MnO_x-78-Kugelkolektor-Beschichtung vor Versuchsbeginn und im Versuchsverlauf des 60-Tage-Praxisversuchs

Im Falle des durchgeführten Praxisversuchs handelt es sich um eine alleinige Mangan(II)-Filtration mit Resteisenungsaufgaben, im Rahmen derer der pH-Wert gezielt erhöht wird. Wie in 7.3.1 dargestellt können variierende Manganspezies, Eisen als Hämatit und Calcium in Form von Calciumcarbonat im Filter ausfallen. Daher wird eine Rückspülkurve für Mangan, Eisen und Calcium erstellt. Zur Bewertung der Rückspülung im Hinblick auf die Abreinigung des Filters werden Rückspülkurven der genannten Elemente gemäß DVGW 2005e aufgenommen, auf deren Grundlage eine Frachtermittlung vorgenommen wird (Abbildung 29, Tabelle 23).

Abbildung 29 stellt den Austrag der Elemente Mangan, Eisen und Calcium im Rückspülsediment bezogen auf das Spülwasservolumen V im Verlauf der *Rückspülung V* dar. Dauer und Intensität der Einzel-Spülphasen sind Tabelle 23 zu entnehmen. In der anfänglichen Wasser-Spülphase (*Abschnitt A–B*) lässt sich im Falle von Mangan und Calcium ein moderater Austrag bezogen auf das Gesamtrückspülsediment beobachten. Beim Eisen ist ein zunächst erhöhter Austrag erkennbar, der bis zu Beginn der nachfolgenden Spülphase deutlich abnimmt. In der Gesamtbetrachtung der zweiten Spülphase, einer Luft/Wasser-Spülung unter Collapse-Pulsing-Bedingungen, zeigt sich ein ähnlicher Verlauf im Austrag der jeweiligen Elemente (*Abschnitt B–C*). Der Austrag steigt bis zu einem Maximum nach 4-minütiger Luft/Wasser-Spülung kontinuierlich an, um daraufhin steil abzufallen und anschließend mit zunehmend verringerter Intensität auszulaufen. In der abschließenden Wasser-Spülphase (*Abschnitt C–Ende*) werden nur noch vernachlässigbare Anteile an Rückspülsediment ausgetragen,

sodass die Rückspülung bereits nach Ende von *Abschnitt B* als abgeschlossen betrachtet werden kann.

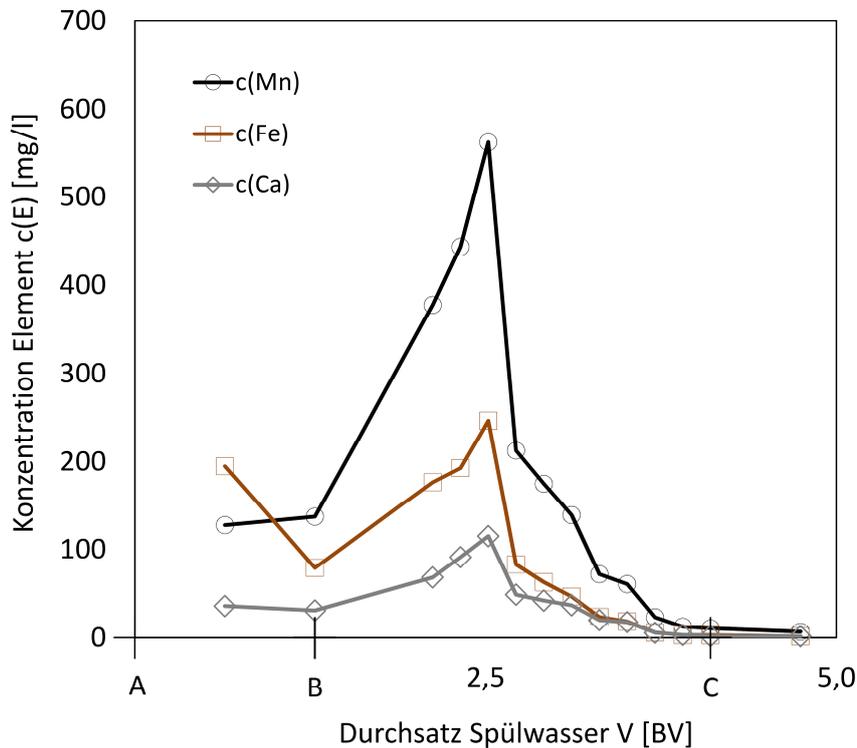


Abbildung 29: Rückspülkurve der Rückspülung V unter Berücksichtigung von Mangan, Eisen und Calcium mit (A) Beginn Wasser-Spülung, (B) Beginn Luft/Wasser-Spülung, (C) Wasser-Spülung

Bei einem Vergleich des Frachtaustrages der jeweiligen Elemente im Rückspülsediment mit dem Frachteintrag seit der letzten Rückspülung fällt auf, dass die einzelnen Elemente im Zuge der Rückspülung unterschiedlich stark ausgetragen werden (Tabelle 23).

Tabelle 23: Mangan, Eisen und Calcium – Frachteintrag seit der letzten Rückspülung und Frachtaustrag im Rückspülsediment

	Mangan $m(Mn)$ [g]	Eisen $m(Fe)$ [g]	Calcium $m(Ca)$ [g]
Masseneintrag seit letzter Rückspülung	70,0	11,5	k.A.*
Massenaustrag im Rückspülsediment	10,8	6,3	2,4

* k.A.: Keine Angaben, da hier nicht quantifizierbar

In Bezug auf Mangan werden rückspülbedingt gut 15 % der eingetragenen Fracht wieder ausgetragen (Eintrag: $m(Mn)_0 = 70,0$ g; Austrag: $m(Mn)_1 = 10,8$ g), beim Eisen hingegen fällt dieser Anteil mit knapp 55 % deutlich höher aus (Eintrag: $m(Fe)_0 = 11,5$ g; Austrag: $m(Fe)_1 = 6,3$ g). Im Falle des Calciums beträgt der Massenaustrag $m(Ca)_1 = 2,4$ g. Der Eintrag von Calcium $m(Ca)_0$ bleibt unberücksichtigt. Zwar treten infolge einer Überschreitung des pH-Werts der Calciumcarbonat-Sättigungskonzentration vermehrt carbonatische Ablagerungen auf, nach Passage des Filters ist das Wasser jedoch

noch nicht im thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Damit kann der Masseneintrag von Calcium nicht näher quantifiziert werden. Der Versuch einer Quantifizierung von Calciumcarbonatabscheidungen im Filterbett über eine Messung von pH- bzw. Leitfähigkeits-Differenzen in Zu- und Ablauf des Filtermoduls war aufgrund hoher Fehlertoleranzen, die sich infolge der intermittierenden Teilbefüllung der Vorlagebehälter ergaben, nicht erfolgreich. Damit kann der Calciumaustrag nicht in Relation zum Eintrag betrachtet werden.

7.3.4 Mikrobiologie

Die Versuchsergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen zeigen den Artenreichtum (Richness), die Ausgewogenheit (Evenness) sowie die Diversität (nach Shannon-Wiener) der mikrobiologischen Gemeinschaften im Rohwasser des Veitshofbrunnens und im Versuchsfilterbett nach Abschluss des 60-tägigen Praxisversuches über die Bett Höhe (Abbildung 30). Anhang F, Abbildung 36 stellt die Ergebnisse des mikrobiologischen Profilings visuell dar. Einzelne Terminale Restriktionsfragmente (T-RFs) stehen synonym für sogenannte Operational Taxonomic Units (OTUs), die ihrerseits für eine Bakterienart oder eine Gruppe eng verwandter Bakterienarten stehen.

Bei Betrachtung der Richness (Abbildung 30a) fällt auf, dass die Anzahl der T-RFs mit $N = 54 (\pm 0)$ im Rohwasser deutlich höher ist als im Material aus dem Filterbett ($N \leq 27$). Über die Filterbetthöhe schwankt die Anzahl der OTUs zwischen $N = 17 (\pm 0)$ in $l = 0,05 m$ und $N = 27 (\pm 0)$ in $l = 0,75 m$ Betttiefe. Die Evenness beschreibt die Ausgewogenheit innerhalb der bakteriellen Gemeinschaften mit Werten zwischen 0 (einzelne Arten dominieren die Gemeinschaft) bis 1 (alle Arten haben eine vergleichbare relative Richness). Die Evenness variierte von $E' = 0,77 (\pm 0)$ im Brunnenwasser und $E \leq 0,66 (\pm 0,01)$ im Filterbett (Abbildung 30b). Über die Filterbetthöhe schwankt die Evenness mit einem Minimum von $E' = 0,54 (\pm 0,01)$ in $l = 0,25 m$ und einem Maximum von $E' = 0,66 (\pm 0) = 0,66 (\pm 0,01)$ in $l = 0,5 m = 0,75 m$ Betttiefe. Auffällig ist, dass die Ungleichverteilung im oberen Bettviertel höher als in der unteren Betthälfte ausfällt. Dies ist als deutlicher Hinweis zu werten, dass in den Zonen niedrigster Evenness nur wenige Bakteriengruppen die Gemeinschaft dominieren. Die Diversität der Bakteriengemeinschaften nach Shannon-Wiener war im Rohwasser des Veitshofbrunnens und in Betttiefen von $l \geq 0,5 m$ am höchsten (Abbildung 30c). Im Brunnenwasser beträgt die Diversität $H' = 2,51 (\pm 0)$, im Filter selbst findet sich das Diversitätsmaximum von $H' = 2,51 (\pm 0,05)$ in einer Betttiefe von $l = 0,75 m$. Die geringste Artenvielfalt läßt sich in der Bettmitte mit $H' = 2,03 (\pm 0,05)$ beobachten.

Aus Anhang F wird ersichtlich, dass die Doppelbestimmung der T-RFs im Rohwasser sowie in den jeweiligen Betttiefen eine hohe Reproduzierbarkeit und somit Ähnlichkeit zeigt. Es finden sich jedoch deutliche Unterschiede zwischen Rohwasser- und Filterbettproben. So wird deutlich, dass im Rohwasser dominierende T-RFs 567B, 213B mit relativen Häufigkeiten von je $h_N > 3 \%$ nicht mehr im Filterbett nachgewiesen werden können; andere dominante T-RFs im Rohwasser (T-RFs 491B, 121B, 118B) verlieren deutlich an Dominanz im Filter. Auch gegenläufige Entwicklungen sind zu beobachten: während die T-RFs 483B, 139B, 171B nicht im Rohwasser nachweisbar sind, zeigen sich diese mit relativen Häufigkeiten von $h_N > 3 \%$ bzw. $h_N > 4 \%$ bzw. $h_N > 9 \%$ im Filter; die T-RFs 490B, 147B lassen sich ausgehend von geringen Anteilen ($h_N < 1 \%$) im Rohwasser mit relativer Häufigkeit von $h_N > 3 \%$ im oberen Bettviertel nachweisen. Im oberen Bettviertel dominieren die T-RFs 120B (hellgrüne Bande) mit einer relativen Häufigkeit von $h_N > 35 \%$. In größerer Betttiefe ($l \geq 0,5 m$) verschiebt sich die Dominanz zugunsten der T-RFs 171B (orange) mit einer relativen Häufigkeit $h_N > 25 \%$.

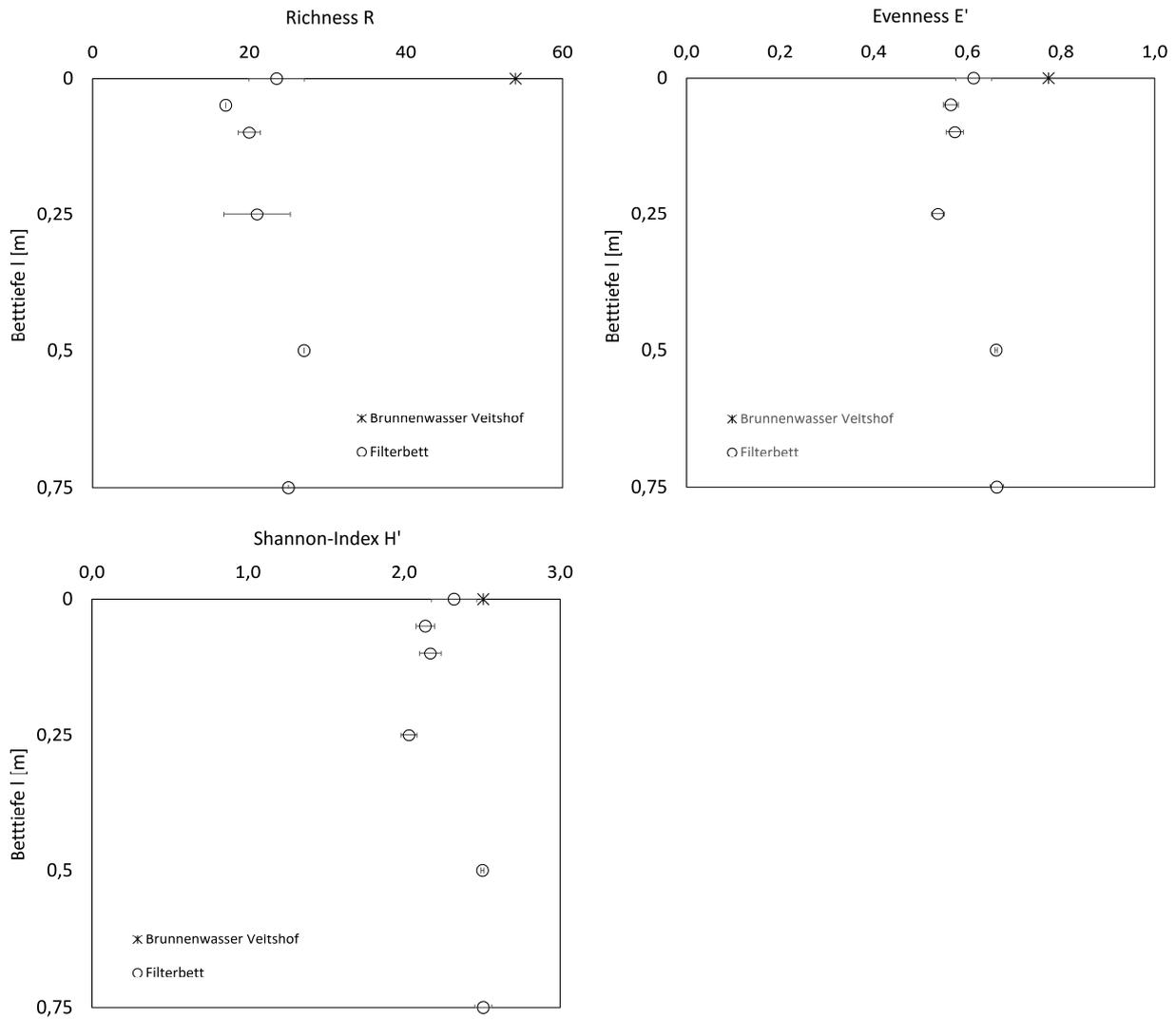


Abbildung 30: Mikrobiologische Gemeinschaften im Versuchsfilterbett und im Rohwasser des Veitshofbrunnens – Richness (a, oben links), Evenness (b, oben rechts) und Diversität nach Shannon-Wiener (c, unten links)

8 Interpretation und Diskussion der Ergebnisse

8.1 Prozesseignung Filtermaterialien

8.1.1 Abriebfestigkeit

Im Falle der untersuchten Filtermaterialien zeigt der Austrag von Feinabrieb über die 100-stündige Rückspülung unter Collapse-Pulsing-Bedingungen einen typischen Verlauf über die Zeit: Während eingangs anteilig viel Material abradert wird, verringert sich dieser Abrieb über die Zeit, bis er schließlich weitgehend stagniert. Der Verlauf des Abriebs kann mit hoher Bestimmtheit ($R^2 > 0,99$) gemäß Gleichung 6.1 beschrieben werden und deutet nach Gwyn (1969) auf einen primären Abrieb von der Oberfläche der Filtermaterialien hin. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen nach Humby und Fitzpatrick (1996) und Mohammed (2013), die im Rahmen von Untersuchungen verschiedenartiger granularer Filtermaterialien ebenfalls einen anfänglich verstärkten, im zeitlichen Verlauf nachlassenden Materialaustrag beobachteten. Humby und Fitzpatrick (1996) führen dieses Verhalten auf den Abbruch von Ecken und Kanten von der Materialoberfläche bzw. auf leicht lösliche Verunreinigungen am Filtermaterial zurück.

Im Falle der Kugelkollektoren und des Quarzsandes zeigen die aus der Rückspülung resultierenden Veränderungen in der Korngrößenverteilung eine einheitliche Gesamt-Verschiebung der Korngrößenfraktionen hin zu kleineren Korndurchmessern, was unter anderem durch den nur geringfügig veränderten Ungleichförmigkeitsgrad und die unwesentlich kleineren Korngrößen (d_5, d_{95}, d_m, d_w) zum Ausdruck kommt. Auch beim Manganerz-Granulat sind lediglich geringfügige Änderungen hinsichtlich der genannten Korngrößen und des Korngrößenspektrums zu beobachten. Diese Beobachtungen hinsichtlich Abriebverlauf sowie gleichmäßiger Verschiebung der Korngrößen und Korngrößenverteilung verdeutlichen, dass ein vollständiger Materialbruch ausblieb und lediglich oberflächlich Material abradert wurde. Nach Ives (1990) sind ausbleibender Materialbruch und die Tendenz zu abnehmenden Abriebverlusten im Rückspülverlauf zwingendes Kriterium für die Qualität eines Filtermaterials. Die untersuchten Filtermedien erfüllen diese Qualitätsanforderungen nach Ives (1990), wobei sich Unterschiede bei einer gegenüberstellenden Betrachtung der Filtermaterialien untereinander ergeben. Quarzsand zeigt sich am stabilsten, gefolgt von Kugelkollektoren und Manganerz-Granulat. Die hohe Abriebfestigkeit des Quarzsands wird durch die Untersuchungen von Humby und Fitzpatrick (1996) bestätigt. Die Abriebbeständigkeit granularer Manganerze wurde bis zum Zeitpunkt der Entstehung dieser Arbeit nicht untersucht; lediglich Jia et al. (2015) weisen auf die geringe mechanische Stabilität von Manganerz-Granulaten hin und verweisen auf die Notwendigkeit einer kontinuierlichen Erneuerung dieser Materialien im Filterbetrieb und die damit verbundenen Kosten. Untersuchungen zur Abriebfestigkeit kugelförmiger Filtermaterialien beschränken sich auf Versuche zur Abriebfestigkeit glatter Glaskugeln. So konnten Treskatis et al. (2010) sowie Markiel und Wistuba (2011b) eine höhere Abriebbeständigkeit von Glaskugeln gegenüber Quarzsanden bei mechanischer Beanspruchung in einer Mühle bzw. im Rührgefäß nachweisen. Ives (1990) definiert rückspülinduzierte Massenverluste aus dem Filterbett $< 1 \%$ als zufriedenstellend, $1-3 \%$ als zweifelhaft, $3-5 \%$ als unerwünscht und $> 5 \%$ als ungenügend. Mit Rückspülverlusten $< 1 \%$ der Ausgangsmasse erfüllt allein Quarzsand die nach Ives (1990) definierten Richtlinien eines zufriedenstellenden Filtermaterials; der Massenabrieb der Kugelkollektoren von $1,2 \%$ und des Manganerz-Granulates von $1,6 \%$ ist als zweifelhaft zu bewerten.

Die MnO_x -78-Kugelkollektoren zeigen jedoch eine dauerhafte Abriebbeständigkeit nach langanhaltender Rückspülung unter Collapse-Pulsing-Bedingungen. Dies kommt durch ein Erliegen des Materialabriebs nach ca. 80 h Versuchsdauer zum Ausdruck und spricht für die Möglichkeit einer langjährigen dauerhaften Anwendung der Kugelkollektoren in der Entmanganungsfiltration von Trinkwasser auch bei intensiver Rückspülung des Filterbetts. Neben der Abriebbeständigkeit des Gesamtmaterials muss die Funktionalität des Filtermaterials im zeitlichen Verlauf erhalten bleiben. Wie bereits in Kapitel 5.1 dargestellt, baut sich im Praxisbetrieb einer chemikalienlosen Entmanganungsfiltration neben einer stabilen manganoxidierenden Mikroflora eine katalytisch aktive Oxidschicht auf, welche die ursprüngliche Beschichtung überzieht und die Entmanganung bleibend aufrechterhält. Damit kann die Abriebbeständigkeit der adhäsiv aufgetragenen Oberflächenbeschichtung nur als indirektes Qualitätskriterium für die Stabilität und damit einer anhaltenden Funktionalität im Filtrationsverlauf herangezogen werden. Anteilig bleibt rund ein Drittel der ursprünglichen Oberflächenbeschichtung erhalten. Abbildung 5a lässt eine ungleichmäßige Mattierung der Kugeloberflächen erkennen. Stark mattierte Kugeln lassen auf eine stärkere Anhaftung des Beschichtungspulvers schließen, während glatte Kugeloberflächen die Beschichtung im Zuge der Rückspülung verlieren.

In der Gesamtbetrachtung bleibt auch bei intensiver Luft/Wasser-Rückspülung der MnO_x -78-Kugelkollektoren ein Materialbruch aus; die oberflächliche Abriebbeständigkeit ist nach Ives (1990) als nahezu zufriedenstellend zu bewerten. Im mehrjährigen Langzeitbetrieb kann von einer dauerhaften Beständigkeit der Kugelkollektoren ausgegangen werden. Diese gesamtheitlich betrachtete hohe physikalische Beständigkeit spricht für eine Eignung der MnO_x -78-Kugelkollektoren zum dauerhaften Einsatz in der Mangan(II)-Filtration von Trinkwasser.

8.1.2 Chemische Beständigkeit

Gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung „Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren Teil 1 b Aufbereitungsstoffe, die als Feststoffe eingesetzt werden“ (TrinkwV 2001) sind sowohl Quarzsande und Quarzkiese als auch Mangandioxid für die Aufbereitung von Trinkwasser zugelassen. Die Reinheitsanforderungen werden für Quarzsande und -kiese nach DIN EN 12904, für Mangandioxid nach DIN EN 13752 definiert (Umweltbundesamt 2012). Glaskugeln, welche als Trägermaterial der Kugelkollektoren Verwendung finden, werden nicht in Teil 1 b der Trinkwasserverordnung geführt. Auch funktionalisierte, oberflächenbeschichtete Glaskugeln finden keine Erwähnung. Sowohl für Quarzsand als auch für Mangandioxid kann nach DIN EN 12904:2005-06 bzw. nach DIN EN 13752:2012-11 das in DIN EN 12902 beschriebene Prüfverfahren für körniges Material zur Ermittlung von wasserextrahierbaren chemischen Parametern herangezogen werden. Der DVGW (2005b) benennt dieses Verfahren in Bezug auf eine Prüfung gekörnter Filtermaterialien allgemein, wobei die konkreten Anforderungen in der jeweiligen Produktnorm geregelt werden. Eine Normvorlage der DIN EN Produktnorm „Filtermaterial aus Glas“ ist verabschiedet und wird derzeit vom Europäischen Komitee für Normung geprüft (Sigmund Lindner GmbH 2017; Emmerich 2019); Normvorlagen funktionalisierter Glaskugelkollektoren zum Zwecke der Entfernung von Mangan aus Trinkwasser existieren nicht und müssten ebenfalls erarbeitet und einer anschließenden Prüfung unterzogen werden.

Die entwickelten katalytisch aktiven Glaskugelkollektoren erfüllen die Anforderungen des in DIN EN 12904 beschriebenen Prüfverfahrens. Eine Auslaugung der in Abbildung 9 angeführten wasserextrahierbaren toxischen Substanzen (nach DIN EN 12904) über die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung ist bei gegebener Wassermatrix und Kontaktzeiten < 30 min im Filter nicht zu erwarten.

Die Kugelkollektoren erfüllen damit hinsichtlich ihrer chemischen Beständigkeit beim Kontakt mit Trinkwasser die grundsätzlichen Voraussetzungen zur Erarbeitung einer Normvorschrift eines Produktes zur Verwendung in der Trinkwasseraufbereitung.

8.1.3 Hydraulische Kennwerte

Gemäß Gleichung 6.9 ist die Sphärizität ψ als reziproker Wert des Formfaktors φ definiert. Nach Gleichung 6.8 lässt sich der Sauterdurchmesser d_{32} eines Haufwerkes als Quotient aus mittlerem Korndurchmesser d_m und mittlerem Formfaktor einer Schüttung bestimmen. Der Sauterdurchmesser d_{32} wiederum geht in den Nenner der Funktion nach Ergun ein (Gleichung 6.7), mittels derer sich der Druckverlust Δp über die Bettschüttung im stationären Filterbett berechnen lässt. Die Sphärizität einer ideal geformten Kugel nimmt einen Wert von $\psi = 1,0$ an. Die Bestimmung der Sphärizität eines Kornes kann nach Ives (1990) aus dem Quotienten des hydraulischen Durchmessers und des Siebdurchmessers vorgenommen werden. Voraussetzung für eine Bestimmung des hydraulischen Durchmessers sind Versuche zur Bestimmung der Sinkgeschwindigkeit von Einzelkörnern. Zur Ermittlung der durchschnittlichen Sphärizität der Schüttung im Filterbett ist damit eine repräsentative Auswahl von Filterkörnern/-kugeln vonnöten. Auf derartige Untersuchungen wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da der grundsätzliche Vergleich des hydraulischen Verhaltens der Materialien im Filter- und Rückspülbetrieb im Vordergrund stand. Dennoch gilt allgemein: je geringer die Sphärizität, desto größer der Formfaktor, desto kleiner der Sauterdurchmesser und damit der Druckverlust im stationären Filterbett.

Bei einem Vergleich der Glaskugelkollektoren mit den granularen Filtermaterialien fällt ein flacherer Verlauf des Druckverlustes über die Filtersäule bei ansteigenden Spülwassergeschwindigkeiten auf. Gleiche Bedingungen vorausgesetzt, verursachen bei Material- und Formgleichheit kleinere mittlere Korndurchmesser einen höheren Druckabfall über die Filtersäule. Trotz eines geringeren mittleren Korndurchmessers im Vergleich der Kugelkollektoren ($d_m = 1,01 \text{ mm}$) zum Quarzsand ($d_m = 1,10 \text{ mm}$) fallen die Druckverluste über das Kugelkollektorbett wesentlich geringer aus, was den nach Ergun formulierten Zusammenhang einer hydraulischen Überlegenheit sphärischer Filtermaterialien im stationären Filterbett gemäß Gleichung 6.7–6.9 empirisch belegt. Die verbesserte Hydraulik und die damit verbundenen geringeren Druckverluste in einem Kugelkollektorbett werden durch Untersuchungen von Markiel und Wistuba (2011a) bestätigt; die Autoren ermittelten im Rahmen vergleichender Permeabilitätsuntersuchungen von Glaskugel- und Quarzsandschüttungen gleicher Körnung einen um 33 % höheren Druckverlust für Quarzsand. Konkrete Einsparpotentiale ergeben sich infolge geringerer Investitions- und Betriebskosten der Zulauf-Pumpe der Filteranlage und werden im Zuge der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (Kapitel 8.5) herausgearbeitet.

Der Kurvenzug des Differenzdrucks der untersuchten Filtermaterialien (Abbildung 10 a–c) zeigt einen für die Wirbelschicht typischen Verlauf. Erwartungsgemäß steigt der Druckverlust bei steigenden Spülwassergeschwindigkeiten bis zum Einsetzen der Bettfluidisierung linear an und schwenkt nach einer leichten Überhöhung in einen flacheren Verlauf ein. Ein ideal fluidisiertes Filterbett einheitlich sphärischer Partikel würde einem konstanten Druckverlust bei zunehmender Bettexpansion unterliegen, was durch geringeren Strömungswiderstand infolge einer wachsenden Bettporosität begründet werden kann (Stieß 2001, S. 343ff). Unter Praxisbedingungen treten jedoch bei anwachsender Filtergeschwindigkeit zunehmend Reibungsverluste bei Kontakt der Filterkörner mit der Filterinnenwand und der Partikel untereinander auf, was einen ansteigenden Druckverlust im Fließbett zur Folge hat. Derartige Verluste lassen sich auch im Rahmen der durchgeführten Rückspülversuche beobachten und entsprechen damit dem Verhalten realer Wirbelschichten. Brummel et al. (1990) beobachteten einen nahezu flachen Verlauf des Druckverlusts für Quarzsand 0,63–1,0 mm und begründeten dies durch die enge Klassierung sowie die glatte und nahezu sphärische Kornform von Quarzsand. Die Glaskugelkollektoren zeigen nach Abklingen der Überhöhung einen zu den granularen Vergleichsmaterialien weitgehend identischen Verlauf des Druckverlusts über das Filterbett. Allerdings ist die Überhöhung des Druckverlusts unmittelbar nach Einsetzen der Lockerungsgeschwindigkeit v_L unter-

schiedlich ausgeprägt. Der graduelle Übergang vom stationären zum vollständig fluidisiertem Filterbett erstreckt sich im Falle der Vergleichsmaterialien über einen weiteren Bereich als bei den Kugelkollektoren. Dies ist nach Cleasby et al. (1977) ein Hinweis auf eine ungleichmäßige Durchströmung im expandierten Filterbett und lässt damit auf eine Kanalbildung im Filterbettaufbau zwischen einsetzender und vollständiger Fluidisierung schließen. Ursächlich für eine Kanalbildung und ein verzögertes Einsetzen der vollständigen Fluidisierung sind nach Cleasby et al. (1977) Verdichtungen nicht sphärischer Partikel im Bettaufbau. Zur hinreichenden Abreinigung eines Filterbetts müssen nach DVGW (2005e) alle Kornpartikel intermittierend bewegt werden. Die beobachtete Bettexpansion zur hinreichenden Spülung des Quarzsand-Filterbetts von $e = 19,3 \%$ liegt in dem nach DVGW (2005b) genannten Bereich von 10–25 % und in der Größenordnung bewährter Bettexpansionen in der Wasseraufbereitungspraxis von 20–25 % nach Warden (1983). Empfehlungen zur Rückspülung des MnO_x -78-Granulats werden nicht gegeben. Eine intermittierende Bewegung des Filterbetts wurde jedoch erst bei einer Bettexpansion von $e = 30,8 \%$ erreicht, was auf eine ungleichmäßige unrunde Kornform der Manganerz-Granulatkörner und damit einhergehende Verdichtungen schließen lässt. Im Falle der Kugelkollektoren setzt nicht nur die vollständige Fluidisierung, sondern auch die gesamttheitliche Durchmischung des Filterbetts bei vergleichsweise geringerer Spülwassergeschwindigkeit ($v_h = 33,3 \text{ m/h}$) und Bettexpansion ($e = 10,1 \%$) ein, was wiederum für eine gleichmäßigere Durchströmung einer kugelförmigen Bettschüttung spricht. Dieses gleichmäßige Fluidisierungsverhalten reduziert das benötigte Rückspülvolumen und optimiert damit das Rückspüldesign eines Kugelkollektor-Filters (vgl. Kapitel 8.4.2). Die Notwendigkeit einer relativ geringen Bettexpansion sowie geringer Rückspülgeschwindigkeiten zur Abreinigung eines Glaskugelfilterbetts wird durch die Untersuchungen von Markiel und Wistuba (2011a) und Klaus et al. (2014) bestätigt, die eine intermittierende Bewegung eines Glaskugelfilterbetts der Fraktion 0,75–1,0 mm bereits bei Rückspülgeschwindigkeiten von 20–25 m/h bzw. einer Bettexpansion von 5 % beobachteten und diese Bedingungen als hinreichend zur Abreinigung eines Badewasserfilters definierten.

Die MnO_x -78-Kugelkollektoren sind granularen Filtermaterialien in der Tiefenfiltration von Trinkwasser aus hydraulischer Sicht deutlich überlegen. Diese hydraulischen Vorteile kommen durch geringere Druckverluste sowie ein gleichmäßiges Fluidisierungsverhalten und die damit einhergehende Möglichkeit zur effizienten Rückspülung des Kugelkollektorbetts zum Ausdruck. Aus hydraulischer Sicht empfiehlt sich damit der Einsatz der MnO_x -78-Kugelkollektoren zur Entmanganung von Trinkwasser.

8.2 Prozessauslegung Mangan(II)-Filtration

8.2.1 Variation Versuchsparameter

Durch stufenweise, gezielte Variation der Prozessparameter Filtergeschwindigkeit, pH-Wert und Mangan(II)-Konzentration im Zulauf können empirische Zusammenhänge nach Gleichung 7.1 für den pH-Wert und gemäß Gleichung 7.2 für die Mangan(II)-Zulaufkonzentration abgeleitet werden. Filtergeschwindigkeit und Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration stehen hingegen in keinem sinnvollen mathematischen Zusammenhang.

Sowohl Graveland (1971, S. 117) bzw. Graveland und Heertjes (1975) als auch Bohm (1992, S. 101) ermittelten eine exponentiell wachsende Gesamtgeschwindigkeitskonstante bei ansteigender Filtergeschwindigkeit und begründen diesen Zusammenhang mit einer Erhöhung der Kontakthäufigkeit bzw. einer Beschleunigung der Transportvorgänge des löslichen Mangans im Entmanganungsprozess. Ein Anstieg der Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration lässt sich im nicht eingearbeiteten Filterbett bei gegebenen Prozessbedingungen ausschließlich bei Filtergeschwindigkeiten bis $v = 4,2 \text{ m/h}$ beobachten. Bei Filtergeschwindigkeiten von $v \geq 5,7 \text{ m/h}$ kann daher davon ausgegangen werden, dass die minimal notwendige Reaktionszeit im Filterbett unzureichend ist um Mangan vollständig zu oxidieren und abzuscheiden. Eine Filtergeschwindigkeit von $v = 5,7 \text{ m/h}$ entspricht gemäß Gleichung 5.18 einer Leerbettkontaktzeit von $EBCT = 10,6 \text{ min}$. Bruins et al. (2014b) ermittelten für die effektive Manganentfernung Leerbettkontaktzeiten von $EBCT < 11,5 \text{ min}$, wiesen jedoch standortabhängig eine Teil-Entmanganung mit Entfernungsraten bis zu 90 % auch bei geringeren Leerbettkontaktzeiten nach. Obwohl sich die Beobachtungen nach Bruins et al. (2014b) auf vollständig eingearbeitete chemikalienlose Entmanganungsfiler (Mangan(II)-Filter) bezogen, deren Effizienz aufgrund der mikrobiologischen Unterstützung der Filtration höher bewertet werden kann, sind diese Ergebnisse ein Hinweis darauf, dass Leerbettkontaktzeiten von $EBCT < 10 \text{ min}$ unzureichend sind um Mangan im Filterbett in relevanten Anteilen abzuscheiden.

Im Rahmen der Versuche zur pH-Variation konnte erfolgreich ein pH-Wert abgeleitet werden, bei dessen Unterschreitung die Entmanganung vollständig zum Erliegen kommt. Dieser Grenz-pH-Wert fällt mit $pH_{\text{grenz}} = 7,97$ im Gegensatz zu den Untersuchungen von Lamm (1974, S. 88) und Bohm (1992, S. 106), welche einen Grenz-pH-Wert von $pH_{\text{grenz}} = 6,2$ bzw. $pH_{\text{grenz}} = 5,6$ angeben, deutlich höher aus. Ursächlich hierfür ist die Tatsache, dass sowohl Lamm (1974) als auch Bohm (1992) ihre Untersuchungen an bereits eingearbeiteten Entmanganungsfilern vornahmen, in denen eine manganoxidierende Mikroflora auch bei leicht sauren pH-Werten noch in der Lage war Mangan(II) zu oxidieren. Die eigenen Versuche zur Prozessauslegung beschränkten sich hingegen auf das nicht eingearbeitete Filterbett, d.h. Mangan oxidierte ausschließlich aufgrund physikalisch-chemischer Wirkmechanismen. Relevante Anteile Mangan(II) von $> 50 \%$ wurden erst bei $\text{pH} \geq 8,2$ oxidiert und abgeschieden. Diese Ergebnisse decken sich mit den Beobachtungen von Cerrato et al. (2011), der für MnO_x -beschichtete Anthrazit-Filtermaterialien eine oberflächen-katalysierte Oxidation zum Mangan(IV) von größer 50 % bei pH 8,2 beobachtete.

Im Widerspruch zu Bohm (1992, S. 69), der einen Einfluss der Mangan(II)-Zulaufkonzentration auf die Geschwindigkeit der Entmanganung für Eingangskonzentrationen von bis zu 2 mg/l für unberechtigt hält, sowie im Gegensatz zu Lamm (1974, S. 89), der einen negativen exponentiellen Zusammenhang zwischen Mangan-Zulauf- und Mangan-Ablauf-Konzentration beobachtete, bestätigen die eigenen Untersuchungen eine exponentiell beschleunigte Entmanganung mit wachsender Mangan(II)-Zulaufkonzentration. So lässt sich nach Auswertung der Versuchsergebnisse zur Mangan(II)-Variation ein positiv exponentieller Zusammenhang zwischen der Mangan-Zulaufkonzentration und der Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganung k_{ges} für Mangan-Zulaufkonzentrationen von $c(\text{Mn}_{2+})_0 <$

0,94 mg/l im nicht eingearbeiteten MnO_x-78-Kugelkollektorbett beobachten. Die wirksame Oberfläche des Filtermaterials ist abhängig von adsorptiven katalytisch-aktiven Anteilen. Wachsende Mangan-Zulaufkonzentrationen haben eine Zunahme der Manganoxidabscheidungen und damit ein Anwachsen der wirksamen Oberfläche zur Folge. Damit kann eine beschleunigte Entmanganung bis zu dem Punkt erklärt werden, an dem die Mangan(II)-Eingangskonzentration zu hoch ausfällt, um die nach Lamm (1974, S. 68) postulierte Austauschadsorption, d.h. den wechselläufigen diffusiven Austausch von Mangan(II)- und Wasserstoff-Ionen über den stationären Flüssigkeitsfilm an die aktive Oberfläche, in der gegebenen Reaktionszeit hinreichend zu gewährleisten. Es kann darauf geschlossen werden, dass bei einer Mangan(II)-Eingangskonzentration von $c(Mn^{2+})_0 = 1,62 \text{ mg/l}$ die Austauschadsorption behindert und damit die Geschwindigkeit der Entmanganung verlangsamt ist. Lamm (1974, S. 89) leitet den negativen exponentiellen Zusammenhang aufgrund seiner Beobachtungen im eingearbeiteten Filterbett für Mangankonzentrationen von $c(Mn^{2+})_0 = \text{ca. } 0,6\text{--}5 \text{ mg/l}$ ab, sodass diese nicht mit den Ergebnissen der eigenen Untersuchungen im Widerspruch stehen.

8.2.2 Bewertung und Vergleich Bemessungsgleichung

Nach Auswertung der Versuchsergebnisse zur Variation des pH-Werts und der Mangan(II)-Zulaufkonzentration kann erfolgreich ein Zusammenhang für den Einfluss variierender pH-Werte und Mangan(II)-Zulaufkonzentrationen auf die Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration gemäß Gleichungen 7.1 und 7.2 hergeleitet werden. Durch Kombination dieser mathematischen Zusammenhänge mit den Gleichungen 5.17, 5.19, 5.20, 5.30, 5.31 gelingt die Darstellung des Gesamteinflusses aller berücksichtigten Faktoren auf die Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration nach Gleichung 7.3.

Die verfahrensspezifische Geschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration über ein Tiefenfilterbett aus MnO_x-78-Kugelkollektoren konnte mithilfe von Gleichung 7.4 und unter Berücksichtigung eines optisch ermittelten anfänglichen Bedeckungsgrades der Kugelkollektoren von $B = 0,62$ mit $k_{neu} = 2,3 \cdot 10^9 (\pm 42 \%)$ berechnet werden. Zur Prognose der Filtergeschwindigkeit und der Mangan(II)-Konzentration im Filtrat wurde mit Gleichung 7.5 bzw. 7.6 je eine Bemessungsgleichung entwickelt. Die Bemessungsgleichung 7.6 wurde anschließend über einen Vergleich der tatsächlichen mit der berechneten (simulierten) Mangan(II)-Konzentrationen im Filterablauf validiert. So wurde über eine Regressionsanalyse der Zusammenhang zwischen Experimental- und Simulationsdaten nach Gleichung 6.29 mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,824$ ermittelt, wobei der mittlere absolute Fehler (Mean Absolute Error, MAE) nach Gleichung 6.27 mit $MAE = 0,04 \text{ mg/l}$ und der mittlere relative Fehler (MPE, Mean Percentage Error) gemäß Gleichung 6.28 mit $MPE = -6 \%$ angegeben wird.

Um die Vorhersagequalität nach der entwickelten Bemessungsgleichung 7.6 differenziert bewerten zu können, werden nachfolgend die eigens ermittelten Simulationsdaten den Vorhersageergebnissen etablierter Bemessungsgleichungen von Bohm (1992), Lamm (1974) und Graveland (1971) gegenübergestellt. Analog zum eigenen Vorgehen werden hierzu die Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen anhand der unberücksichtigten Versuchsergebnisse zur Variation der Filtergeschwindigkeit (7.2.1) unter Berücksichtigung weiterer relevanter Einflussfaktoren berechnet und bewertet. So werden Mangan(II)-Zulaufkonzentration, pH-Wert, Filtergeschwindigkeit und Wassertemperatur jeweils mithilfe der arithmetischen Mittelwerte der Versuchsergebnisse in 7.2.1 berechnet. Alle weiteren Prozessparameter entsprechen empirisch ermittelten Messdaten; Wasserparameter werden der Trinkwasseranalyse vom 27.07.2016 des Veitshofbrunnens in Anhang A entnommen bzw. auf deren Grundlage berechnet.

Die Bemessungsgleichungen der genannten Autoren einschließlich anwendungsbezogener Randbedingungen werden in Anhang E ausführlich dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit beschränkt

sich die Darstellung hier ausschließlich auf die jeweiligen Bemessungsgleichungen zur Berechnung der Mangan(II)-Konzentration im Filtrat und die anschließende Darstellung in die Berechnung eingehender Variablen. Eingangs werden die Bemessungsgleichungen und die jeweils herangezogene Datengrundlage in der Reihenfolge Bohm (1992), Lamm (1974) und Graveland (1971) vorgestellt. Anschließend wird die Bemessungsgleichung nach Graveland (1974) anhand eigener Überlegungen angepasst. Abschließend werden die simulierten Messdaten dargestellt, bewertet und mit den Simulationsergebnissen der eigens entwickelten Bemessungsgleichung 7.6 verglichen.

Nach Wingrich (2002, S. 185) entspricht das Bemessungsverfahren nach Bohm dem gegenwärtigen Stand der freien Bemessung von Entmanganungsfiltern. Im Zuge der Entwicklung dieses Bemessungsverfahrens betrachtete Bohm (1992, S. 97ff) die physikalischen und chemischen Faktoren, die unmittelbaren Einfluss auf die Entmanganungsfiltration nehmen. Durch theoretische Betrachtung hinsichtlich Temperatur, wirksamem Filterkorndurchmesser, Bedeckungsgrad sowie anhand eigener Praxisversuche, im Rahmen derer er Filtergeschwindigkeit, pH-Wert sowie die Konzentrationen verschiedener Wasserinhaltsstoffe (Hydrogencarbonat, Natrium, Magnesium, Calcium, Sulfat, Nitrat) variierte, entwickelte er folgende Bemessungsgleichung zur Vorhersage der Mangan(II)-Ablaufkonzentration im chemikalienlosen Entmanganungsfilter:

$$c(Mn^{2+})_l = c(Mn^{2+})_0 * e^{-\left(\frac{k_B * S^{0,625} * n_{feucht} * l * B * (pH - 5,6) * c(HCO_3^-)^{0,2} * (12,5 - GH)^{0,3}}{v^{0,62} * d_w * e^{-5280/T}}\right)} \quad (8.1)$$

Diese Bemessungsgleichung 8.1 nach Bohm (1992) wird auf Basis eigener Versuchsergebnisse nach 7.2.2 unter Berücksichtigung gegebener Prozess- und Wasserparameter sowie unter der Verwendung des nach Bohm (1992) definierten Sicherheitsbeiwerts S überprüft. Die Geschwindigkeitskonstante k_B nach Bohm (1992) besitzt ausschließlich Gültigkeit im Temperaturbereich von $T = 281$ – 287 K (vgl. Anhang E). Daher wird diese nach dem Ansatz von Arrhenius gemäß Gleichung 5.16 auf die durchschnittliche Wassertemperatur der Versuche in 7.2.1 von $T = 296,3$ K um den Faktor 2,14 von $k_B = 9,3 * 10^8$ auf $k_B = 2,0 * 10^9$ nach oben korrigiert. Ferner wird anstelle des mittleren pH-Werts im Filter (vgl. Gleichung 10.7), der nach Bohm (1992, S. A41) im Sandfilter um maximal 0,1 abfallen kann, der arithmetische Mittelwert der pH-Zulaufkonzentration verwendet. Im Gegensatz zum mittleren pH-Wert im Filter kann der mittlere Zulauf-pH bei Prozessbedingungen mit schwankendem pH-Wert im Zulauf, wie sie im Rahmen dieser Versuche prozessbedingt auftraten, durch die enge elektronische Datenaufnahme von einem Messwert pro Minute deutlich präziser ermittelt werden als durch periodische manuelle Probenahme aus der Filterbettmitte. Zur Berechnung der Mangan(II)-Konzentration im Filtrat werden gemäß Gleichung 8.1 folgende Randbedingungen zugrunde gelegt:

- (a) $c(Mn^{2+})_0$ (Mn(II)-Zul-konz. variierend in g/m^3 , entsprechend Versuche in 7.2.1, Tabelle 12)
- (b) $k_B = 2,0 * 10^9$ (temperaturkorrigierte Geschwindigkeitskonstante nach Bohm 1992)
- (c) $S = 0,7$ (Sicherheitsbeiwert Bemessung gemäß Bohm 1992 und analog zu Lamm 1974)
- (d) $n_{feucht} = 0,190$ (Schüttungsporosität feucht: experimentell gem. Anh. D, Tabelle 35)
- (e) $l = 1$ m (Filterbettlänge: Versuchshöhe Kugelkollektorbett)
- (f) $B = 0,62$ (Bedeckungsgrad: optische Oberflächenanalyse gem. 7.2.2)
- (g) pH (pH-Wert variierend, entsprechend Versuche in 7.2.1, Tabelle 11)
- (h) $c(HCO_3^-) = 5,82$ mol/m³ (Hydrogencarbonatkonzentration gem. Trinkwasseranalyse Anh. A)
- (i) $GH = 2,76$ mol/m³ (Gesamthärte gem. Trinkwasseranalyse Anh. A)
- (j) $d_w = 0,975$ mm (vereinfachter wirksamer Korndurchmesser gem. Gleichung 10.6 aus repräsentativer gespülter Teilprobe der Rohkugelkollektoren aus Charge 2)
- (k) v (Filtergeschwindigkeit variierend in m/h, entsprechend Versuche in 7.2.1, Tabelle 11)
- (l) T (Wassertemperatur variierend in K, entsprechend Versuche in 7.2.1, Tabelle 12)

Lamm (1974, S. 124ff) leitet empirisch eine Bemessungsgleichung zur Vorhersage der Auslegungsgeschwindigkeit v einer chemikalienlosen Entmanganungsfiltration über Quarzsand als Filtermaterial ab. Die physikalischen und chemischen Einflussfaktoren zur Ermittlung der Bemessungsgleichung wurden mithilfe kleintechnischer 1–2-tägiger Filterversuche in 16 Wasserwerken mit Säulendurchmessern von 1,5 m und Filterbettlängen von 1–1,5 m ermittelt. Die Bemessungsgleichung nach Lamm (1974) gilt nach wie vor als wertvolle Auslegungshilfe chemikalienloser Entmanganungsfilter und wurde nach Bohm (1992, S. 17) über viele Jahre in der ostdeutschen Wasserwirtschaft praktisch angewendet:

$$c(Mn^{2+})_l = c(Mn^{2+})_0 * e^{-\left(\frac{S^{1,1} * A_L * l * (pH - 6,2) * (KH + 50) * (1 + 0,206 * \vartheta)}{v^{1,1} * 10 * e^{Kat} * c(Mn^{2+})_0^{0,72} * d_w^*}\right)} \quad (8.2)$$

Lamm berücksichtigt analog zu Bohm (1992) relevante Prozessparameter, wie Filterbettlänge l , Filtergeschwindigkeit v sowie den vereinfachten wirksamen Korndurchmesser d_w^* nach Kittner et al. (1985). Ferner finden die Geschwindigkeit der Entmanganungsfiltration beeinflussende Wasserparameter wie pH-Wert, Temperatur ϑ und die Konzentration konkurrierender Kationen Kat Berücksichtigung. Im Gegensatz zu Bohm erachtet Lamm (1974) den Einfluss der Mangan(II)-Zulaufkonzentration als einen geschwindigkeitsbestimmenden Faktor der Mangan(II)-Filtration. Da sich die Betrachtungen nach Lamm (1974) ausschließlich auf Quarzfiltersande, d.h. auf Materialien ähnlicher Form und Materialeigenschaften, beziehen, wird die Schüttungsporosität im Filterbett nicht explizit berücksichtigt. In den Aktivitätsfaktor A_L der Bemessungsgleichung nach Anhang E, Gleichung 10.12, gehen der Einarbeitungsgrad ε des Filtermaterials sowie nicht erfasste Einflüsse über die Gleichungskonstante k_L ein. Bohm (1992, S. 17) gibt für frischen, eigearbeiteten Filtersand einen Aktivitätsfaktor von $A_L = 0,3$ an. Wenn im Vorfeld keine Vorversuche durchgeführt wurden, kann nach Wingrich (2002, S. 176) ein Aktivitätsfaktor von $A_L = 0,3$ zur Bemessung der Mangan(II)-Filtration nach Lamm (1974) zugrunde gelegt werden. Auch Lamm (1974) legt seinen Berechnungen den mittleren pH-Wert im Filterbett zugrunde; dieser wird aus oben genannten Gründen durch den durchschnittlichen pH-Wert im Filterzulauf ersetzt. Die physikalisch-chemischen Einflussgrößen werden wie folgt berücksichtigt:

- (a) $c(Mn^{2+})_0$ (Mn(II)-Zul-konz. variierend in g/m^3 , entsprechend Versuche in 7.2.1, Tabelle 12)
- (b) $A_L = 0,3$ (Aktivitätsfaktor nach Lamm 1974, Bohm 1992, Wingrich 2002)
- (c) $S = 0,7$ (Sicherheitsbeiwert Bemessung gemäß Bohm 1992 und analog zu Lamm 1974d)
- (d) $l = 1 \text{ m}$ (Filterbettlänge: Versuchshöhe Kugelkollektorbett)
- (e) pH (pH-Wert variierend, entsprechend der Versuche in 7.2.1, Tabelle 11)
- (f) $KH = 155 \text{ g/m}^3 \text{ CaO}$ (Carbonathärte gem. Trinkwasseranalyse Anh. A)
- (g) ϑ (Wassertemperatur variierend in $^\circ\text{C}$, entsprechend der Versuche in 7.2.1 Tabelle 11)
- (h) v (Filtergeschwindigkeit variierend in m/h , entsprechend Versuche in 7.2.1, Tabelle 11)
- (i) $Kat = 0,02417 \text{ g/m}^3$ (konkurrierende Kationen: Berechnung gem. Anh. E, Gleichung (10.10) auf Grundlage der Trinkwasseranalyse Anh. A)
- (j) $d_w^* = 0,975 \text{ mm}$ (gem. Gleichung 10.6 aus repräsentativer gespülter Teilprobe der Rohkugellektoren aus Charge 2)

Graveland (1971) entwickelte sein Modell der Entmanganung auf Grundlage von Kreislauf- und Durchflussfilterversuchen über katalytisch aktiven Quarzsand ohne Verwendung von Oxidationsmitteln und unter Ausschluss mikrobiologischer Einflüsse. Seine Versuche führte er in Kleinfiltersäulen mit $d_{FM} = 0,024 \text{ m}$ Säuleninnendurchmesser und $l = 0,15 \text{ m}$ Filterbetthöhe aus. Als Zulaufwasser kamen destillierte, mit Natriumhydrogencarbonat gepufferte Modellwässer zur Anwendung, die auf Mangan(II)-Zulaufkonzentrationen von $c(Mn^{2+})_0 = 0,05\text{--}5 \text{ mg/l}$ eingestellt wurden. Wie in Anhang E

ausführlich dargestellt, lässt sich sein Geschwindigkeitsgesetz der physikalisch-chemischen Entmanganungsfiltration – nach Umformung der Verweildauer im Filterbett in messbare Filterparameter entsprechend Gleichung 5.9 – zur Vorhersage der Mangan(II)-Ablaufkonzentration in folgende Bemessungsgleichung überführen:

$$c(Mn^{2+})_l = c(Mn^{2+})_0 * e^{-(k_G * l * n_{trocken} * [c(OH^-) - 10^{-7}] * [4,32 * 10^{-3} + c(HCO_3^-)_{total}] * e^{-7000/T} * v^{-0,65} * d_m^{1,1})} \quad (8.3)$$

Analog zu Bohm (1992) berücksichtigt Graveland (1971) die Temperaturabhängigkeit der Entmanganung über die Arrhenius-Gleichung 5.16. Darüber hinaus bezieht er in seine Betrachtungen den Einfluss der Filtergeschwindigkeit und des Filterkorndurchmessers über den mittleren Korndurchmesser d_m nach Gleichung 6.2 ein. Auch die Carbonat- und Hydrogencarbonatkonzentration finden Eingang in die Bemessungsgleichung. Der pH-Wert wird über die Hydroxidionenkonzentration berücksichtigt. Da Graveland (1971) für seine Experimente jedoch ausschließlich manganbeaufschlagtes, Natriumhydrogencarbonat gepuffertes Modellwasser verwendete, bleiben konkurrierende Kationen, die bei Bohm (1992) über die Gesamthärte GH sowie bei Lamm (1974) über die Carbonathärte KH und die konkurrierenden Kationen Kat in die jeweilige Bemessungsgleichung eingehen, unberücksichtigt. Aufgrund kontrollierbarer Laborbedingungen und einer damit einhergehenden vergleichsweise geringen Schwankungsbreite der Vorhersageergebnisse verzichtete Graveland (1971) auf die Implementierung eines Sicherheitsbeiwerts. Da Graveland (1971) seine Kleinfilterexperimente bei Raumtemperatur durchführte, gibt er die Gültigkeit seiner Geschwindigkeitskonstante k_G für einen Temperaturbereich von $T = 278\text{--}313\text{ K}$ an. Damit fallen alle unter variierender Filtergeschwindigkeit eigens durchgeführten Filterversuche in den angegebenen Temperaturbereich, sodass – im Gegensatz zur Bemessungsgleichung nach Bohm (1992) – auf eine Korrektur der Geschwindigkeitskonstante verzichtet werden kann. Anhand folgender Einflussgrößen wird die Mangan(II)-Konzentration im Filtrat $c(Mn^{2+})_l$ nach Bemessungsgleichung 8.3 berechnet:

- (a) $c(Mn^{2+})_0$ (Mn(II)-Zul-konz. variierend in mol/l, entspr. der Versuche in 7.2.1, Tabelle 12)
- (b) $k_G = 1,43 * 10^{15}$ (Geschwindigkeitskonstante nach Graveland 1971)
- (c) $l = 100\text{ cm}$ (Filterbettlänge: Versuchshöhe Kugelkollektorbett)
- (d) $n_{trocken} = 0,400$ (Schüttungsporosität trocken, experimentell ermittelt entsprechend Anhang D, Tabelle 35)
- (e) $c(OH^-)$ (Hydrogencarbonatkonzentration variierend in mol/l, entsprechend der Versuche in 7.2.1, Tabelle 11, Ermittlung von $c(OH^-)$ unter Umrechnung der mittleren pH-Werte)
- (f) $c(HCO_3^-)_{total} = 0,00585\text{ mol/l}$ (Hydrogencarbonat- und Carbonatkonzentrationssumme: Berechnung gemäß Anh. E Gleichung 10.14 auf Grundlage der Trinkwasseranalyse in Anh. A)
- (g) T (Wassertemperatur variierend in K, entsprechend der Versuche in 7.2.1, Tabelle 12)
- (k) v (Filtergeschwindigkeit variierend in cm/s, entsprechend der Versuche in 7.2.1, Tabelle 11)
- (h) $d_m = 0,0999\text{ cm}$ (gemäß Gleichung 6.2 aus repräsentativer gespülter Teilprobe der Rohkugellkollektoren aus Charge 2)

Graveland (1971) konditionierte die Filtersande vor Versuchsbeginn mit einer Fe_2O_3 -Lösung. Durch diese Behandlung bildete sich eine vollständige, katalytisch aktive Beschichtung auf der Oberfläche der Sandkörner aus (Graveland und Heertjes 1975), sodass ein Bedeckungsgrad von $B = 1,0$ angenommen werden kann. Wie bereits in Kapitel 5.5.1 dargestellt, kann darüber hinaus die Verweilzeit im Filter wiedergegeben werden, wenn zur Berechnung der Mangan(II)-Ablaufkonzentration anstelle der trockenen Schüttungsporosität $n_{trocken}$ die feuchte Schüttungsporosität n_{feucht} zugrunde gelegt wird.

Für Filtermaterialien mit unvollständiger Oberflächenbeschichtung können somit der Bedeckungsgrad B ergänzt und die Trockene durch die feuchte Schüttungsporosität n_{feucht} in Gleichung 8.3 ersetzt werden. Damit ergibt sich folgende modifizierte Bemessungsgleichung nach Graveland (1971):

$$c(Mn^{2+})_I = B * c(Mn^{2+})_0 * e^{-\left(k_G * l * \frac{n_{feucht}}{v} * [c(OH^-) - 10^{-7}] * [4,32 * 10^{-3} + c(HCO_3^-)_{total}] * e^{-7000/T} * v^{0,35} * d_m^{1,1}\right)} \quad (8.4)$$

Abbildung 31 stellt, neben den experimentell ermittelten Mangan(II)-Konzentrationen in Zulauf und Ablauf, die mithilfe der Bemessungsgleichungen 8.1 bis 8.4 berechneten Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen in Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit dar. Tabelle 24 fasst die nach Gleichung 8.1 bis 8.4 ermittelten Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen einschließlich der Fehler der Einzelsimulationen und der mittleren Fehler der Gesamtsimulation zusammen.

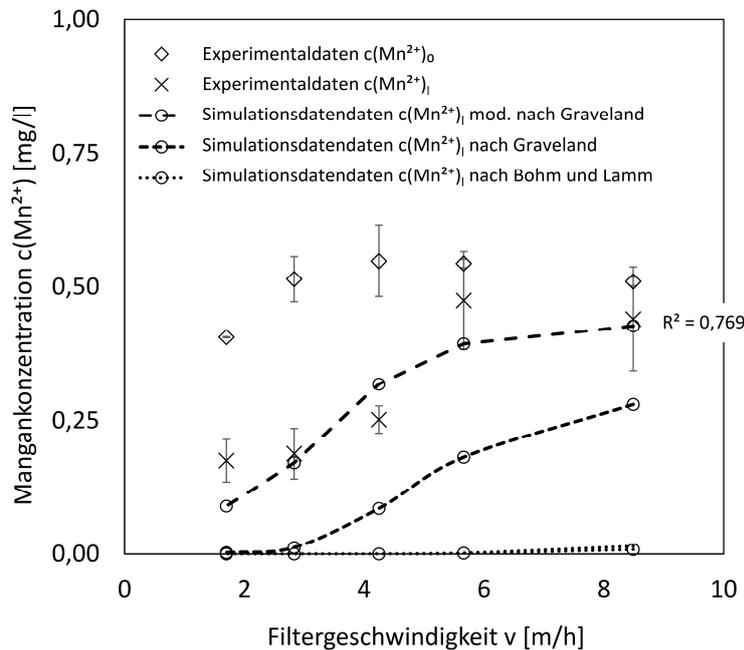


Abbildung 31: Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen bei variierender Filtergeschwindigkeit – Experimentaldaten aus Zu- und Ablauf, Simulationsdaten Ablauf nach Bohm (1992), Lamm (1974), Graveland (1971) und Graveland (1971), modifiziert

Im Vergleich der Gesamtsimulationen untereinander fällt auf, dass unter den gegebenen Randbedingungen sowohl die Bemessungsgleichung 8.1 nach Bohm (1992) als auch die Bemessungsgleichung 8.2 nach Lamm (1974) eine vollständige Entfernung von Mangan für Filtergeschwindigkeiten bis $v = 5,7 \text{ m/h}$ voraussagen, während für $v = 8,5 \text{ m/h}$ lediglich marginale Restkonzentrationen von $c(Mn^{2+})_I = 0,01 \text{ mg/l}$ prognostiziert werden. Tatsächlich werden jedoch bezogen auf die Mangan(II)-Zulaufkonzentrationen von $c(Mn^{2+})_0 = 0,41\text{--}0,55 \text{ mg/l}$ lediglich Eliminierungsraten von maximal ca. 63 % bezogen auf den Mittelwert gemessen. Damit geben beide Ansätze kein reales Abbild der Manganentfernung im Filter wieder. Die Bemessung der Mangan(II)-Konzentration im Filtrat nach dem Ansatz von Graveland (1971) gemäß Gleichung 8.3 hingegen zeigt zunehmende Mangan(II)-Konzentrationen im Filtrat mit wachsender Filtergeschwindigkeit und spiegelt damit tendenziell das im Rahmen der Versuche 7.2.1 beobachtete Verhalten. Allerdings werden auch hier die Mangan(II)-Konzentrationen mit einem mittleren absoluten Fehler von $MAE = 0,19 \text{ mg/l}$ und einem mittleren relativen Fehler von $MPE = 71 \%$ deutlich zu niedrig vorhergesagt. Verlässliche Voraussagen der Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen lassen sich hingegen unter Verwendung der modifizierten Bemessungsgleichung nach

Graveland (1971) 8.4 treffen. So werden die Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen der insgesamt fünf Versuche zur Variation der Filtergeschwindigkeit in Bezug auf die experimentell ermittelten Konzentrationen mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,769$ vorausgesagt. Der mittlere Fehler beläuft sich absolut auf $MAE = 0,05 \text{ mg/l}$ bzw. relativ auf $MPE = 10 \%$.

Tabelle 24: Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen bei variierender Filtergeschwindigkeit – Experimentaldaten aus Zu- und Ablauf, Simulationsdaten Ablauf nach Bohm (1992), Lamm (1974), Graveland (1971) und Graveland (1971), modifiziert mit Absolutem Fehler (AE) und Mittlerem Fehler (PE)

Filterge.	Experiment	Simulation nach Bohm (1992)			Simulation nach Lamm (1974)			Simulation nach Graveland (1971)			Simulation nach Graveland (1971), mod.;		
v	$c(\text{Mn}^{2+})_{l,\text{exp}}$	$c(\text{Mn}^{2+})_{l,\text{sim}}$			$c(\text{Mn}^{2+})_{l,\text{sim}}$			$c(\text{Mn}^{2+})_{l,\text{sim}}$			$c(\text{Mn}^{2+})_{l,\text{sim}}$		
v [m/h]	c(Mn) [mg/l]	c(Mn) [mg/l]	AE [%]	PE [%]	c(Mn) [mg/l]	AE [%]	PE [%]	c(Mn) [mg/l]	AE [%]	PE [%]	c(Mn) [mg/l]	AE [%]	PE [%]
1,7	0,17	0,00 (+ 0,17) (+ 100)			0,00 (+ 0,17) (+ 100)			0,00 (+ 0,17) (+ 99)			0,09 (+ 0,08) (+ 48)		
2,8	0,19	0,00 (+ 0,19) (+ 100)			0,00 (+ 0,19) (+ 100)			0,01 (+ 0,18) (+ 93)			0,17 (+ 0,02) (+ 9)		
4,2	0,25	0,00 (+ 0,25) (+ 100)			0,00 (+ 0,25) (+ 100)			0,09 (+ 0,17) (+ 66)			0,32 (- 0,07) (- 26)		
5,7	0,47	0,00 (+ 0,47) (+ 100)			0,00 (+ 0,47) (+ 100)			0,18 (+ 0,29) (+ 62)			0,39 (+ 0,08) (+ 17)		
8,5	0,44	0,01 (+ 0,43) (+ 98)			0,01 (+ 0,43) (+ 97)			0,28 (+ 0,16) (+ 36)			0,43 (+ 0,01) (+ 3)		
Mittl. abs. Fehler (MAE)		0,30 mg/l			0,30 mg/l			0,19 mg/l			0,05 mg/l		
Mittl. rel. Fehler (MPE)		100 %			99 %			71 %			10 %		

Die vergleichende Betrachtung unter Verwendung der eigens entwickelten Bemessungsgleichung 7.6 (Kapitel 7.2.2) verdeutlicht, dass lediglich mithilfe der modifizierten Bemessungsgleichung nach Graveland (1971) die Mangan(II)-Konzentration im Filtrat mit ähnlicher Genauigkeit vorhergesagt werden kann, wohingegen die Bemessungsgleichungen nach Lamm (1974) und Bohm (1992) eine deutlich zu niedrige Mangan(II)-Ablaufkonzentration prognostizieren. Lamm (1974) und Bohm (1992) berücksichtigten in ihrer Betrachtung mikrobiologisch eingearbeitete Tiefenfilter. Graveland (1971) hingegen führte seine Versuche unter Ausschluss mikrobiologischer Einflüsse durch und beschränkte sich in seinen Betrachtungen damit ausschließlich auf die chemisch-physikalischen Wirkmechanismen der Entmanganungsfiltration.

Sowohl in der Bemessungsgleichung 8.1 nach Bohm (1992) als auch in der Bemessungsgleichung 8.2 nach Lamm (1974) wird die Beschleunigung der Entmanganung durch mikrobiologische Einflüsse in erster Linie über die Differenz des pH-Werts im Zulauf zum ermittelten Grenz-pH-Wert berücksichtigt. Diese Differenz geht in den genannten Bemessungsgleichungen in den Zähler des negativen Exponenten der Eulerschen Zahl e ein. Damit verringert sich bei wachsender Differenz von Zulauf-pH-Wert und Grenz-pH-Wert die vorhergesagte Mangan(II)-Konzentration im Filtrat. Bohm (1992) ermittelte für mikrobiologisch eingearbeitete Mangan(II)-Filter einen Grenz-pH-Wert von $pH_{\text{Grenz}} = 5,6$, Lamm (1974) leitete einen Grenz-pH-Wert von $pH_{\text{Grenz}} = 6,2$ her. Im Rahmen eigener Untersuchungen gemäß 7.2.1 wird mit $pH_{\text{Grenz}} = 7,97$ ein deutlich höherer Grenz-pH-Wert über das nicht eingearbeitete MnO_x -78-Kugelkollektorbett abgeleitet. Bei Zulauf-pH-Werten von $pH > 8$ beschleunigt sich somit zwar auch die Entmanganung im physikalisch-chemisch arbeitenden Kugelkollektorbett mit zunehmenden pH-Werten, jedoch fällt die Differenz zwischen gemessenem pH-Wert und Grenz-pH-Wert gemäß Bemessungsgleichung 8.1 und 8.2 stets größer aus, sodass eine Berechnung der Mangan(II)-

Konzentration im Filtrat gemäß dieser Ansätze Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen für den rein physikalisch-chemischen Entmanganungsfilter vorhersagt, die deutlich unter den tatsächlich gemessenen Ablaufkonzentrationen liegen. Damit können weder die Bemessungsgleichung 8.1 nach Bohm (1992) noch die Bemessungsgleichung 8.2 nach Lamm (1974) zur Auslegung einer rein physikalisch-chemischen, (chemikalienlosen) Entmanganungsfiltration herangezogen werden.

Allerdings verdeutlichen die Versuche zum Prozessverhalten der Entmanganungsfiltration (7.3), dass sich die Entmanganungsleistung nach mikrobiologischer Einarbeitung des Filterbetts vervielfacht, so dass auch bei Filtergeschwindigkeiten von $v > 8,7 \text{ m/h}$ Mangan vollständig im Filterbett abgeschieden wird und damit die nach Lamm (1974) und Bohm (1992) vorhergesagten Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen als zutreffend angesehen werden können. Inwieweit die jeweiligen Bemessungsgleichungen nach Bohm (1992) und Lamm (1974) zur Bemessung eines mikrobiologisch vollständig eingearbeiteten MnO_x -78-Kugelkollektor-Filter herangezogen werden können, wird in Kapitel 8.3.2 diskutiert.

Die eigenen Untersuchungen zur Prozessauslegung wurden analog zu Graveland (1971) im nicht eingearbeiteten Filterbett durchgeführt, sodass lediglich oberflächenkatalysierte, rein physikalisch-chemische Effekte für die Manganabscheidung im Filterbett zum Tragen kamen.

Zur Entwicklung der Bemessungsgleichung 7.6 wurde der minimale pH-Wert hergeleitet, der für ein Einsetzen der Entmanganung unter den gegebenen Bedingungen vonnöten ist. Aufgrund einer fehlenden mikrobiologischen Unterstützung der Manganoxidation wurde Mangan(II) erst bei pH-Werten von $pH > 7,97$ oxidiert. Dieser empirisch ermittelte pH-Wert kann als Grenz-pH-Wert der physikalisch-chemischen Entmanganung definiert und sinnvoll in die eigene Bemessungsgleichung 7.6 implementiert werden. In Zusammenhang mit der Ergänzung des Einflusses variierender Mangan(II)-Zulaufkonzentrationen gelingt die Entwicklung einer Bemessungsgleichung, mithilfe derer die Mangan(II)-Konzentration im Filtrat eines nicht eingearbeiteten Entmanganungsfilters mit MnO_x -78-Kugelkollektoren als Filtermaterial hinreichender Genauigkeit vorhergesagt werden kann. Gleiches gilt für die modifizierte Bemessungsgleichung 8.4 nach Graveland. Deutliche Abweichungen in der Vorhersagegenauigkeit beider Bemessungsgleichungen ergeben sich lediglich im Hinblick auf sehr niedrige Filtergeschwindigkeiten von $v = 1,7 \text{ m/h}$. Während mit der entwickelten Bemessungsgleichung 7.6 die Mangan(II)-Ablaufkonzentration $0,04 \text{ mg/l}$ höher vorhergesagt wird, fällt die Prognose unter Verwendung der modifizierten Bemessungsgleichung 8.4 nach Graveland um $0,08 \text{ mg/l}$ niedriger aus. Graveland (1971) gibt als Randbedingungen zur Anwendung seiner Bemessungsgleichungen Filtergeschwindigkeiten von $v = 0,05\text{--}0,75 \text{ cm/s}$ an. Mit $v = 0,047 \text{ cm/s}$, entsprechend einer Filtergeschwindigkeit von $v = 1,7 \text{ m/h}$, wird diese Randbedingung im entsprechenden Filterversuch nicht erfüllt, sodass auch die Vorhersagegenauigkeit der modifizierten Bemessungsgleichung nach Graveland bei derart niedrigen Filtergeschwindigkeiten als zweifelhaft angesehen werden kann. Für die Filtergeschwindigkeit von $v = 5,7 \text{ m/h}$ werden unter Verwendung beider Ansätze im Vergleich zu den experimentell ermittelten Daten niedrigere Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen vorhergesagt, wobei der Unterschied beider Werte aufgrund der Streuweite der experimentell ermittelten Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen nicht signifikant ist. Insgesamt fallen die mithilfe der Bemessungsgleichung 7.6 vorhergesagten Mangan(II)-Konzentrationen tendenziell höher aus als die tatsächlich gemessenen, sodass die physikalisch-chemische Entmanganung vor Einarbeitung des Filterbetts mit größerer Sicherheit im Hinblick auf eine erhöhte Mangan(II)-Ablaufkonzentration betrieben werden kann.

In der Gesamtbetrachtung zeigt sich, dass mithilfe der eigens entwickelten Bemessungsgleichung 7.6 eine zuverlässige Vorhersage der Mangan(II)-Ablaufkonzentration im uneingearbeiteten MnO_x -78-Kugelkollektor-Filter unter den gegebenen Bedingungen für Filtergeschwindigkeiten zwischen $v = 1,7\text{--}8,5 \text{ m/h}$ möglich ist. Auch die vorgenommene Weiterentwicklung der Bemessungsgleichung 8.3

nach Graveland (1971) zur Bemessungsgleichung 8.4 erhöht die Vorhersagegenauigkeit der Mangan(II)-Ablaufkonzentration im physikalisch-chemisch arbeitenden Entmanganungsfilter. So gelingt unter der Verwendung dieser Bemessungsgleichung für Filtergeschwindigkeiten von $v = 2,8\text{--}8,5\text{ m/h}$ ebenfalls eine zuverlässige Vorhersage der Mangan(II)-Konzentrationen nach Filtration über das Kugelsammlerbett.

In der abschließenden Betrachtung dieser Versuche gilt es allerdings zu berücksichtigen, dass die Vorhersage der Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen auf Grundlage arithmetischer Mittelwerte deutlich schwankender Prozessparameter vorgenommen wurde. In diesem Zusammenhang ist insbesondere die mit der zyklischen Neubefüllung des Vorlagebehälters einhergehende Beeinflussung des pH-Werts und der Temperatur hervorzuheben. Eine Veränderung dieser Einflussgrößen wirkt sich jeweils deutlich auf die Geschwindigkeitskonstante der Entmanganung aus. Diese Schwankungen begründen maßgeblich die Schwankungsbreite der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_i der durchgeführten Einzelversuche gemäß 7.2.1 und damit die Standardabweichung der abgeleiteten verfahrensspezifischen Geschwindigkeitskonstanten k_{neu} . Auch die Ermittlung der nach Gleichung 7.1 und 7.2 definierten Zusammenhänge sowie die Simulation der Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen im Zuge der Validierung und der vergleichenden Betrachtung wurden auf Grundlage teils deutlich schwankender Temperaturen und pH-Werte vorgenommen (vgl. 7.2.1; Tabelle 11, Tabelle 13, Tabelle 15). Auch der optisch ermittelte Bedeckungsgrad kann nur einen Hinweis auf den tatsächlichen Grad der Beschichtung geben, da dieser auf Grundlage einer mikroskopischen Aufnahme der Oberfläche eines Einzelkollektors ermittelt wurde. Ferner ist von einer Zunahme des Bedeckungsgrades in Abhängigkeit der abgeschiedenen Menge von Manganoxiden im Versuchsverlauf auszugehen. Weitere Fehlerquellen ergeben sich infolge von Schwankungen in der Rohwasserqualität, von Chemikaliendosierung, Probenahme, Analytik sowie hydraulischer Bedingungen während der Versuchsdurchführung (vgl. 6.8). Ein gleichmäßiger Zulauf ohne eine periodische Nachbefüllung der Vorlagebehälter würde die Prozessbedingungen nachhaltig stabilisieren, sodass damit die Voraussetzungen geschaffen werden könnten die Vorhersagegenauigkeit der eigens entwickelten Bemessungsgleichung 7.6 sowie der modifizierten Bemessungsgleichung 8.4 nach Graveland weitergehend zu präzisieren.

8.3 Prozessverhalten Mangan(II)-Filtration

8.3.1 Charakterisierung Mangan-, Eisen- und Calciumausfällungen

Aufbauend auf den Versuchsergebnissen zur Prozessauslegung konnten erfolgreich ideale Prozessbedingungen zum Betrieb des Entmanganungsfilters mit Brunnenwasser des Freisinger Veitshofbrunnens definiert werden. Jedoch konnte auch unter günstigen Betriebsbedingungen keine Reduktion der Mangan(II)-Konzentration im Filtrat unter den Grenzwert der Trinkwasserverordnung von $c(\text{Mn}^{2+})_0 = 0,05 \text{ mg/l}$ erzielt werden. Da zusätzliche MnO_x -Anteile auf Filtermaterialoberflächen nach Knocke et al. (1991) und Tobiasson et al. (2009, S. 96) eine verbesserte Adsorptivität gegenüber Mangan(II) versprechen, wurde eine nasschemische Aktivierung der MnO_x -78-Kugelkollektoren mit dem Ziel vorgenommen zusätzliche MnO_x -Anteile auf der Oberfläche abzuscheiden und damit die Funktionalität der Kugelkollektoren zu erhöhen. Aktiviert wurden die Kugelkollektoren entsprechend der Regeneriervorschrift für das Filtermaterial Mangangrünsand nach DIN EN 12911. Bei Mangangrünsand handelt es sich um einen bergmännisch abgebauten Glaukonitsand, der zur Aufbringung einer katalytisch aktiven MnO_x -Schicht mehrmalig mit Mangansulfat- und Kaliumpermanganatlösungen behandelt wird. Aufgrund ähnlicher Produkteigenschaften der MnO_x -78-Kugelkollektoren zum Mangangrünsand – inaktives Trägermaterial mit katalytisch aktiver MnO_x -Beschichtung – wurde das nach DIN EN 12911 beschriebene Verfahren der Regenerierung zur weitergehenden Abscheidung von MnO_x -Ausfällungen auf der Kollektoroberfläche herangezogen. Der Erfolg der Aktivierungsmaßnahme im Hinblick auf Filtration und Beschichtungserfolg wird im nachfolgenden Kapitel 8.3.2 bewertet.

Die Charakterisierung der Prozessbedingungen hinsichtlich einer Ausfällung möglicher Mangan- und Eisenverbindungen wurde erfolgreich über die Modellierung von Stabilitätsfeld-Diagrammen unter Eintragung theoretischer und praktischer Arbeitsbereiche der Entmanganungsfiltration vorgenommen. Aufgrund der analytischen Unzugänglichkeit am Korn, der Tatsache, dass es sich im Falle der Entmanganungsfiltration um ein offenes System handelt und im Hinblick darauf, dass Fällungsreaktionen Halbwertszeiten von bis zu mehreren Stunden (Merkel 2008, S. 50) beanspruchen und diese aufgrund kurzer Verweilzeiten oftmals nicht abgeschlossen sind, wurden die tatsächlichen Bedingungen im Entmanganungsfilter ausschließlich qualitativ bzw. quantitativ-tendenziell beurteilt. Ferner wurde die Wahrscheinlichkeit möglicher Mangan(II)-Carbonat- sowie Calciumcarbonat-Ausfällungen über die Berechnung der jeweiligen pH-Werte der Sättigungskonzentration beurteilt.

Das Stabilitätsfeld-Diagramm des Eisens bringt zum Ausdruck, dass lösliches Eisen unter den vorherrschenden Bedingungen im Filter als unlösliches Hämatit abgeschieden wird. Groth und Czekalla (2004, S. 491) geben an, dass Eisen(II) einer Konzentration von $c(\text{Fe}^{2+}) = 25 \text{ mg/l}$ bei 25 °C und bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 6,6$ im wässrigen Milieu bereits nach einem Zeitraum von 25 min um eine Zehnerpotenz reduziert wird, wobei steigende pH-Werte eine weitere Beschleunigung der Oxidation zur Folge haben. Eisen wurde im Rahmen des Langzeitversuchs nicht im Filtrat nachgewiesen. Auf Grundlage des Stabilitätsfeld-Diagrammes in Verbindung mit den Erkenntnissen nach Groth und Czekalla (2004, S. 491) kann daher davon ausgegangen werden, dass Eisen(II) bei den gegebenen Versuchsbedingungen des 60-Tage-Praxisversuchs vollständig zum Hämatit (Fe_2O_3) oxidiert und im Filter oder bereits im Vorlagebehälter der Filteranlage als Fe_2O_3 -Flocke abgeschieden wird. Der theoretische Arbeitsbereich im Stabilitätsfeld-Diagramm des Mangans für den Betriebszustand vor der Mangan(II)-Dosierung (Betrieb mit Rohwasser) zeigt eine weite Spannweite bezüglich gemessener Zulauf-pH-Werte bei vergleichsweise hohen pH-Werten des Zulaufwassers von $\text{pH} = 7,86\text{--}8,49$. Da sich die pH-Wert-Schwankungen im Zuge der Versuche zur pH-Variation bei gleicher Belüftung sowie gleichem Befüllzyklus bei gleicher Pegelsteuerung mit pH-Werten von $\text{pH} = 7,96\text{--}8,26$ deutlich

schwächer ausprägten, wurde eine wiederholte Kalibrierung der pH-Sonde im Vorfeld der *Rückspülung II* vorgenommen. Die pH-Wert-Messung stabilisierte sich in einem Bereich, der den Versuchen zur pH-Variation entsprach. Auch bei korrigierter pH-Wert-Messung stellt sich unter diesen Betriebsbedingungen ein weiter pH-Bereich infolge niedriger Volumenströme im Filter und einer damit verbundenen lang andauernden Entsäuerung des Zulaufwassers im Vorlagebehälter ein. Wie die Versuche zur Prozessauslegung verdeutlichen, beginnt die Manganoxidation im nicht eingearbeiteten Kugelsammlerbett bei pH-Werten von $pH \geq 7,97$ mit beschleunigter Funktion bei $pH > 8,2$. Bei einer Betrachtung des theoretischen Arbeitsbereiches der Entmanganung im betreffenden Stabilitätsfeld-Diagramm fällt auf, dass eine Oxidation von Mangan, rein nach dem Stabilitätsfeld zu urteilen, ausgeschlossen ist. Abhängig vom pH-Wert ist damit eine Redoxpotential-Anhebung an der katalytisch aktiven Grenzfläche vonnöten, um Mangan zum Manganoxyhydroxid ($MnOOH$) bzw. zur höher oxidierten Form des Pyrolusits (MnO_2) zu oxidieren. Auf Grundlage des Stabilitätsfeldes kann ebenso eine Bildung amorpher Mangancarbonat-Ausfällungen angenommen werden. Über Gleichung 5.23 und Gleichung 5.25 werden mit dem pH-Wert der Mangan(II)-Carbonatsättigung deutlich über dem theoretischen Arbeitsbereich der Entmanganung und einem $c(Ca^{2+})/c(Mn^{2+})$ -Verhältnis von 1:1900 zueinander zwei Faktoren ermittelt, die gegen Mangan(II)-Carbonatausfällungen sprechen. Werden die Erkenntnisse aus der Literatur zugrunde gelegt, so lässt sich unter Abwesenheit mikrobiologischer Einflussfaktoren Mangan in dem betreffenden Bereich erfolgreich oxidieren. Als Beispiele sind hier die Arbeiten von Cerrato et al. (2011) zu nennen, die für MnO_x -beschichtete Anthrazit-Filtermaterialien eine oberflächenkatalysierte Oxidation zum Mangan(IV) von größer 50 % bei pH 8,2 nachwiesen. Auch Groth und Czekalla (2004, S. 492) geben eine beschleunigte Oxidation von Mangan(II) aus homogener Lösung bei Anwesenheit katalytisch aktiven MnO_x -beschichteten Filtersandes um den Faktor 10 bei pH-Werten von 8,35 im Bereich weniger Minuten an. Ferner weisen Graveland und Heertjes (1975) darauf hin, dass Mangan(II)-Carbonatausfällungen im durchflossenen Filterbett ausgeschlossen sind und sich erst einstellen, wenn der Durchfluss unterbrochen wird und das Wasser längere Zeit im Filterbett stagniert. Damit ist von einer Mangan-Teil-Oxidation vor Mangan(II)-Dosierung bereits im nicht eingearbeiteten Filterbett auszugehen.

Mangan(II) wird nach einer Versuchszeit von 10 Tagen unter den Grenzwert der Trinkwasserverordnung von $c(Mn^{2+}) = 0,05 \text{ mg/l}$ reduziert (detaillierte Betrachtung 8.3.2). Damit ist das aktivierte MnO_x -78-Kugelsammlerbett zum Zeitpunkt der einsetzenden Mangan(II)-Dosierung am Versuchstag 15 bis zum Ende der Versuche (Versuchstag 60) mikrobiell eingearbeitet. Im Zuge der stufenweisen Filtergeschwindigkeitserhöhung konnten Filtergeschwindigkeiten bis $v_{max} = 28,3 \text{ m/h}$ realisiert werden ohne die Entmanganungsleistung des Filters zu beeinträchtigen (vgl. 7.3.2). Die Füllstandregelung im Vorlagebehälter wurde abschließend zwischen 20 bis 90 % Füllhöhe betrieben, mit Nachfüllzyklen im Intervall von 4 h. Weil ein geringeres Teilvolumen bei gleichzeitig maximalem Ausfluss im Vorlagebehälter verblieb, wurde das Vorlagewasser weniger intensiv entsäuert, sodass im Vergleich zum Filterbetrieb mit Rohwasser allein geringere pH-Wert-Schwankungen bei insgesamt niedrigerem pH-Niveau im Bereich von $pH = 7,54-7,85$ auftraten. Um Mangan im Filter zu oxidieren ist auch hier eine deutliche Verschiebung der Redoxpotential-Bedingungen erforderlich. Diese notwendige Verschiebung fällt im Vergleich zum alleinigen Betrieb mit Rohwasser mit $\Delta E_h = 157-192 \text{ mV}$ zu $\Delta E_h = 87-159 \text{ mV}$ deutlich höher aus. Nach Bohm (1992, S. 63) lassen sich sehr niedrige Mangan(II)-Restkonzentrationen im chemikalienlosen, mikrobiologisch eingearbeiteten Tiefenfilter wirtschaftlich sinnvoll bis zu einem pH-Wert von $pH = 6,6$ und einem Redoxpotential von minimal $E_h = 400 \text{ mV}$ erzielen. Bohm (1992, S. 57ff), der mehrere Stabilitätsfeld-Diagramme auf Grundlage verschiedener Praxiswässer berechnete, ermittelte bei oben genannten Bedingungen eine minimal notwendige Anhebung des Redoxpotential-Niveaus von $\Delta E_h = 290 \text{ mV}$ gegenüber den Zulaufbedingungen, um den theoretischen Arbeitsbereich in den praktischen Arbeitsbereich der Entmanganungsfiltration und damit in das Stabilitätsfeld oxidiertes Manganspezies zu verschieben. Als minimalen pH-Wert der Mangan(II)-

Filtration geben Burger et al. (2008), Hoyland et al. (2014) und Lamm (1974) sogar minimale pH-Werte der Mangan(II)-Filtration von $pH = 6,5$, $pH = 6,3$ bzw. $pH = 6,2$ an. Auch wenn vorgenannte Autoren keine dezidierte Betrachtung notwendiger Redoxpotential-Verschiebungen vornahmen, ist aufgrund der vergleichbaren Anordnung der Stabilitätsfelder der oxidierten Manganverbindungen ($MnOOH$, MnO_2) im Stabilitätsfeld-Diagramm von notwendigen Redoxpotential-Verschiebungen in gleicher Größenordnung auszugehen. Mangancarbonat-Ausfällungen sind in diesem Arbeitsbereich unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen aber auch aufgrund einer Überschreitung des pH-Werts der Mangan(II)-Sättigungskonzentration von $pH_{M,dos} = 7,69-7,70$ grundsätzlich zu erwarten. Allerdings ist nach Graveland und Heertjes (1975) aufgrund der kontinuierlichen Fließbedingungen während Filtration und Rückspülung nicht von einer Ausformung dieser Fällungsprodukte im Filterbett auszugehen, sodass auch hier die Abscheidung des Mangans im Filter auf oxidative, jedoch mikrobiell gestützte Prozesse zurückgeführt werden kann.

Zusammenfassend betrachtet lassen sich die erwarteten Prozessbedingungen qualitativ im Hinblick auf die erwarteten Ausfällungen im Filter über die Modellierung von Stabilitätsfeld-Diagrammen und die Ermittlung der pH-Werte der Calcium- und Mangan(II)-Carbonatausfällungen beschreiben. Die notwendigen Verschiebungen des Redoxpotential-Niveaus zu Oxidation von Mangan können im Stabilitätsfeld-Diagramm quantitativ-tendenziell abgeschätzt werden.

8.3.2 Anlagenbetrieb

Bei einer Betrachtung der Mangan(II)-Konzentrationen in Zu- und Ablauf der Versuchsanlage sticht die anfänglich erhöhte Mangan(II)-Zulaufkonzentration gegenüber der vergleichsweise niedrigen Mangan(II)-Ablaufkonzentration ins Auge. Mangan(II)-Ionen wurden im Zuge der Mangansulfat-Dosierung im abschließenden Schritt der Aktivierungsmaßnahme, im Rahmen derer das Filterbett bis zum Durchbruch von $c(Mn^{2+}) = 0,05 \text{ mg/l}$ betrieben wurde, in das Filterbett eingetragen. Der Verlauf der Mangan(II)-Ablaufkonzentration zu Versuchsbeginn lässt auf eine Desorption dieser Mangan(II)-Ionen von der Oberfläche der Kugelkollektoren und eine anschließende Elution aus dem Filterbett schließen. Die Mangan(II)-Konzentration fällt jedoch kontinuierlich ab, bis nach einer Versuchszeit von $t = 240 \text{ h} = 10 \text{ d}$ bzw. nach einem Durchsatz von $V = 680 \text{ BV}$ stabile Mangan(II)-Konzentrationen im Filtrat unter dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung ($c(Mn^{2+}) = 0,05 \text{ mg/l}$) gemessen werden. Aufgrund vergleichsweise hoher Mangan(II)-Entfernungsraten aus dem Zulauf, die auch im Anschluss der zusätzlichen Mangan(II)-Zulaufdosierung nach 15 Tagen stets mindestens 50 % betragen, wird damit eine mikrobiologische Einarbeitungszeit des Filterbetts von $t_{mE} = 240 \text{ h} = 10 \text{ d}$ angenommen.

Die Einarbeitungszeit in der chemikalienlosen Entmanganungspraxis ist abhängig von den Wasser- und Prozessparametern, wie der Rückspülintensität (Bruins et al. 2015b), v.a. aber von der Art des verwendeten Filtermaterials (Tekerlekopoulou et al. 2013). Während katalytisch inaktive Filtermaterialien mehrere Wochen bis Monate der Einarbeitung bedürfen, entfernen Manganerz-Granulate sowie MnO_x -beschichtete Filtermaterialien Mangan bereits unmittelbar nach Inbetriebnahme des Filters. So beobachteten Bruins et al. (2015b) sowie Breda et al. (2017) für unbehandelte Quarzsand-Filtereinde eine mikrobiologische Einarbeitungszeit von 48 Tagen respektive 55 Tagen. Auch die Beobachtungen von Buamah (2009) mit Einarbeitungsdauern von 51–79 Tagen liegen in der gleichen Größenordnung vorgenannter Autoren. Abhängig von den Randbedingungen können aber auch vergleichsweise kurze Einarbeitungszeiten von unter einem Monat oder sehr lange Zeiträume von mehreren Monaten beobachtet werden. So beobachteten Bruins et al. (2015a) mit 25 Tagen kurze Einarbeitungszeiten, wohingegen Cai et al. (2016) eine stabile Manganentfernung im Rahmen einer einstufigen chemikalienlosen Grundwasserfiltration zur Entfernung von Eisen, Ammonium und Mangan erst nach 240 Tagen Anlagenbetrieb realisieren konnten. Gute Erfolge mit sofortigem Einsetzen der Entmanganung

konnten Bruins et al. (2015b) und Jeż-Walkowiak et al. (2017) im Hinblick auf natürlich eingearbeitete Filtermaterialien nachweisen. So setzten Jeż-Walkowiak et al. (2017) 10 Jahre alten eingearbeiteten mit natürlichen Manganoxiden beschichteten Quarzsand eines Mangan(II)-Filters in einer Laborsäule ein und konnten unmittelbar nach Filtrationsbeginn Mangan über einen Zeitraum von 16 Tagen vollständig aus einem Zulaufwasser (mit $c(\text{Mn}^{2+})_0 = 0,2-1,2 \text{ mg/l}$; $\text{pH} = 7,0-7,4$) entfernen. Bruins et al. (2015b) waren in der Lage die Einarbeitungsperiode eines Anthrazit/Sand-Filters durch die Aufbringung eines eingearbeiteten natürlich MnO_x -beschichteten Anthrazit-Sandes in einer Schichtdicke von 0,1–0,3 m vollständig zu umgehen und damit eine Entmanganung unmittelbar nach Inbetriebnahme nachzuweisen. Im Rahmen ihrer Untersuchungen stellten Bruins et al. (2015b) ebenfalls heraus, dass ausschließlich frisch eingearbeitetes Filtermaterial die Entmanganung mit sofortiger Wirkung einleitete, wohingegen eingearbeiteter Quarzsand, der über einen längeren Zeitraum trocknete, keinerlei Funktion zeigte; die ausbleibende Entmanganungsleistung führen die Autoren hierbei auf das Absterben ursprünglich ansässiger Mikrobiologie zurück. Auch mithilfe mangandioxidhaltiger oder mangandioxidbeschichteter Materialien kann ein Mangan(II)-Filter unmittelbar in den gewünschten Betriebszustand einer sofortigen Entmanganung überführt werden (Piispanen und Sallanko 2010; Bruins et al. 2015b; Jia et al. 2015; Breda et al. 2015; Jeż-Walkowiak et al. 2017).

Mit einer Einarbeitungsdauer von 10 Tagen zeigen die aktivierten MnO_x -78-Kugelkollektoren eine im Vergleich zu katalytisch inaktiven Filtermaterialien kurze Einarbeitungsdauer. Im Gegensatz zu katalytisch aktiven Materialien stellt sich allerdings auch keine unmittelbare Funktion der Kugelkollektoren nach Inbetriebnahme der Mangan(II)-Filtration ein. Nicht eingearbeitete Mangan(II)-Filter, die bei neutralem pH-Wert unter Verwendung mangandioxidhaltiger Filtermaterialien betrieben werden, sind in der Lage Mangan(II) nur solange zu adsorbieren bis alle freien adsorptiven Stellen an der Filtermaterialoberfläche besetzt sind (Hargette und Knocke 2001). Durch den Einsatz dieser adsorptiven mangandioxidhaltigen Filtermaterialien kann somit anfänglich eine hinreichende Entmanganungsleistung im Filter gewährleistet und damit die Funktion des Filters zum Zeitpunkt seiner mikrobiologischen Einarbeitung überbrückt werden. Da die Adsorptionskapazität der Kugelkollektoren im Zuge der abschließenden Mangansulfat-Behandlung vollständig erschöpft wurde, war das aktivierte Kugelkollektorbett jedoch nicht in der Lage den Zeitraum bis zur mikrobiologischen Einarbeitung zu überbrücken. Dennoch fällt der Zeitraum zur Einarbeitung mit 10 Tagen im Vergleich zu katalytisch inaktiven Materialien vergleichsweise kurz aus. Als mögliche Ursache einer beschleunigten Einarbeitung kommt die verstärkte Anwesenheit von Mangan(II) an der Materialoberfläche in Betracht. Auch wenn die Existenz von Mikroorganismen, welche Mangan(II) unmittelbar als Energiequelle für ihr chemolithotrophes Wachstum nutzen, noch nicht abschließend bewiesen werden konnte, so gilt sie dennoch als wahrscheinlich (Nealson 2006); damit kann eine beschleunigte Ansiedlung derartiger Mikroorganismen aufgrund erhöhter Mangan(II)-Konzentrationen im Filter angenommen werden. Als weitere mögliche Ursache einer beschleunigten Ansiedlung kommen calciumcarbonathaltige Oberflächenstrukturen infrage, die sich im Zuge des anfänglichen Filterbetriebs aufgrund der vergleichsweise starken Teil-Entsäuerung des Zulaufwassers ausbildeten. Abbildung 32 stellt repräsentative raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen der Kugelkollektorfläche einer aus der Bettmitte entnommenen Materialprobe vor Versuchsbeginn und nach erfolgreicher Einarbeitung nach 12 Versuchstagen gegenüber. Es wird vermutet, dass diese ausgeprägten Oberflächenstrukturen, die sich besonders deutlich in 3000-facher Vergrößerung offenbaren, einerseits manganoxidierenden Mikroorganismen ideale Aufwuchsbedingungen bieten und andererseits eine vergrößerte Austauschfläche zur Abscheidung von Manganoxiden zur Verfügung stellen. Eine größere Oberflächenrauheit und eine damit einhergehende Tendenz zur vermehrten Mangan-Abscheidung konnten Aziz und Smith (1992, 1996) im Zuge eines Vergleiches kalkhaltiger und konventioneller Filtermaterialien nachweisen. In Batch- und Kleinfilterversuchen beobachteten die Autoren vergleichbar stärkere Manganausfällungen auf der

Oberfläche der strukturierten kalkhaltigen Materialien und begründen dies mit der größeren Austauschfläche zur Manganabscheidung. Eine Aufklärung, inwieweit die Gegenwart von Mangan(II)-Ionen sowie die Oberflächenbeschaffenheit der eingearbeiteten MnO_x -78-Kugelkollektoren zur beschleunigten Einarbeitung beitrug, kann jedoch nicht abschließend präsentiert werden und bedarf weitergehender Untersuchungen.

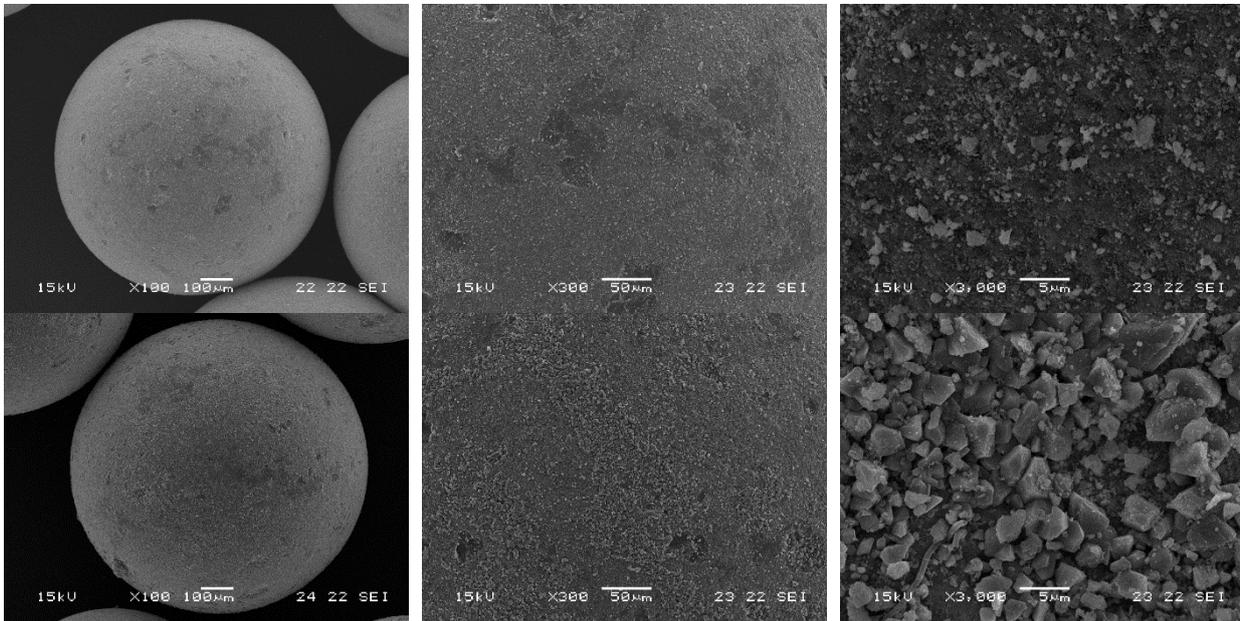


Abbildung 32: MnO_x -78-Kugelkollektoren – aktiviert vor Versuchsbeginn (oben) und unmittelbar im Anschluss der Einarbeitung am 12. Versuchstag bei $V = 820 \text{ BV}$ (unten) in jeweils 100-facher (a, links), 300-facher (b, Mitte) und 3.000-facher Vergrößerung (c, rechts)

Bei einer Betrachtung der Mangan(II)-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Versuchsanlage in Abbildung 19 fallen neben den eingangs erhöhten Mangan(II)-Messwerten auch die Mangan(II)-Ablaufpeaks im weiteren Versuchsverlauf ins Auge. Der erste Konzentrationspeak stellte sich infolge der Mangan(II)-Beaufschlagung im Zulauf und ein weiterer aufgrund eines zwei Tage später folgenden ca. 16 h andauernden Defektes des Belüftungs-Kompressors ein. Erhöhte Mangankonzentrationen von bis zu $c(\text{Mn}^{2+}) = 0,20 \text{ mg/l}$ wurden sowohl direkt nach Zuschalten der Mangan(II)-Dosierung als auch unmittelbar nach dem folgenden Kompressor-Defekt beobachtet. Hier ist davon auszugehen, dass sich die manganoxidierende Mikroflora im Filterbett zeitlich verzögert an die erhöhten Mangan(II)-Zulaufkonzentrationen anpasste und anschließend aufgrund erniedrigter Sauerstoffkonzentrationen gestört wurde. Langfristige Störungen der Mikroflora können aufgrund von Redoxpotential-Schwankungen um das Niveau von $E_h = 500 \text{ mV}$ sowie infolge instabiler Sauerstoffkonzentrationen um den Bereich von $c(\text{O}_2) = 4\text{--}5 \text{ mg O}_2/\text{l}$ auftreten (vgl. 5.5.2). Zwar waren pH-Wert und Temperatur in diesem Zeitraum Schwankungen unterworfen, das Redoxpotential erwies sich hingegen als weitgehend stabil. Sauerstoff konnte aufgrund eines Sonden-Defekts nicht gemessen werden. Nach Stabilisierung der Prozessbedingungen ca. 100 h nach Beginn der Zulaufdosierung konnten wieder kontinuierlich Mangan(II)-Konzentrationen von $c(\text{Mn}^{2+}) \leq 0,05 \text{ mg/l}$ im Filtrat gemessen werden.

Weitere Erhöhungen der Mangan(II)-Ablaufkonzentration lassen sich unmittelbar im Anschluss an *Rückspülung III* und *IV* beobachten. Rückspülbedingte Störungen der Entmanganungsleistung sind jedoch nur kurzfristiger Natur, da Messungen nach ca. 3,5 h bzw. 4 h wieder Mangan(II)-Konzentrationen kleiner $0,05 \text{ mg/l}$ dokumentieren.

Länger andauernde Störungen der Entmanganung ergeben sich infolge der stufenweisen Filtergeschwindigkeitserhöhungen von 5,7 auf 11,3 m/h (Nr. B) und von 22,6 auf 28,3 m/h (Nr. E). Störungen der Entmanganungsleistung bei Filtergeschwindigkeitserhöhungen von 11,3 auf 17,0 m/h (Nr. C) und von 17,0 auf 22,6 m/h (Nr. D) traten hingegen nicht auf. So stellten sich stabile Prozessbedingungen im Hinblick auf die Manganeliminierung nach Geschwindigkeitserhöhung Nr. B ca. 3 Tage später und nach Geschwindigkeitserhöhung Nr. E ca. 18 h im Anschluss der jeweiligen Maßnahme ein. Im Gegensatz zu den Stufenerhöhungen Nr. C und E fällt auf, dass diese im geringen zeitlichen Abstand zu der letzten Rückspülung vorgenommen wurden. So liegen jeweils Rückspülung und Stufenerhöhung Nr. B und E nur 24 h bzw. 26 h auseinander. Stufenerhöhung Nr. C und D wurden nach Stufenerhöhung Nr. B und vor Rückspülung IV durchgeführt, sodass die letzte Rückspülung jeweils mehrere Tage zurücklag. Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass die wirksamen Entmanganungsmechanismen im Filterbett infolge der Rückspülung offenbar empfindlich gestört werden und eine Adaptionsdauer an sich erhöhte Fließgeschwindigkeiten von etwa einem Tag vonnöten ist. Die Entmanganung verläuft mikrobiologisch gestützt und gemäß Abbildung 22 schwerpunktmäßig im oberen Bettviertel. Infolge der Rückspülung wird das Filterbett intermittierend bewegt und durchmischt, sodass unmittelbar im Anschluss einer Rückspülung eine geringere Besiedlungsdichte des Filters im oberen Bettviertel geschlussfolgert werden kann. Es wird vermutet, dass diese geringere Besiedlungsdichte zwar in der Lage ist die ursprüngliche Entmanganungsleistung vor der Rückspülung wieder aufzunehmen, jedoch nicht die erhöhten Geschwindigkeiten und damit verbundene geringere Kontaktzeiten im Filterbett tolerieren kann. Stabile mikrobiologische Konsortien, die zum Zeitpunkt von Stufenerhöhung Nr. C und D vertreten sind, besitzen, den Untersuchungsergebnissen nach zu urteilen, hingegen die Fähigkeit einer erhöhten Fließdynamik im Kugelkollektorbett zu widerstehen.

Bei einer Betrachtung der Mangan(II)-Konzentration über das Bettprofil fällt auf, dass Mangan bereits in einer Betttiefe von $l = 0,75 \text{ m}$ nahezu vollständig abgeschieden wurde (Abbildung 22). Insgesamt stellt sich ein exponentieller Verlauf der Mangan(II)-Konzentration über das Bettprofil ein, mit einer durchschnittlichen Eliminierungsrate von knapp 80 % im ersten Bettviertel und 98 % in der ersten Betthälfte. Während im Rahmen einer Mangan(IV)-Filtration infolge einer Zulauf-Dosierung von Oxidationsmitteln ähnliche Eliminationsraten von über 90 % in den ersten 40 cm des Filterbetts beobachtet werden (Hamilton et al. 2013), vollzieht sich die Abnahme im eingearbeiteten Mangan(II)-Quarzsand-Filter deutlich langsamer und ist erst in Betttiefen von größer 1 m abgeschlossen. So wies Bohm (1992, S. 88) eine abgeschlossene Entmanganung im eingearbeiteten Quarzsand-Filter in Filterbettiefen von 1,1 m nach. Lamm (1974, S. 77) betrachtete ausschließlich Betttiefen von bis zu 1 m und maß hier noch 0,3 mg/l Mangan ausgehend von Zulaufkonzentration von $c(\text{Mn}^{2+})_0 = 2 \text{ mg/l}$. Weitere Untersuchungen, wie z.B. von Han et al. (2013) und Bruins et al. (2014b), beschränken sich auf kombinierte Tiefenfilter, in denen Mangan(II) in noch tieferen Bettschichten nachgewiesen wurde; diese Ergebnisse begründen sich durch die gestufte Entfernung konkurrierender Eisen- und/oder Ammoniumionen im Filter und sind daher nicht repräsentativ für reine Mangan(II)-Filter. Die eigenen Beobachtungen decken sich in Bezug auf den exponentiellen Verlauf der Entmanganung im Filterbett mit den Untersuchungen von Lamm (1974) und Bohm (1992). Die Abnahme in der Mangan(II)-Konzentration im Bett erfolgt im Vergleich zu den vorgenannten Autoren hingegen deutlich rapider. Die Ursachen dieser beschleunigten Entmanganung im Filter werden im folgenden Abschnitt gemeinsam mit den Ergebnissen der Filtergeschwindigkeit erörtert und diskutiert.

Die Filtergeschwindigkeit wurde im Versuchsverlauf in insgesamt fünf Stufen von ursprünglich 2,8 m/h auf 28,3 m/h gesteigert. Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung für Mangan von $c(\text{Mn}^{2+})_0 = 0,05 \text{ mg/l}$ im Filtrat des Pilotfilters wurden bei den untersuchten Filtergeschwindigkeiten spätestens nach Stabilisierung der Prozessbedingungen kontinuierlich eingehalten. Zur Beurteilung der Entmanganungs-Effizienz wird die Filtergeschwindigkeit ermittelt, mit der eine chemikalienlose

mikrobiologisch gestützte Entmanganungsfiltration in der konventionellen Aufbereitungspraxis ausgelegt werden könnte. Die Berechnungen werden jeweils auf Grundlage der Randbedingungen der letzten Versuchsphase gemäß 7.3.2, Tabelle 22 nachfolgend unter Verwendung der Bemessungsgleichungen 10.9 nach Lamm (1974) und 10.7 nach Bohm (1992) vorgenommen. Die Bemessungsgleichungen der genannten Autoren einschließlich anwendungsbezogener Randbedingungen werden in Anhang E ausführlich dargestellt.

Tabelle 25 stellt die experimentell ermittelte Filtergeschwindigkeit sowie die berechneten Filtergeschwindigkeiten nach Bohm (1992) und nach Lamm (1974) vergleichend dar.

Tabelle 25: 60-Tage-Praxisversuch – Tatsächlich gemessene maximale Filtergeschwindigkeit und berechnete Filtergeschwindigkeiten nach Bohm (1992) und Lamm (1974)

Bezeichnung	Variable	Filtergeschwindigkeit [m/h]
Max. Filtergeschwindigkeit 60-Tage-Praxisversuch	v_{max}	28,3
Bemessung Filtergeschwindigkeit nach Bohm (1992)	v	3,0
Bemessung Filtergeschwindigkeit nach Lamm (1974)	v	7,5

In der Gegenüberstellung der Filtergeschwindigkeiten in obiger Tabelle fällt auf, dass gemäß der Gleichungen 10.7 und 10.9 Bemessungs-Filtergeschwindigkeiten berechnet werden, die mit $v = 3,0 \text{ m/h}$ bzw. $v = 7,5 \text{ m/h}$ deutlich geringer ausfallen als die tatsächlich gemessene maximale Geschwindigkeit im Filter von $v_{max} = 28,3 \text{ m/h}$. Auch wenn in der chemikalienlosen Entmanganungspraxis vereinzelt Filtergeschwindigkeiten von über 20 m/h anzutreffen sind (Mouchet 1992), so bewegen sich die berechneten Geschwindigkeiten im Bereich praxisnaher Filtergeschwindigkeiten der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration. So werteten Bruins et al. (2014b) die Prozessbedingungen von über 100 Mangan(II)-Filtern aus und maßen Filtergeschwindigkeiten von ca. $1\text{--}18,5 \text{ m/h}$, wobei die meisten Anlagen im Bereich von jeweils $2\text{--}3 \text{ m/h}$ sowie $5\text{--}7 \text{ m/h}$ betrieben wurden. Die Autoren beobachteten im Rahmen ihrer Studie eine vollständige Manganentfernung ausschließlich bei Filtergeschwindigkeiten von $< 10,5 \text{ m/h}$. Bei höheren Filtergeschwindigkeiten stellte sich hingegen stets nur eine Teil-Entmanganung des Rohwassers ein. Werden der maximal gemessenen Filtergeschwindigkeit im Kugelkollektorbett ungünstigere Ausgangsbedingungen zugrunde gelegt, die in Anlehnung an Lamm (1974) und Bohm (1992) z.B. über einen Sicherheitsbeiwert von $S = 0,7$ berücksichtigt werden können, so ergibt sich, trotz sehr geringer Betthöhen von $l = 1 \text{ m}$, dennoch eine Filtergeschwindigkeit, die mit $v = 19,8 \text{ m/h}$ noch in etwa doppelt so hoch ausfällt wie effiziente Filtergeschwindigkeiten der konventionellen chemikalienlosen Entmanganungspraxis.

Zusammenfassend fällt auf, dass sowohl die Filtergeschwindigkeiten als auch die sehr schnelle Entfernung von Mangan in geringer Betttiefe über das Kugelkollektorbett untypisch für konventionelle Filter der chemikalienlosen Entmanganungspraxis sind. Verschiedene Erklärungsansätze können zur Beschreibung dieser hohen Entmanganungseffizienz des neuartigen Tiefenfiltrations-Verfahrens herangezogen werden. Ein maßgeblicher Grund für die hervorragende Entmanganungsleistung liegt mit großer Wahrscheinlichkeit in sehr günstigen Bedingungen zum diffusiven Stoffaustausch von Mangan(II)- gegen Wasserstoffionen am stationären Flüssigkeitsfilm der Kollektoroberfläche begründet. Eigene Untersuchungen zur Bestimmung der Schüttungsporosität feucht ergaben geringe Haftwasseranteile der frischen $\text{MnO}_x\text{-78}$ -Kugelkollektorschüttung von $n_{feucht} = 0,19$. Bohm (1992, S. A44) gibt für frische Quarzsande ($d_w = 0,97\text{--}1,5 \text{ mm}$) feuchte Schüttungsporositäten von $n_{feucht} = 0,2\text{--}0,3$ an, für

Filtersand mit Mangandioxidbelag ($d_w = 1,45 \text{ mm}$) Werte von $n_{\text{feucht}} = 0,27$. Die feuchte Schüttungsporosität der eingearbeiteten Kugelkollektoren wurde nicht explizit bestimmt, aufgrund der weitgehend erhaltenen Formeigenschaften (vgl. 7.3.3) ist jedoch von vergleichbaren Haftwasseranteilen der eingearbeiteten Kugelkollektoren im Vergleich zu neuwertigen Kugelkollektoren auszugehen. Geringere Schüttungsporositäten stehen synonym für geringe Haftwasseranteile, geringe Haftwasseranteile resultieren in einer erhöhten Systemdurchlässigkeit bzw. Permeabilität des Filterbetts. Diese Zusammenhänge werden durch vergleichende Untersuchungen von Glaskugeln und granularer Quarzmaterialien der Autoren Treskatis et al. (2010), Treskatis und Klaus (2011) sowie Nillert et al. (2015) bestätigt. Der definierte Porenraum einer Kugelschüttung sorgt aber nicht nur für eine insgesamt hohe, sondern auch für eine sehr gleichmäßige Durchströmung des Filterbetts. Diese gleichmäßige Durchströmung äußert sich u.a. in Form vergleichsweise geringer Differenzdruckverluste über die Filtersäule sowie durch eine gleichmäßige Fluidisierung des Filterbetts im Zuge der Rückspülung (vgl. 7.1.3). Kanalbildung und eine damit einhergehende Ausbildung von Totzonen, d.h. nicht durchströmter Bereiche im Filterbett, wie sie bei zunehmendem Frachteintrag im Tiefenfilter beobachtet wird, sind aufgrund der hohen und gleichmäßigen Permeabilität weit weniger wahrscheinlich. Somit ist ein kontinuierlicher, gleichmäßiger und intensiver Kontakt des aufzubereitenden Wassers und damit auch des Zielstoffs Mangan mit der gesamten Kollektoroberfläche gegeben. Diese gleichmäßigen Verhältnisse legen ideale Bedingungen für den diffusiven Stoffaustausch von Mangan(II)- gegen Wasserstoffionen an die Materialoberfläche und damit auch in Richtung der mikrobiologisch besiedelten Oberflächenstrukturen nahe. Ferner ist aufgrund der geringeren Haftwasseranteile im Vergleich der Kugelkollektoren zum Quarzsand ein durchschnittlich dünnerer stationärer Flüssigkeitsfilm auf der Kollektoroberfläche anzunehmen, der diesen diffusiven Stoffaustausch und damit die Entmanganung insgesamt beschleunigt.

Ein weiterer, jedoch weniger gewichtiger Grund einer hohen Entmanganungsleistung des Kugelkollektor-Filters wird mit dem grundsätzlichen Betaufbau in Kombination mit den definierten Sinkeigenschaften der Glaskugeln in Verbindung gebracht. So vollzieht sich die Entmanganung schwerpunktmäßig in den oberen 25 cm des Filterbetts, in dem auch die manganoxidierende Mikroflora ansässig ist. Kugelförmige Filtermaterialien besitzen sehr definierte Sinkeigenschaften, über die Ives (1990) erfolgreich die Sphärizität von Einzelkörnern und Korngemengen ableitete. Wird ein mikrobiologisch eingearbeiteter Tiefenfilter rückgespült, so werden sich die mikrobiologisch besiedelten Kugelkollektoren im Anschluss der Rückspülung wieder in denselben Bettschichten ablagern und nach erneuter Inbetriebnahme eine effiziente Entmanganung gewährleisten.

In der Gesamtbetrachtung erfüllt das Tiefenfiltrationsverfahren zur Entmanganung von Trinkwasser die Anforderungen des Anlagenbetriebs. Eine vergleichsweise schnelle Einarbeitung bei niedriger Filtergeschwindigkeit von $v = 2,8 \text{ m/h}$ ermöglicht die Überführung in einen stabilen Anlagenbetrieb nach 10 Tagen. Unter Einhaltung ausreichender Zeiträume zwischen Rückspülung und Stufenerhöhung der Filtergeschwindigkeit konnte ein störungsfreier Betrieb über den Versuchszeitraum realisiert werden. Die Manganabscheidung erwies sich bei vergleichsweise geringer Filterbetthöhe von $l = 1 \text{ m}$ als sehr effizient und stabil auch bei sehr hohen Filtergeschwindigkeiten von $v_{\text{max}} = 28,3 \text{ m/h}$.

8.3.3 Filterspülung

Die Filterspülung ist das Reinigungsverfahren zur Wiederherstellung der vollen Wirksamkeit im Filterbetrieb (DVGW 2015c). Die Spülung eines chemikalienlosen Entmanganungsfilters zielt insbesondere auf eine Verhinderung der Verbackung des Filtermaterials und eine Ablösung der Anlagerungen bei gleichzeitigem Erhalt der Oberfläche ab (DVGW 2015e). Irreversible Ablagerungen können ein kumulatives Filterkornwachstum und damit eine Veränderung der wirksamen Korngröße sowie Verbackungen des Filtermaterials, der Stüttschicht und/oder der Filterdüsen mit Störung des laufenden Filterbetriebs zur Folge haben (DVGW 2015c). Um das Filterbett abzureinigen und einem Filterkornwachstum entgegenzuwirken wurden in Anlehnung an Bohm (1992, S. 123) Rückspülungen des Filterbetts im Intervall von 12 Tagen durchgeführt. Um einem Verbacken der Kugelkollektoren vorzubeugen, wurde darüber hinaus das Filterbett über Lufteintrag in regelmäßigen Abständen von 4 Tagen gelockert. Zur Ermittlung idealer Rückspülbedingungen wurden verschiedene Rückspülmodi erprobt. Eine umfassende Bewertung der Rückspülung wurde im Rahmen einer zeitlichen Betrachtung des Massenausstrags im Zuge von *Rückspülung V* vorgenommen. Bewertet wurde die Rückspülung im Hinblick auf den eigentlichen Filtrationsbetrieb, die Filtermaterialeigenschaften und den rückspülbedingten Massenausstrag von *Rückspülung V*.

Hinsichtlich des Filtrationsbetriebes stellen sich unabhängig von den Rückspülmodalitäten spätestens 4 h nach Wiederinbetriebnahme im Anschluss der Rückspülung stabile Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen unter dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung ein (vgl. 8.3.2). Somit können die Forderungen zur Wiederherstellung der vollen Wirksamkeit des Filterbetriebes nach DVGW (2015c) zeitnah nach der Rückspülung erfüllt werden. Eine vergleichende Betrachtung des Differenzdrucks über die Filtersäule vor und nach der Rückspülung kommt zu dem Ergebnis, dass insbesondere im Zuge der *Rückspülung IV* eine deutliche Absenkung des Differenzdrucks erzielt werden konnte. Ein direkter Vergleich des Differenzdrucks nach der Rückspülung mit dem Druckverlust unmittelbar nach der vorangegangenen *Rückspülung III* kann aufgrund einer dreimaligen Filtergeschwindigkeitserhöhung und damit verbundener Differenzdruckanstiege hingegen nicht vorgenommen werden. Die Belüftungsmaßnahmen sind in der Lage das Kugelkollektorbett wirksam aufzubrechen und den Differenzdruck zu vermindern. In direktem Vergleich zu den Rückspülungen fällt die Wirkung hingegen gering aus.

In Bezug auf die Filtermaterialeigenschaften sind verschiedene Charakteristika hervorzuheben. So wurde ein aufgelockertes Filterbett bis zum Ende des 60-Tage-Praxisversuchs beobachtet. Ferner bewahrten die Kollektoren ihre charakteristischen Formeigenschaften über den gesamten Versuchszeitraum; Erhebungen oder Ausbuchtungen, die auf mögliche Verbackungen der Kollektoren untereinander schließen lassen, wurden nicht beobachtet. Der Erhalt der Kugelform gewährleistet eine stabile Prozessführung im Hinblick auf Filtration und Rückspülung. Vorteile, die sich aufgrund der Formeigenschaften in Bezug auf einen hydraulisch günstigen Filterbetrieb und eine ressourcensparende Rückspülung ergeben, bleiben erhalten. Bei einer Betrachtung der Schichtdicken und -massen fällt auf, dass eine deutliche Zunahme dieser beiden Größen insbesondere bis zum Zeitpunkt von *Rückspülung III* zu beobachten ist. Es ist davon auszugehen, dass das verzögerte Größen- und Massenwachstum nach *Rückspülung III* auf reduzierte Calciumcarbonat-Ausfällungen zurückzuführen ist. In diesem Zusammenhang sind vergleichsweise niedrigere pH-Werte von Bedeutung, die sich infolge des erhöhten Wasservolumenstroms aus den Vorlagebehältern und den damit verbundenen geringeren Aufenthaltszeiten zur Teil-Entsäuerung des Zulaufwassers im Vorlagebehälter ergeben. Aufgrund der geringeren Differenz zum pH-Wert der Calciumcarbonat-Sättigungskonzentration fällt weniger Calciumcarbonat aus, ein vermindertes Wachstum der äußeren Schicht ist die Folge. Die Effizienz der Filterspülung kann anhand der Diagramme, die die Schichtdicken und -massen im zeitlichen Verlauf darstellen, nur in ihrer Tendenz beurteilt werden. So fallen diese Messgrößen der

Kugelkollektoren nach der Rückspülung im Vergleich zum Zeitpunkt vor der Rückspülung zwar tendenziell, jedoch nicht signifikant geringer aus; ursächlich in diesem Zusammenhang ist ein systemischer Fehler, der sich infolge der starken Durchmischung des Filterbetts im Zuge der Rückspülung ergibt. Gleiches gilt für die durchschnittlichen Schichtdicken und -massen über das Bettprofil; auch hier kann aufgrund desselben Fehlers keine Aussage bezüglich der Rückspüeffizienz gegeben werden. Ausschließlich im direkten Vergleich der Proben zwischen Bettoberfläche und 0,75 m Betttiefe lassen sich signifikante Unterschiede bezüglich der Schichtmasse feststellen. Diese Ergebnisse sind Zeichen verstärkter Ablagerungen im oberen Bett und decken sich u.a. mit den Beobachtungen von Kim (2015), der ebenfalls ein größeres Körnerwachstum in oberen Bettschichten eines Entmanganungsfilters beobachtete. Bezogen auf einen Einzelkollektor bilden sich Ablagerungen auf der Kollektoroberfläche weitgehend ebenmäßig und in ähnlicher Schichtdicke aus, was als Hinweis auf eine gleichmäßige Umströmung gewertet wird. Im sauren Aufschluss der Kollektoroberflächen lassen sich vorwiegend Calcium, Mangan, Silizium und Eisen nachweisen. Auf Grundlage der Betrachtungen in 7.3.1 wird auf die Gegenwart von Calciumcarbonat, Mangan- und Eisenoxiden sowie auf Ausfällungen silikatischer Natur geschlossen. Die dominierend kubischen Formen auf der Oberfläche der Kugelkollektoren (vgl. Abbildung 32 rechts unten) entsprechen in ihrer Mineralstruktur den Calciten. Oxidische Verbindungen treten an Filtermaterialoberflächen langjährig eingearbeiteter Entmanganungsfiler nach Sahabi et al. (2009) in Form mehrlagiger Eisen- und Manganoxidschichten auf. Nach Tobiason et al. (2011) dominieren hier teiloxidierte Manganverbindungen geringer Kristallinität. Voegelin et al. (2014) wiesen variierende Manganspezies in Abhängigkeit der Filterbettiefen nach, wobei sie höher oxidierte Verbindungen in oberen Bettschichten beobachteten. Post (1999) verweist auf die bedeutende Rolle von Birnessit in der Wasserchemie, eine teiloxidierte Manganverbindung, der auch Bruins et al. (2014a) eine bedeutende Rolle speziell in der Mangan(II)-Filtration beimessen. Eine abschließende Beurteilung der mineralogischen Spezies über eine differenzierte Analyse der jeweiligen Fällungsprodukte wurde nicht vorgenommen und war nicht Gegenstand dieser Arbeit. Eine detaillierte Aufklärung kann gegebenenfalls im Rahmen weitergehender Untersuchungen verfolgt werden. Die Betrachtung der Calciumoxidbeladung bestätigt die Beobachtung, dass in der letzten Versuchsphase vergleichsweise wenig Calcium – als Calciumcarbonat (vgl. 7.3.1) – ausfällt. So lassen sich im Zeitraum zwischen $V = 9.750\text{--}15.500$ BV keine Massenzuwächse in Bezug auf Calciumoxid feststellen, wohingegen Eisen- und Manganoxide vermehrt auf der Oberfläche abgeschieden werden.

Der rückspülbedingte Massenausrag zeigt einen für einen Mangan(II)-Filter mit Restenteisenaufgaben typischen Verlauf in Bezug auf den Manganaustrag: Mangan löst sich im Zuge der Luft/Wasser-Spülung mit steigender Tendenz, bevor ein Maximum überschritten wird und der Austrag kontinuierlich abfällt (Bohm 1992, S. 126, DVGW 2005e). Im Gegensatz zu den Beobachtungen der vorgenannten Literatur wird das Manganmaximum jedoch bereits nach 5 min und nicht erst am Ende der empfohlenen 5–10-minütigen Spülphase erreicht. Dies kann als Hinweis konstanter homogener Spülbedingungen gewertet werden. In der Betrachtung der Rückspüeffizienz wird das Ziel eines vollständigen Austrags der seit der letzten Rückspülung eingetragenen Mangan- und Eisentracht nicht erreicht. Hier gelingt trotz der 10-minütigen Rückspülung in der zweiten Spülphase unter Collapse-Pulsing-Bedingungen lediglich ein anteiliger Austrag von 55 % des eingetragenen Eisens und 15 % des eingetragenen Mangans. Diese anteilig geringe Entfernung spricht dafür, dass fest an der Oberfläche abgeschiedener Oxide partikuläre Ablagerungen überwiegen. Hargette und Knocke (2001) bestimmten im Mangan(IV)-Filter abhängig vom pH-Wert einen anteiligen Manganaustrag zwischen 10 und 50 %. Damit liegt der beobachtete Manganaustrag im unteren Bereich beobachteter Größenordnungen. Da Collapse-Pulsing-Bedingungen aufgrund eines Kollabierens der Luftblasen im Filterbett maximale Scherkräfte entfalten, beschreibt Amirtharajah (1993) diesen Rückspülmodus als optimal zur Abreinigung eines Filters. Somit ist die weitergehende umfassende, gesamtheitliche Optimierung dieser Rückspülmodalität nach derzeitigem Stand des Wissens nicht möglich. Daher lassen

lediglich Modifikationen dieses Betriebszustandes eine Verbesserung der Bedingungen erwarten. Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Massenausstrag verdeutlichen, dass der Massenausstrag aller Elemente gegen Ende der Luft/Wasser-Spülphase ausläuft. Eine Verlängerung dieser Spülphase würde damit den Massenausstrag nicht erhöhen. Optimierungspotentiale ergeben sich lediglich im Hinblick auf die Feinjustierung des Luft- zu Wasservolumenstrom-Verhältnisses. Darüber hinaus wird eine weitergehende differenzierte Bewertung der Ausfällungen auf der Kollektoroberfläche empfohlen, um von der Festigkeit der Struktur (kristallin oder amorph) auf das Abreinigungsverhalten des Filterbetts schließen zu können.

In der Gesamtbetrachtung der Filterspülung konnte die Wiederherstellung der vollen Wirksamkeit im Filterbetrieb im Anschluss der Rückspülungen unter der Voraussetzung gleichbleibender Bedingungen im Anschluss der Rückspülung realisiert werden. Das Filterbett zeigte keinerlei Verbackungen, die charakteristische Kugelform der Kollektoren blieb infolge eines gleichmäßigen Schichtwachstums erhalten. Das kumulierte Filterkornwachstum fiel bei nur geringer Überschreitung des pH-Werts der Calciumcarbonat-Sättigungskonzentration marginal aus. Lediglich die Rückspülung des Filters in Bezug auf Eisen- und Manganabscheidungen bedarf einer weitergehenden Optimierung. Da nach dem derzeitigen Stand des Wissens keine gesamtheitliche Optimierung der zweiten Spülphase möglich ist, wird auf Grundlage der Untersuchungsergebnisse eine Rückspülung gemäß der Rückspülmodalitäten von *Rückspülung IV* oder *Rückspülung V* mit einer 8-minütigen zweiten Spülphase unter Collapse-Pulsing-Bedingungen und einer abschließenden 2-minütigen Klarspülphase mit Wasser empfohlen.

8.3.4 Mikrobiologie

Grundwassersysteme werden innerhalb der Prokaryoten v.a. durch die Gruppen der Proteobacteria, Actinobacteria, Firmicutes und Bacteroidetes dominiert, wobei sich mikrobiologische Gemeinschaften im Grundwasser generell von denen in Oberflächengewässern und Böden unterscheiden (Griebler und Lueders 2009). Des Weiteren bilden sich im Grundwasserleiter auf den mineralischen Aufwuchsoberflächen Biofilmgemeinschaften aus, die sich deutlich von der im Grundwasser suspendierten Gemeinschaft unterscheiden (Karwautz 2015). Breda et al. (2017) zeigten, dass sich mikrobiologische Gemeinschaften im Tiefenfilter eines Mangan(II)-Filters bei identischem Ausgangswasser in Abhängigkeit des eingesetzten Filtermaterials signifikant veränderten. Somit haben nicht nur die veränderten Milieu-Bedingungen – die sich infolge der forcierten Belüftung des Zulaufwassers im Vorlagebehälter der Mangan(II)-Filtration und einer damit verbundenen Anhebung von Sauerstoffkonzentration, Redoxpotential und pH-Wert ergeben – Einfluss auf die Ausprägung sessiler Mikroorganismengemeinschaften, sondern auch die Filtermaterialoberfläche selbst. Wie die Ergebnisse in 7.3.4 zeigen, nahmen die Anzahl an Bakteriengruppen und ihre Diversität ausgehend vom Ausgangswasser im Kugellektorbett deutlich ab. Einzelne Bakterienspezies siedelten sich sehr selektiv im Filterbett an und dominierten die mikrobiologische Gemeinschaft, insbesondere im oberen Bettviertel bis 0,25 m Betttiefe.

Wie Abbildung 21 verdeutlicht, vollzieht sich auch die Mangan(II)-Oxidation weitgehend im oberen Bettviertel. So waren auch bei extremen Filtergeschwindigkeiten von 28,3 m/h gegen Versuchsende, und damit vor Entnahme der Proben für die mikrobiologischen Untersuchungen in 0,25 m Betttiefe, bereits 80 % des im Rohwasser gelösten Mangan(II) oxidiert. Da die rein physikalisch-chemische Mangan(II)-Oxidation erst bei pH-Werten größer pH 8 einsetzt (vgl. 7.2.1), sind mikrobiologische bzw. mikrobiologisch gestützte Wirkmechanismen für die Manganabscheidung im Filterbett verantwortlich. Auffällig ist, dass die Diversität und v.a. die geringe Evenness der Bakteriengemeinschaften auf dem Filtermaterial im obersten Bettviertel vergleichbar sind (Abbildung 30 und Anhang F, Abbildung

36). Besonders in 0,05 bis 0,25 m Betttiefe unterscheiden sich Artenreichtum, Evenness und Biodiversität nur marginal, gleiche taxonomische Gruppen dominieren. Insbesondere die Dominanz von T-RFs 120 und dessen deutlich abnehmende relative Häufigkeit ab der Bettmitte sind ein deutlicher Hinweis darauf, dass diese OTU einer mikrobiologischen Spezies zugeordnet werden kann, die maßgeblich an der Manganoxidation im Filterbett beteiligt ist. Regelmäßig in Mangan(II)-Filtern anzutreffen sind nach Groth und Czekalla (2004) kapselbildende Manganoxidierer (*Pseudomonas manganoxidans*) und knospende Bakterien (*Pedomicrobium manganicum*). Eine Identifikation der dominanten taxonomischen Gruppen im Kugelkollektorbett wurde nicht vorgenommen und bedürfte weitergehender Untersuchungen, d.h. einer Sequenzierung der isolierten DNA.

8.4 Anlagen- und Verfahrensdesign

Um ein Anlagen- und Verfahrensdesign sinnvoll gestalten zu können, muss die Anlage gemäß gegebener Randbedingungen dimensioniert und konzipiert werden. Die Dimensionierung des eigentlichen Filters berücksichtigt die Filterabmessungen sowie den Filteraufbau einschließlich der Schichthöhen und damit der eingebrachten Materialvolumina/-massen. Die Dimensionierung der Rückspülung setzt eine Kenntnis der benötigten Spülvolumina voraus. Die Dimensionierung der Belüftung orientiert sich an den Erkenntnissen der Wasseraufbereitungspraxis. Die Wahl der Anlagenkomponenten ergibt sich aus den spezifischen Erfordernissen des Aufbereitungsverfahrens, der jeweiligen Wasserchemie und dem erklärten Aufbereitungsziel.

Das Verfahrensdesign orientiert sich unter Anwendung von Erkenntnissen der Wasseraufbereitungspraxis an den Möglichkeiten und Grenzen des gewählten Aufbereitungsverfahrens, insbesondere im Hinblick auf maximale Volumenströme, aber auch unter Berücksichtigung der Wassermatrix und des erklärten Aufbereitungsziels. Daher werden zur hinreichenden Abscheidung der Zielstoffe Filtergeschwindigkeiten und damit verbundene Leerbettkontaktzeiten, Art, Dauer und Intervall der Rückspülung sowie Luftvolumenströme definiert.

Das grundsätzliche Anlagen- und Verfahrensdesign der Kugelkollektor-Filtration wird aus Gründen der Vergleichbarkeit und Bewertung einer herkömmlichen Quarzsand-Filtration gegenübergestellt.

Das Design des Kugelkollektor-Filters unterscheidet sich vom Quarzsand-Filter in Bezug auf die Maßnahmen zur Einarbeitung des Filterbetts sowie hinsichtlich der grundsätzlichen Verfahrensführung. Mit dem Ziel eine Ausfällung von Calcit auf der Kollektoroberfläche zu forcieren und damit die Einarbeitung zu beschleunigen wird der Kugelkollektor-Filter entsprechend der im Rahmen der Untersuchung des Prozessverhaltens gewonnenen Erkenntnisse (7.3.2) über eine pH-Wert-Anhebung auf $pH = 8,2$ bei 10 % des späteren Wasservolumenstroms betrieben. Ziel ist es über die Ausbildung einer strukturierten, carbonathaltigen Oberfläche die Austauschfläche für die Stoffabscheidung zu vergrößern sowie die Aufwuchsbedingungen für manganoxidierende Mikroorganismen zu begünstigen (Aziz und Smith 1992, 1996). Für die Quarzsand-Filtration wird die in der Wasseraufbereitung gängige Praxis einer anfänglichen Dosierung von Oxidationsmitteln gemäß DVGW (2005e) bei unverändertem Durchsatz vorgesehen. Diese Mangan(IV)-Oxidation wird nach hinlänglicher Ausbildung einer Oxidschicht, d.h. nach erfolgreicher Einarbeitung, in eine chemikalienlose Mangan(II)-Oxidation überführt. Nach Einstellung stabiler Prozessbedingungen wird das Anlagen- und Verfahrensdesign beider Aufbereitungssysteme für einen beispielhaften Durchsatz von $Q_W = 60 \text{ m}^3/\text{h}$ ausgelegt. Beide Filter werden mit einer offenen Belüftung im Vorlauf der Filtration konzipiert. Im Falle des Quarzsand-Filters zielt die Belüftung auf die Ausbildung einer stabilen manganoxidierenden Mikroflora im Tiefenfilterbett ab. Beim Kugelkollektor-Filter wird eine deutlich intensivere Belüftung des Zulaufwassers beabsichtigt, mit dem Ziel neben der mikrobiologischen Entmanganung auch die physikalisch-chemischen Entmanganungsmechanismen über eine Erhöhung des pH-Werts zu fördern. Die Filter werden bezogen auf das Versuchswasser des Veitshofbrunnens (6.1.4) unter Annahme einer durchschnittlichen Wassertemperatur von $\vartheta = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgelegt.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die Wahl des Anlagen- und Verfahrensdesigns beider Filtersysteme separat im Hinblick auf Filtration, Rückspülung und Belüftung vorgenommen. Ein Anlagenschema des jeweiligen Verfahrens im Anschluss der vergleichenden Konzeptionierung stellt zusammenfassend das Anlagen- und Verfahrensdesign, den Schichtaufbau der Filter sowie Durchsätze während Filtration und Rückspülung grafisch dar (8.4.4, Abbildung 33, Abbildung 34).

8.4.1 Filtration

Die Dimensionierung des Mangan(II)-Filters über ein Filterbett MnO_x -78-beschichteter Kugelkollektoren 0,85–1,07 mm (d_{10} – d_{90}) wird auf Grundlage der Untersuchungsergebnisse der hydraulischen Kennwerte 7.1.3, des Anlagenbetriebs 7.3.2 und der Filterspülung 7.3.3 vorgenommen. Die vergleichende Dimensionierung der konventionellen Mangan(II)-Filtration über ein Bett aus Filterquarzsand 0,7–1,2 mm (hier d_{10} – d_{90} : 0,86–1,35 mm) basiert auf den Erkenntnissen von de Bruins et al. (2014b), die im Rahmen einer Studie mehr als 100 Entmanganungsfilter bewertend betrachteten. Die Auswahl der Anlagenkomponenten der jeweiligen Filteranlage einschließlich ihrer Bauteile und der Peripherie erfolgt auf Basis einer Kostenschätzung der Firma Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH (Eisenhofer 2017a). Tabelle 26 stellt ausgehend von einem Durchsatz von $Q_W = 60 \text{ m}^3/\text{h}$ und einer Wassertemperatur von $\vartheta = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ die Dimensionierung beider Entmanganungsfilter sowie die Schichthöhen, Volumina und Massen der eingebrachten Filter- und Stützmaterialien vergleichend gegenüber.

Tabelle 26: Filterdesign Quarzsand- und Kugelkollektor-Filter

Parameter	Variable	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
Volumenstrom Wasser	Q_W	60 m ³ /h	60 m ³ /h
Filtergeschwindigkeit max.	v_{max}	10 m/h	28,3 m/h
Leerbettkontaktzeit min.	$EBCT_{min}$	11,5 min	2,1 min
Filtergeschwindigkeit (Design)	v	10 m/h	19,8 m/h ($0,7^* v_{max}$)
Leerbettverweilzeit (Design)	$EBCT$	11,5 min	3,0 min
Innendurchmesser Filtermantel berechnet	$d_{FM,ber}$	2,76 m	1,96 m
Innendurchmesser Filtermantel (Design)	d_{FM}	2,75 m	2,00 m
Höhe Filtermantel	h_{FM}	3,00 m	1,50 m
Betthöhe Filterschicht	h_{FS}	2,00 m	1,00 m
Betthöhe Stützschiicht	h_{SS}	0,15 m	0,15 m
Volumen Filterschicht	V_{FS}	11,88 m ³	3,14 m ³
Volumen Stützschiicht	V_{SS}	0,89 m ³	0,47 m ³
Schüttdichte Filterschicht	ρ_{FS}	1,52 kg/dm ³	1,48 kg/dm ³
Schüttdichte Stützschiicht	ρ_{SS}	1,61 kg/dm ³	1,53 kg/dm ³
Masse Filterschicht	m_{FS}	18.056 kg	4.650 kg
Masse Stützschiicht	m_{SS}	1.425 kg	721 kg

Die Mangan(II)-Filtration wird jeweils als einstufiges Verfahren konzeptioniert. De Bruins et al. (2014b) weisen bei einer Leerbettkontaktzeit von $EBCT > 11,5 \text{ min}$ eine mehr als 80 %ige Mangan(II)-Entfernung in denen von ihnen untersuchten Filteranlagen nach und definieren diese Zeit als minimal notwendige Kontaktzeit des aufzubereitenden Wassers im aktiven Filterbett. Ausgehend von einer Filterschichthöhe von $h_{FS} = 2 \text{ m}$ wird die minimale Leerbettkontaktzeit $EBCT_{min}$ bei einem berechneten Innendurchmesser des Filtermantels von $d_{FM,ber} = 2,71 \text{ m}$ garantiert; infolgedessen wird zur Auslegung ein Design-Innendurchmesser des Quarzsand-Filter-Mantels von $d_{FM} = 2,75 \text{ m}$ zu Grunde gelegt. Die Filterschichthöhe entspricht hierbei einer in der Aufbereitungspraxis zur Anwendung kommenden Filterschichthöhe von 1 bis 3 m (DVGW 2005a). Die Ergebnisse der Untersuchungen zur

Ermittlung der hydraulischen Kennwerte in 7.1.3 ergeben eine hinreichende Spülwassergeschwindigkeit von $v_h = 44 \text{ m/h}$ für Quarzsand 0,86–1,35 mm. Diese Spülwassergeschwindigkeit fluidisiert das Filterbett auf eine relative Ausdehnung von $e = 19 \%$; zur Gewährleistung einer ausreichenden Freibordhöhe wird daher eine Filtermantelhöhe von $h_{FM} = 3 \text{ m}$ angenommen.

Die Ergebnisse der Versuche zum Prozessverhalten der Kugelkollektoren verdeutlichen eine effiziente Entmanganung bei Filtergeschwindigkeiten bis $v_{max} = 28,3 \text{ m/h}$ bzw. minimalen Leebettkontaktzeiten von $EBCT_{min} = 2,1 \text{ min}$. Lamm (1974) und Bohm (1992) weisen in ihren Bemessungsgleichungen zur Berechnung der maximalen Filtergeschwindigkeit einen Sicherheitsbeiwert von $S = 0,7$ aus, der auch in die in Kapitel 7.2.2 entwickelten Bemessungsgleichungen 7.5 und 7.6 Eingang findet. Aufgrund dessen wird für den laufenden Filtrationsbetrieb des Kugelkollektor-Filters eine Filtergeschwindigkeit $v = 0,7 * 28,3 \text{ m/h} = 19,8 \text{ m/h}$ zu Grunde gelegt. Ausgehend von einer nahezu vollständigen Manganeliminierung in einer Betttiefe von $l = 0,5 \text{ m}$ (Abbildung 22), wird im Rahmen der Auslegung eine Filterschichthöhe von $h_{FS} = 1 \text{ m}$ angenommen. Aus Filtergeschwindigkeit und Filterbetthöhe lässt sich ein minimaler Innendurchmesser des Filtermantels von $d_{F,ber} = 1,96 \text{ m}$ ableiten, sodass für die Auslegung ein Design-Innendurchmesser von $d_{FM} = 2 \text{ m}$ gewählt wird. Die hydraulischen Untersuchungen ergeben eine hinreichende Spülwassergeschwindigkeit der Kugelkollektoren von $v_h = 33 \text{ m/h}$ mit relativer Betausdehnung von $e = 9 \%$; eine geringe Freibordhöhe von $h_{FB} = 0,35 \text{ m}$ wird demzufolge als ausreichend definiert, sodass der Filtermantel des Kugelkollektor-Filters mit einer Mantelhöhe von $h_{FM} = 1,5 \text{ m}$ konzipiert wird.

Als Stüttschicht wird im Falle des Quarzsand-Filters grober Quarzsand 1,0–2,0 mm der Schüttdichte $\rho_{SS} = 1,61 \text{ kg/m}^3$ (Anhang D) verwendet, im Falle des Kugelkollektor-Filters kommen glatte Glaskugeln 2,0–2,4 mm der Schüttdichte $\rho_{SS} = 1,53 \text{ kg/m}^3$ zur Anwendung (Sigmund Lindner 2019). Ausgehend von einer praxisüblichen Stüttschicht von $h_{SS} = 0,15 \text{ m}$ sowie von den gewählten Filterschichthöhen h_{FS} bei bekannten Filtermaterialdichten ρ_{FS} können für beide Filter die benötigten Stützmassen m_{SS} und Filterschichtmassen m_{FS} berechnet werden. So beträgt im Falle des Quarzsand-Filters die Masse der Filterschicht rund 18,1 Mg ($m_{FS} = 18.056 \text{ kg}$), die der Stüttschicht ca. 1,4 Mg ($m_{SS} = 1.425 \text{ kg}$). Beim Kugelkollektor-Filter belaufen sich die Massen auf knapp 4,7 Mg MnO_x -78-Kugelkollektoren in der Filterschicht ($m_{FS} = 4.650 \text{ kg}$) und gut 0,7 Mg Glaskugeln in der Stüttschicht ($m_{SS} = 721 \text{ kg}$).

Die Filterbehälter beider Filter werden als rostfreie Stahlbehälter ausgelegt, lackiert, PVC-verrohrt und mit einer Kontrollstation in Zu- und Ablauf ausgestattet. Ein Schaltschrank dient der Pumpen- und Kompressor-Steuerung. Die Verrohrung des Quarzsand-Filters ist mit Rohrleitungs-Nennweiten von DN 100 für den Zulauf und DN 200 für die Rückspülung ausgelegt. Im Falle des Kugelkollektor-Filters erweist sich bei gleicher Zulaufverrohrung (DN 100) eine DN 125-Verrohrung als hinreichend für die Rückspülung. (Eisenhofer 2017)

Die von Eisenhofer (2017) kalkulierten Rohrleitungsinnendurchmesser entsprechen der Auslegungshilfe nach Peters et al. (2002, S. 502). Regelbare Membranventile im Zulauf gewährleisten einen kontinuierlichen Durchsatz bei steigendem Druckverlust.

Die bedarfsgerechte Auswahl der Pumpenleistung im Zulauf kann auf Grundlage der Gesamt-Energiebilanz des Fließsystems von Filterzulauf bis -ablauf vorgenommen werden. Relevant in diesem Zusammenhang sind neben der Hub-Arbeit zur Förderung des Wassers in den Einlass des Filtermoduls die auftretenden Reibungsverluste an den Filteranlagenkomponenten und im Filterbett. Reibungsverluste im Zuge der Filtration treten beim Durchströmen der Rohrleitung, bei Ein- und Austritt des Wassers im Filter, im Filterbett sowie aufgrund von Einbauten auf. In Anhang G wird detailliert die notwendige spezifische mechanische Arbeit im Fließsystem beider Filter bezogen auf die genann-

ten Ausgangsbedingungen ermittelt und daraufhin der Leistungsbedarf der jeweiligen Pumpen berechnet. Aufgrund der höheren Mantelhöhe des Quarzsand-Filters zum Kugelkollektor-Filter sowie angesichts variierender Reibungsverluste im Filterbett ist eine Installation verschieden leistungsstarker Pumpen erforderlich. Unter Annahme eines Gesamtwirkungsgrades der Pumpe von $\eta_{ges} = 0,65$ (Peters et al. 2002, S. 516) beläuft sich die minimale Pumpenleistung im Falle des Quarzsand-Filters auf $P_{min} = 1,83 \text{ kW}$, während beim Kugelkollektor-Filter eine Leistung von $P_{min} = 1,34 \text{ kW}$ für den laufenden Filtrationsbetrieb ausreichend ist. Unter Berücksichtigung eines Sicherheitszuschlages von mindestens 20 % wird die Zulauf-Pumpe des Quarzsand-Filters mit einer Leistung von $P = 2,25 \text{ kW}$, die des Kugelkollektor-Filters mit $P = 1,75 \text{ kW}$ ausgelegt.

Die Anlagenperipherie der Filteranlagen wird bezüglich der Durchflussmessung gleich gestaltet, unterscheidet sich jedoch hinsichtlich Dosierstation und pH-Messgerät. Während die Kugelkollektoren aufgrund ihrer katalytisch aktiven Oberfläche sowie der anfänglichen forcierten pH-Wert-Anhebung über den pH-Wert der Calciumcarbonat-Sättigungskonzentration hinaus eine beschleunigte Einarbeitung erfahren, wird der Quarzsand-Filter entsprechend der gängigen Praxis über die Dosierung eines Oxidationsmittels (Kaliumpermanganat) eingearbeitet (DVGW 2005e). Daher wird beim Quarzsand-Filter zusätzlich eine Dosierstation vorgesehen. Beim Kugelkollektor-Filter ist hingegen eine zielgenaue Einstellung des pH-Werts zwingend, sodass zusätzlich ein pH-Meter kalkuliert wird. Zur Kontrolle und Regelung des Durchflusses werden beide Filteranlagen mit einer magnetisch induktiven Durchflussmessung im Zulauf ausgestattet.

8.4.2 Rückspülung

Die Filtrerrückspülung ist wesentlich für die Abreinigung des Filterbetts im laufenden Betrieb. Sind die Rückspülvolumina des Wassers bekannt, kann eine Dimensionierung mit nachfolgender Kostenabschätzung des Frischwasserbehälters, d.h. des Rückspülwasser-Speichers, vorgenommen werden. Die Definition der Rückspülbedingungen lässt im weiteren Verlauf eine folgerichtige Auslegung und Kostenschätzung der Rückspül-Pumpe sowie der entstehenden Abwasserkosten zu (vgl. Anhang H, Produktionskosten, variable Produktionskosten). Verschiedene Erkenntnisse der hydraulischen Untersuchungen (7.1.3), der Betrachtungen zur Abriebfestigkeit (7.1.1) sowie der ermittelten Rückspülkurven (7.3.3, Abbildung 29) finden Eingang in die Rückspülauslegung des Quarzsand- und des Kugelkollektor-Filters. Die Rückspülung wird als kombinierte Spülung unter Berücksichtigung eigener Untersuchungen nach Kapitel 7.3.3 ausgelegt. Tabelle 27 gibt einen Überblick über die benötigten Spülwassergeschwindigkeiten und -volumina sowie die notwendigen Füllvolumina der Frischwassertanks. Spülluftgeschwindigkeiten bzw. -volumenströme nehmen keinen Einfluss auf die Dimensionierung der Anlagenkomponenten und bleiben daher unberücksichtigt.

Tabelle 27: Rückspülbedingungen und Design Frischwasserbehälter Quarzsand- und Kugelkolektor-Filter

Parameter	Variable	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkolektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
1. Rückspül-Phase Luft			
Spüldauer	t_{S1}	2 min	2 min
2. Rückspül-Phase Luft/Wasser			
Spülwassergeschwindigkeit	v_{S2}	13,9 m/h	12,7 m/h
Spülwasservolumenstrom	Q_{S2}	82,6 m ³ /h	39,9 m ³ /h
Spüldauer	t_{S2}	8 min	8 min
Spülwasservolumen	V_{S2}	11,0 m ³	5,3 m ³
3. Rückspül-Phase Wasser			
Spülwassergeschwindigkeit	v_{S3}	44,0 m/h	33,3 m/h
Spülwasservolumenstrom	Q_{S3}	261,3 m ³ /h	104,6 m ³ /h
Spüldauer min.	t_{S3}	2,3 min	1,3 min
Spülwasservolumen	V_{S3}	10,5 m ³	2,5 m ³
Spülwasservolumen gesamt	$V_{S,ges}$	21,5 m ³	7,8 m ³
Volumen Frischwasserbehälter (Design)	V_{FWB}	25 m ³	10 m ³

Einschichtfilter werden in der Regel eingangs mit Luft (1–3 min), nachfolgend kombiniert mit Luft und Wasser (5–10 min) und abschließend mit Wasser (3–5 min) gespült (DVGW 2005c).

In der kombinierten Luft/Wasser-Phase empfiehlt der DVGW (2005c) eine Spülwassergeschwindigkeit von 10 m/h, Kittner et al. (1985) befürworten Spülmediengeschwindigkeiten von 12 m/h Wasser und 70 m/h Luft. Eigene Untersuchungen zur Abriebfestigkeit nach Humby und Fitzpatrick (1996) ermitteln in der kombinierten Spülphase (Luft/Wasser-Spülung) ideale Spülwassergeschwindigkeiten von $v_{S2} = 13,9 \text{ m/h}$ für den Quarzsand-Filter und $v_{S2} = 12,7 \text{ m/h}$ für den Kugelkolektor-Filter. Bezogen auf die jeweilige Filterfläche bedeutet dies einen Spülwasservolumenstrom von $Q_{S2} = 82,6 \text{ m}^3/\text{h}$ für den Quarzsand- und von $Q_{S2} = 39,9 \text{ m}^3/\text{h}$ für den Kugelkolektor-Filter. Bohm (1992, S. 126) betont die Notwendigkeit zur Ausweitung der Luft/Wasser-Phase über das Manganmaximum der Rückspülkurve hinaus. Die eigens im Zuge des 60-Tage-Praxisversuches ermittelte Rückspülkurve des Kugelkolektor-Filterbetts weist einen maximalen Manganaustrag nach 4 min Spüldauer aus, welcher nach weiteren 4 min deutlich abflacht (vgl. Abbildung 29). Eine Rückspülkurve eines Quarzsand-Filterbetts wurde nicht aufgenommen. Die Notwendigkeit einer höheren Spülwassergeschwindigkeit zur hinreichenden Abreinigung eines Quarzsand-Filterbetts (vgl. 7.1.3) sowie die weiteren Transportwege, die sich infolge der größeren Betthöhe ergeben (vgl. 8.4.1), lassen bei einer nach DVGW (2005c) empfohlenen Spüldauer von 5 bis 10 min eine Überschreitung des maximalen Manganaustrages nach wenigen Minuten erwarten. Die Länge der Spüldauer wird daher für beide Filter auf $t_{S2} = 8 \text{ min}$ festgelegt. Mittels der gegebenen Spülwasservolumenströme sowie der Spüldauer lässt sich für die 2. Rückspül-Phase ein Spülwasservolumen von $V_{S2} = 9,9 \text{ m}^3$ für den Quarzsand-Filter und $V_{S2} = 2,3 \text{ m}^3$ für den Kugelkolektor-Filter ableiten.

Nach DVGW (2005c) wird auf die Notwendigkeit eines einmaligen Austausches der gesamten Wassermenge im Filter bei Fluidisierung des Filterbetts im Zuge der abschließenden Wasserspülung verwiesen, wobei Feststoffe und eingeschlossene Gase möglichst vollständig ausgetragen werden sollen. Der DVGW (2005e) empfiehlt zur Abreinigung eines Entmanganungsfilters einen weitgehenden Austrag der abgelösten Oxidablagerungen, wohingegen eine vollständige Klarspülung nicht erforderlich sei. Auf Grundlage dieser Empfehlungen wird das im Filter befindliche Wasservolumen über die Gesamtwassermenge in Filterbett und Freibord ermittelt. Der Berechnung des Wasservolumens im Filterbett liegen die Schüttungsporositäten des Quarzsands und der Kugelkollektoren zugrunde (Anhang D). Die Stüttschicht des Quarzsand-Filters wird mit Stützkies, die des Kugelkollektor-Filters mit glatten Glaskugeln ausgelegt. Beim Quarzsand-Filter wird die für die Stüttschicht ermittelte Schüttungsporosität zugrunde gelegt (Anhang D). Im Falle der Stützkugeln wird, aufgrund nahezu analoger Material- und Formeigenschaften der Kugelkollektoren zu den Stützkugeln, mit gleicher Schüttungsporosität kalkuliert. Zum vollständigen Austausch eines Wasservolumens von $5,4 \text{ m}^3$ im Filterbett und eines Freibordvolumens von $5,1 \text{ m}^3$ wird in der dritten Rückspül-Phase ein Spülwasservolumen von $V_{S3} = 10,5 \text{ m}^3$ im Quarzsand-Filter benötigt. Beim Kugelkollektor-Filter beläuft sich das Porenwasservolumen im Filterbett auf $1,4 \text{ m}^3$, das Freibordvolumen auf $1,1 \text{ m}^3$ Wasser; zur Verdrängung des Wasservolumens im Filter ist demzufolge ein Spülwasservolumen von $V_{S3} = 2,5 \text{ m}^3$ erforderlich. Die jeweiligen Filterbetten werden mit den ermittelten hinreichenden Spülwassergeschwindigkeiten von $v_h = v_{S3} = 44,0 \text{ m/h}$ (Quarzsand-Bett) und $v_h = v_{S3} = 33,3 \text{ m/h}$ (Kugelkollektorbett) gespült, entsprechend einem Spülwasservolumenstrom von $Q_{S3} = 261,3 \text{ m}^3/\text{h}$ (Quarzsand-Bett) und $Q_{S3} = 104,6 \text{ m}^3/\text{h}$ (Kugelkollektorbett). Unter diesen Bedingungen wird eine vollständige Verdrängung des Wassers nach $2,3 \text{ min}$ beim Quarzsand-Filter bzw. $1,3 \text{ min}$ beim Kugelkollektor-Filter realisiert, sodass die jeweilige Spüldauer t_{S3} entsprechend festgelegt wird.

Nach Addition der Spülvolumina beläuft sich das benötigte Gesamt-Spülvolumen im Falle des Quarzsand-Filters auf $V_{S,ges} = 21,5 \text{ m}^3$, im Falle des Kugelkollektor-Filters auf $V_{S,ges} = 7,8 \text{ m}^3$ Wasser. Als Frischwasser-Tank für das herkömmliche Tiefenfiltrationsverfahren über Quarzsand wird daher ein Design-Füllvolumen von $V_{FWB,Des} = 25 \text{ m}^3$ vorgesehen; die Entmanganungsfiltration über Kugelkollektoren wird mit einem Frischwasser-Behälter eines Füllvolumens von $V_{FWB,Des} = 10 \text{ m}^3$ ausgelegt.

8.4.3 Belüftung

Während eine geschlossene Belüftung einzig einen Sauerstoffeintrag ins Wasser zum Ziel hat, dient eine offene Belüftung dem Gasaustausch zwischen Wasser und Luft (Wingrich 2002, S. 49, 69). So kann im Zuge einer offenen Belüftung Sauerstoff ein- und gleichzeitig Kohlendioxid ausgetragen werden. Diese mechanische Entsäuerungsmaßnahme erhöht den pH-Wert. Da im Zuge der Kugelkollektor-Filtration neben dem Sauerstoffeintrag eine pH-Wert-Anhebung beabsichtigt ist, wird vor der Filtration über das Kugelkollektorbett eine offene Belüftung vorgesehen. Auch im Rahmen einer konventionellen Mangan(II)-Filtration entspricht eine offene Belüftung, ebenso wie eine geschlossene Belüftung, dem Stand der Technik. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird daher die Vorbehandlungs-Stufe des Rohwassers bei beiden Filtersystemen als offene Belüftung konzipiert. Als offene Belüftungsanlagen kommen in der Trinkwasseraufbereitung Rohgitterkaskaden, Wellbahnkolonnen, Füllkörperkolonnen und Flachbettbelüfter zum Einsatz; für stark eisen- und manganhaltige Wässer sind ausschließlich Rohgitterkaskaden oder Flachbettbelüfter geeignet (Wingrich 2002, S. 71). Da im gewählten Auslegungsbeispiel vergleichsweise geringe Eisen- und Mangankonzentrationen vorliegen, fällt im Falle des Quarzsand-Filters die Wahl auf die kostengünstigste Variante, einen offenen 20 m^3 PE-Behälter mit Lufteintrag über einfache Verteilerdüsen.

Ein Flachbettbelüfter erlaubt eine schnelle Anpassung der Entsäuerungsleistung über die Regulation des Luftvolumenstroms an wechselnde Volumenströme sowie eine hohe Entsäuerungsleistung bei vergleichsweise geringem Energieaufwand (Drews und Dülberg 2002; Wingrich 2002, S. 70). Zur hinreichenden Vorbelüftung des Kugelkollektor-Filters ist eine leistungsfähige Belüftung mit der Möglichkeit einer präzisen Regulation des Luftvolumenstroms für Einarbeitung und Betrieb vonnöten. Daher soll das Zulaufwasser über einen Flachbettbelüfter der Aquadosil® Wasseraufbereitung GmbH belüftet werden.

Der stöchiometrische Sauerstoffbedarf zur Oxidation von Eisen und Mangan beträgt $0,14 \text{ g O}_2/\text{g Fe(II)}$ bzw. $0,29 \text{ g O}_2/\text{g Mn(II)}$. Für den einwandfreien Ablauf der Oxidationsvorgänge liegt der tatsächlich notwendige Sauerstoffbedarf deutlich über der stöchiometrisch notwendigen Menge (Wingrich 2002, S. 24, 26). Der erforderliche Luftvolumenstrom Q_L zur ausreichenden Belüftung des Wasservolumenstroms Q_W ist bauteilspezifisch und ergibt sich im Falle des offenen 20 m^3 PE-Behälters mit Lufteintrag über einfache Verteilerdüsen nach Eisenhofer (2017a) als Summenparameter aus:

- $1 \text{ Nm}^3 \text{ Luft} / (\text{g Fe}/\text{m}^3 \text{ Wasser})$
- $2 \text{ Nm}^3 \text{ Luft} / (\text{g Mn}/\text{m}^3 \text{ Wasser})$
- $0,06 \text{ m}^3 \text{ Luft}$

Beim Betrieb mit Brunnenwasser des Freisinger Veitshofbrunnens mit einem Wasservolumenstrom von $Q_W = 60 \text{ m}^3/\text{h}$ und gegebenen Konzentrationen von $c(\text{Fe}) = 0,29 \text{ mg/l}$ und $c(\text{Mn}) = 0,5 \text{ mg/l}$ ist zur ausreichenden Belüftung des Zulaufwassers für den Quarzsand-Filter im konkreten Anwendungsfall ein Luftvolumenstrom $Q_L = 81 \text{ m}^3/\text{h}$ vonnöten. Zur Ermittlung des idealen Luftvolumenstroms empfiehlt Wingrich (2002, S. 88) praktische Versuche. Im Angebot der Aquadosil® Wasseraufbereitung GmbH verweisen Dülberg und Nissing (2017) ebenfalls auf praktische Versuche zur Einstellung des Luftvolumenstroms im Vorfeld der Inbetriebnahme des Flachbettbelüfters. Auf persönliche Anfrage schätzt Dülberg (2017) im konkreten Anwendungsfall den notwendigen Luftvolumenstrom zur Vorbelüftung des Kugel-Kollektorfilters auf $Q_L = 200 \text{ m}^3/\text{h}$. Für beide Filtersysteme wird ein luftgekühlter zweistufiger 790-kPa Kolbenkompressor ausgewählt (Peters et al. 2002, S. 532).

8.4.4 Anlagenschemata

Abbildung 33 und Abbildung 34 zeigen die Anlagenschemata beider Filtersysteme bei einem beispielhaften Durchsatz von $60 \text{ m}^3/\text{h}$. Neben dem eigentlichen Anlagendesign werden der Schichtaufbau im Einschichtfilter sowie die maximal notwendigen Durchsätze während der Rückspülung dargestellt. Im direkten Vergleich werden die größeren Dimensionen der wesentlichen Anlagenbauteile eines herkömmlichen Entmanganungsfilters deutlich. So werden im Falle des Quarzsand-Filters zur hinreichenden Belüftung des Zulaufwassers ein 20 m^3 fassender Vorlagebehälter mit integrierten Verteilerdüsen, ein groß dimensionierter Filter mit $d_{FM} = 2,75 \text{ m}$ Innendurchmesser und $h_{FM} = 3,0 \text{ m}$ Mantelhöhe sowie ein Frischwasserbehälter mit 25 m^3 Füllvolumen vorgesehen. Das Anlagendesign des Kugelkollektor-Filters vereint einen Flachbettbelüfter der Abmessungen $2.300 \times 700 \times 600 \text{ mm}$, eine Filtereinheit mit $d_{FM} = 2,0 \text{ m}$ Innendurchmesser und $h_{FM} = 1,5 \text{ m}$ Mantelhöhe sowie einen 10 m^3 fassenden Frischwasserbehälter. Die Filterschichthöhe bei einer Gegenüberstellung beider Filter fällt im Falle des Quarzsand-Filters mit $h_{FS} = 2,0 \text{ m}$ doppelt so hoch aus. Das Quarzsandbett wird mit maximal $Q_S = 260 \text{ m}^3/\text{h}$ über eine DN-200-Rückspülverrohrung, das Kugelkollektorbett mit $Q_S = 105 \text{ m}^3/\text{h}$ über ein DN-125-Verrohrung rückgespült. Luftvolumenströme von $Q_L = 81 \text{ m}^3/\text{h}$ beim Quarzsand-Filter und $Q_L = 200 \text{ m}^3/\text{h}$ beim Kugelkollektor-Filter stellen die Oxidation von Eisen und Mangan und damit den effektiven Anlagenbetrieb sicher. Ferner ergeben sich Unterschiede im Hinblick auf Pumpen und Kompressoren. Während beim Kugelkollektor-Filter vergleichbar schwache Pumpenleistung-

gen für Filtration und Rückspülung notwendig sind, wird zur Vorbelüftung des Zulaufwassers ein leistungsstärkerer Kompressor vorgesehen. Die Anlagenperipherie unterscheidet sich durch eine Dosierstation zur beschleunigten Einarbeitung des Quarzsand-Filters und ein pH-Meter zur kontinuierlichen Überwachung der pH-Werts im Zulauf des Kugelkollektor-Filters.

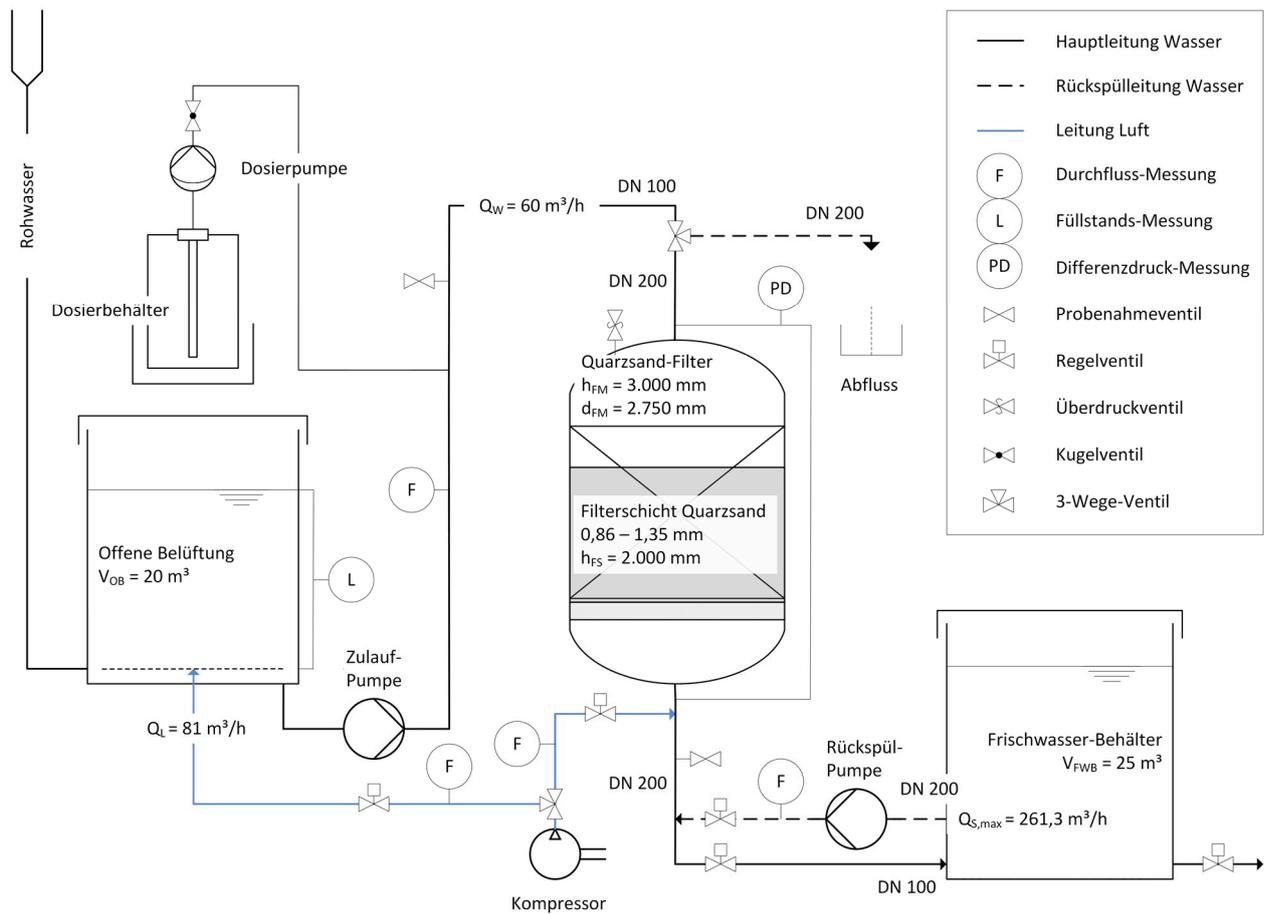


Abbildung 33: Anlagenschema Quarzsand-Filter

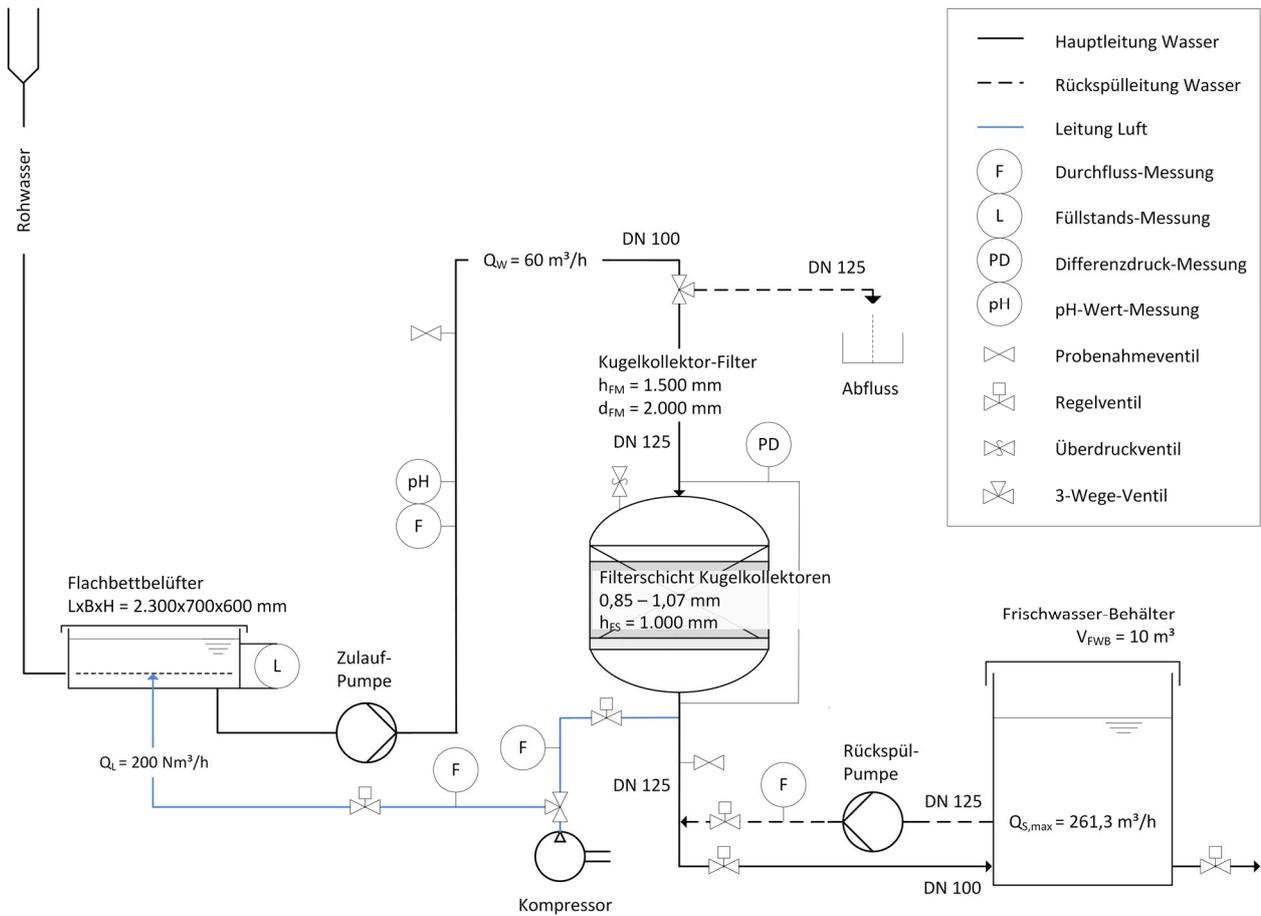


Abbildung 34: Anlagenschema Kugelkolektor-Filter

8.5 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Nachfolgend wird eine vergleichende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung mithilfe einer Kostenkalkulation der unterschiedlichen Filtersysteme auf Grundlage der in Kapitel 8.4 ermittelten Anlagendesigns vorgenommen.

8.5.1 Investitionskosten

Die gesamten Investitionskosten (C_{GKI} , Gesamt-Kapitalinvestition) einer Filteranlage setzen sich zusammen aus dem Betriebskapital C_{BK} sowie den gebundenen Kapitalanlagen (C_{FKI} , Festkapitalinvestition). Letztere ergeben sich aus den direkten Kosten C_D und indirekten Kosten C_{ID} einer Filteranlage. Die direkten Kosten schließen die summarischen Kosten von Anlagenkomponenten und Filtermaterial $C_{A,ges}$ sowie sonstige direkte Kosten $C_{D,so}$ für Installation Filteranlage, Gebäude, Prozess, Hilfsmittel, Serviceeinrichtungen, Gebäudemanagement und Außenanlagen ein. Die indirekten Kosten C_{ID} berücksichtigen die Kosten für Planung und Konstruktionsleitung sowie Rechtskosten, Konstruktionsaufwendungen, Honorare und Versicherungskosten. (Peters et al. 2002)

Kosten der jeweiligen Anlagenkomponenten werden vorzugsweise auf Grundlage aktueller Angebote etablierter Anlagenbauer abgeschätzt. Für die Filteranlage, die Frischwasserbehälter, die offene Belüftung des Quarzsand-Filters sowie Bauteile der Peripherie (Dosierstation) liegen Kostenschätzungen der Firma Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH zu Grunde (Eisenhofer 2017a). Die Kosten des Flachbettbelüfters werden auf Grundlage eines Angebotes der Aquadosil® Wasseraufbereitung abgeschätzt (Dülberg und Nissing 2017). Angaben zu den Kosten der Filtermaterialien beruhen auf persönlichen Mitteilungen von Emmerich (2017) sowie auf eigenen Abschätzungen. Die Kosten der Pumpen (Zulauf-Pumpe, Rückspül-Pumpe) sowie der Kompressoren werden nach Peters et al. 2002 (S. 236) unter Anwendung des Chemical Engineering Plant Cost Indexes (CEPCI) für den jeweiligen Bezugszeitraum der Veröffentlichung – Januar 2002 – in US-Dollar abgeschätzt und mithilfe des durchschnittlichen CEPCI 2016 (Chemical Engineering 2017) auf das Jahr 2016 bezogen. Der Preisindex CEPCI im Bezugszeitraum Januar 2002 (I_{2002}), beträgt 390,4 der durchschnittliche Preisindex CEPCI des Jahres 2016 (I_{2016}) entspricht einem Wert von 541,7. Die Investitionskosten der jeweiligen Komponenten im Jahr 2016 können nach Peters et al. (2002, S. 236) wie folgt abgeschätzt werden:

$$C_{A,2016} = C_{A,2002} * \left(\frac{I_{2016}}{I_{2002}} \right) \quad (8.5)$$

$C_{A,i}$ Kosten Anlagenkomponenten im Bezugsjahr i [€ bzw. US- $\text{\$}$]

I_i Preisindex im Bezugsjahr i [-]

Eine Umrechnung von US-Dollar in Euro wird auf Grundlage der Devisenkursstatistik unter Anwendung des durchschnittlichen Euro-Referenzkurses zum Jahresende 2016 vorgenommen (Deutsche Bundesbank 2019a). Installationskosten, Gemeinkosten für Planung und Konstruktionsleitung sowie die summarischen Kosten für juristische Belange, Konstruktionskosten und Honorare und Versicherungskosten werden von Eisenhofer (2017b) der Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH abgeschätzt.

Tabelle 28 stellt die Investitionskosten der in Kapitel 8.1 ausgelegten Filteranlagen vergleichend gegenüber. Eine detaillierte Darstellung der jeweiligen Kostenpositionen und deren Herleitung wird in Anhang H Produktionskosten vorgenommen.

Tabelle 28: Kalkulation Investitionskosten Quarzsand-Filter und Kugelkollektor-Filter

Kostenposition	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
Filter	$C_{A,F}$	70.400 €	41.720 €
Filtermaterial	$C_{A,FM}$	2.940 €	17.010 €
Zulauf-Pumpe	$C_{A,ZP}$	3.000 €	2.820 €
Rückspül-Pumpe	$C_{A,RP}$	7.800 €	4.380 €
Frischwasser-Behälter	$C_{A,FWB}$	17.000 €	9.000 €
Kompressor	$C_{A,K}$	1.180 €	2.630 €
Offene Belüftung	$C_{A,OB}$	18.820 €	28.570 €
Anlagenperipherie	$C_{A,Pr}$	4.070 €	1.390 €
Direkte Kosten Anlagenkomponenten	$C_{A,ges}$	125.210 €	107.520 €
Sonstige direkte Kosten	$C_{D,so}$	128.080 €	109.990 €
Direkte Kosten gesamt	$C_{D,ges}$	253.290 €	217.510 €
Indirekte Kosten gesamt	C_{ID}	37.560 €	32.250 €
Betriebskapital	C_{BK}	32.320 €	27.750 €
GESAMTKAPITAL INVESTITION	C_{GKI}	323.170 €	277.510 €

Die Investitionskosten der Anlagenkomponenten beider Filteranlagen weichen teils stark voneinander ab. Beim Quarzsand-Filter kommen höhere Kosten für den eigentlichen Filter, die Pumpen, den Frischwasser-Behälter sowie die Anlagenperipherie zum Tragen. Beim Kugelkollektor-Filter hingegen fallen höhere Kosten für das Filtermaterial, den Kompressor sowie die offene Belüftung an.

Im Falle des Quarzsand-Filters begründen sich die deutlich höheren Kosten der Filtereinheit ($C_{A,F} = 70.400$ € gegenüber $C_{A,F} = 41.720$ €) im Wesentlichen durch den deutlich größer dimensionierten Filterbehälter sowie den größeren Durchmesser der Rückspülverrohrung (Eisenhofer 2017a).

Obwohl die eingebrachte Filtermaterialmasse des Kugelkollektor-Filters im Verhältnis zum Quarzsand-Filter deutlich geringer ausfällt (5,4 Mg zu 19,5 Mg), kommen hier wesentlich höhere Anschaffungskosten zum Tragen ($C_{A,FM} = 17.010$ € gegenüber $C_{A,FM} = 2.940$ €). Diese sind auf die wesentlich höheren Anschaffungspreise der Filtermaterialien zurückzuführen, die mit je 0,15 €/kg für Filtersand und Stützkies und mit 3,50 €/kg (Kugelkollektoren) bzw. 1,00 €/kg (Stützkugeln) veranschlagt werden (Emmerich 2017, eigene Abschätzungen).

Wie bereits in 8.4.1 und 8.4.2 dargelegt, besteht die Notwendigkeit zur Installation leistungsstärkerer Pumpen im Falle des Quarzsand-Filters. Besonders prägt sich dieser Leistungsunterschied in Bezug auf die Rückspül-Pumpe aus, da hier nicht nur höhere Reibungsverluste im Verlauf der Rückspülung auftreten, sondern auch deutlich höhere Volumina zur hinreichenden Abreinigung des Filterbetts notwendig sind. Dies wirkt sich auf die Anschaffungspreise der Pumpen aus. Ausgelegt als Gussstahlpumpen mit Edelstahlarmaturen belaufen sich die Investitionskosten der Pumpen summarisch auf 10.800 € ($C_{A,ZP} = 3.000$ €; $C_{A,RP} = 7.800$ €) für den Quarzsand-Filter und 7.200 € ($C_{A,ZP} = 2.820$ €; $C_{A,RP} = 4.380$ €) für den Kugelkollektor-Filter (Peters et al. 2017, S. 517).

Wie bereits in Kapitel 8.4.2 dargestellt, werden die Frischwasserbehälter zur Bevorratung des Rückspülwassers mit unterschiedlichen Füll-Volumina ausgelegt. Die Kosten des 25 m³ fassenden PE-

Kunststoff-Behälters belaufen sich einschließlich Zulaufventil, Pegelsteuerung, Entleerventil und Anschlüsse auf ca. $C_{A,FWB} = 17.000$ €, wohingegen bei einem Frischwasser-Behälter mit 10 m³ Füllvolumen und gleicher Ausstattung mit Anschaffungskosten von etwa $C_{A,FWB} = 9.000$ € zu rechnen ist (Eisenhofer 2017a).

Die erforderlichen Luftvolumenströme zur hinreichenden Oxidation und Abscheidung des gelösten Eisens und Mangans belaufen sich, bezogen auf den konkreten Anwendungsfall mit Grundwasser des Veitshofbrunnens, auf $Q_L = 81$ m³/h (Quarzsand-Filter) bzw. $Q_L = 200$ m³/h (Kugelkollektor-Filter). Unterschiedlich leistungsstarke Kompressoren resultieren in variierenden Anschaffungspreisen von $C_{A,K} = 1.180$ € für den Quarzsand-Filter zu $C_{A,K} = 2.630$ € für den Kugelkollektor-Filter (Peters et al. 2002, S. 532).

Aufgrund unterschiedlicher Anforderungen der miteinander verglichenen Aufbereitungsverfahren werden differierende Verfahren der offenen Belüftung vorgesehen. Während im Falle des Quarzsand-Filters lediglich eine marginale Belüftung des Zulaufwassers zur Erhöhung der Sauerstoffkonzentration auf Werte < 5 mg/l erforderlich ist, muss im Falle des neu entwickelten Tiefenfiltrations-Verfahrens über ein Glaskugelkollektorbett eine punktgenaue pH-Wert-Einstellung des Rohwassers vorgenommen werden. Daher wird für die Quarzsand-Filtration ein kostengünstiger 20 m³ PE-Kunststoff-Behälter ($C_{A,OB} = 18.820$ €) mit Lufteintrag über einfache Verteilerdüsen vorgesehen, wohingegen im Rahmen der Kugelkollektor-Filtration ein Flachbettbelüfter ($C_{A,OB} = 28.570$ €) mit der Möglichkeit einer effizienten Entsäuerung des Zulaufwassers zum Einsatz kommt. (Dülberg und Nissing 2017; Eisenhofer 2017a)

Zur beschleunigten Einarbeitung von Entmanganungsfiltern wird in der Praxis häufig eine Dosierung von Oxidationsmitteln vorgesehen (DVGW 2005e). Diese Maßnahme entfällt im Rahmen einer Filtration über katalytisch aktive Kugelkollektoren, da eine anfänglich forcierte pH-Wert-Anhebung in Verbindung mit der katalytisch aktiven Oberfläche der beschichteten Glaskugeln eine kurzfristige Ansiedlung einer manganoxidierenden Mikroflora sowie die Ausbildung einer großen Austauschfläche ermöglicht. Die Kosten der Anlagenperipherie beider Systeme unterscheiden sich daher voneinander. So fallen beim Quarzsand-Filter Kosten in Höhe von $C_{A,Pr} = 4.070$ € für Dosierstation, Luft-Membranventil und Luft-Durchflussmessung an, wobei beim Kugelkollektor-Filter insgesamt $C_{A,Pr} = 1.390$ € für pH-Meter, Luft-Membranventil und Luft-Rotameter zu veranschlagen sind (Peters et al. 2002, S. 506, S. 896).

In der Summe belaufen sich die geschätzten Investitionskosten der Anlagenkomponenten für die Aufbereitungsanlage mit Quarzsand-Tiefenfilter auf $C_{A,ges} = 125.210$ €; die summarischen Schätzkosten der Anlagenkomponenten des neu konzipierten Tiefenfiltrationsverfahrens betragen $C_{A,ges} = 107.520$ €.

Die sonstigen direkten Kosten $C_{DC,S}$ der Filtersysteme werden nach Eisenhofer (2017b) Peters et al. (2002, S. 273) und Friedle (1998, S. 105) anteilig an den Investitionskosten der Anlagenkomponenten $C_{A,ges}$ bemessen. Der Kalkulation der einzelnen Kostenpositionen liegen folgende Schätzwerte zu Grunde: (a) Installation der Filteranlage $C_{In} = 20$ % * $C_{A,ges}$ (Eisenhofer 2017b), (b) Gebäude, Prozess, Hilfsmittel $C_G = 40$ % * $C_{A,ges}$ (Peters et al 2002, S. 273), (c) Serviceeinrichtungen, Gebäudemanagement $C_M = 40$ % * $C_{A,ges}$ (Peters et al 2002, S. 273), (d) Außenanlagen $C_{Au} = 2,3$ % * $C_{A,ges}$ (Friedle 1998, S. 105). Aufsummiert ergeben sich sonstige direkte Kosten in Höhe von $C_{DC,S} = 128.080$ € für den Quarzsand- und $C_{DC,S} = 109.990$ € für den Kugelkollektor-Filter.

Die indirekten Kosten C_{ID} können ebenfalls anteilig von den Gesamtkosten der Anlagenkomponenten $C_{A,ges}$ abgeleitet werden. Die Kalkulation erfolgt auf Basis folgender Schätzwerte nach Eisenhofer

2017b): (a) Planung und Konstruktionsleitung $C_{P,K} = 10 \% * C_{A,ges}$, (b) Rechtskosten, Konstruktionsaufwendungen und Honorare, Versicherungskosten $C_{R,H,V} = 20 \% * C_{A,ges}$. Die indirekten Kosten summieren sich auf $C_{ID} = 37.560 \text{ €}$ für den Quarzsand-Filter bzw. $C_{ID} = 32.250 \text{ €}$ für den Kugelkollektor-Filter.

Das Betriebskapital C_{BK} einer typischen industriellen Anlage wird nach Peters et al. (2002, S. 233) mit 10–20 % bis maximal 50 % der mit Gesamtkapitalkosten C_{GKI} angegeben. Da im Falle einer Trinkwasser-Aufbereitungsanlage Kosten für die Lagerhaltung von End- und Zwischenprodukten gänzlich entfallen, wird der Kalkulation ein Anteil von 10 % gemessen an den Gesamtkapitalkosten zu Grunde gelegt ($C_{BK} = 10 \% * C_{GKI}$). Demzufolge ergibt sich ein Betriebskapital von $C_{BK} = 32.320 \text{ €}$ für den Quarzsand-Filter und $C_{BK} = 27.750 \text{ €}$ für den Kugelkollektor-Filter.

Das zu investierende Gesamtkapital der jeweiligen Trinkwasser-Aufbereitungsanlage ergibt sich aus der Summe der direkten Kosten, indirekten Kosten und Betriebskapital ($C_{GKI} = C_D + C_{ID} + C_{BK}$). Entsprechend belaufen sich die kalkulierten Investitionskosten des Quarzsand-Filters auf insgesamt $C_{GKI} = 323.170 \text{ €}$, die des Kugelkollektor-Filters auf $C_{GKI} = 277.510 \text{ €}$.

8.5.2 Aufbereitungskosten

Nach Peters et al. (2002, S. 262) sind sämtliche Ausgaben, die den Prozess bzw. das Anlagenequipment betreffen, Teil der Produktionskosten. Im Kontext der Wasseraufbereitung entsprechen die Aufbereitungskosten den Produktionskosten und können aufgedgliedert werden in: (a) variable Produktionskosten, (b) fixe Kosten und (c) Kosten für allgemeine Aufwendungen. Tabelle 29 listet die einzelnen Kostenpositionen, geordnet nach den genannten Kategorien.

Variable Produktionskosten in der Trinkwasseraufbereitung umfassen Personalkosten (Arbeitskraft Anlagenbetrieb, Arbeitsaufsicht, Wartung und Reparatur), Kosten für Betriebsstoffe, Kosten für Labordienstleistungen sowie Abwasser- und Stromkosten. Der Kalkulation der Arbeitskraft liegen Abschätzungen eines typischen Arbeitskraftbedarfes bezogen auf einzelne Anlagenkomponenten zu Grunde (Peters et al. 2002, S. 264); multipliziert mit dem aktuellen durchschnittlichen Brutto-Stundenverdienst einer Fachkraft im Bereich der Wasserversorgung (Statistisches Bundesamt 2017) können die jährlichen Arbeitskraftkosten abgeschätzt werden. Die variablen Produktionskosten Arbeitsaufsicht, Betriebsstoffe und Labordienstleistungen werden auf Grundlage der Arbeiten von Peters et al. (2002) sowie mithilfe eigener Abschätzungen vorgenommen. Die Kosten für Wartung und Reparatur werden durch Eisenhofer (2017b) abgeschätzt. Die Abwasserkosten werden überschlägig anhand der rückspülbedingten Abwasservolumina (Kapitel 8.4.2) sowie mithilfe durchschnittlicher Abwasserspreise (Statistisches Bundesamt 2014) ermittelt. Zur Erhebung der Stromkosten wird ein Strompreis für Letztverbraucher von 16,21 €-Cent/kWh zu Grunde gelegt (Statistisches Bundesamt 2017b). Eigene Berechnungen hinsichtlich des Leistungsbedarfs der Zulauf- und Rückspül-Pumpe (Anhang G) sowie Abschätzungen zur jährlichen Betriebsdauer lassen Rückschlüsse auf die jährlichen Stromkosten der Pumpen zu. Abschätzungen zum Bedarf des Luftvolumenstroms (Anhang H Investitionskosten Kompressor) erlauben eine Abschätzung der jährlichen Kompressor-Stromkosten auf Basis eines typischen, auf den Luftvolumenstrom bezogenen Leistungsbedarfs nach Peters et al. (2002, S. 532).

Unter die fixen Kosten fallen Abschreibung, Zinsen, Steuern und Versicherungskosten. Die jährlichen Abschreibungskosten werden mithilfe einer linearen Abschreibung unter Annahme einer typischen Anlagen-Nutzungsdauer von 25 Jahren (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser 2005) ermittelt. Zinskosten errechnen sich unter Verwendung der aktuellen Zinsstatistik (Deutsche Bundesbank 2019b). Die Höhe der kommunalen Steuern sowie die Kosten für Gebäudeversicherung werden auf Basis von Peters et al. (2002, S. 269) sowie aufgrund eigener Überlegungen abgeschätzt.

Im Bereich der allgemeinen Aufwendungen kommen ausschließlich administrative Kosten zum Tragen. Unter Berücksichtigung eigener Abwägungen werden diese nach Peters et al. (2002, S. 270) ermessen. Eine detaillierte Herleitung der einzelnen Kostenpositionen wird in Anhang H Produktionskosten vorgenommen.

Tabelle 29: Kalkulation jährliche variable Produktionskosten, fixe Kosten und Kosten für allgemeine Aufwendungen – Mangan(II)-Filtration mit Quarzsand- und Kugelkollektor-Filter

Kostenposition	Kostenart	Quarzsand-Filter Mangan(II)-Filtration 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Mangan(II)-Filtration 0,85–1,07 mm
Arbeitskraft (Anlagenbetreiber)	C_{AK}	32.819 €	32.771 €
Arbeitsaufsicht	C_{ABA}	4.923 €	4.916 €
Wartung und Reparatur (Anlagenbauer)	$C_{W,R}$	3.130 €	2.688 €
Betriebsstoffe	C_{BS}	470 €	403 €
Labordienstleistungen	C_{LD}	3.282 €	3.277 €
Abwasser	C_{AW}	1.541 €	558 €
Strom Zulauf-Pumpe	$C_{S,ZP}$	4.017 €	2.936 €
Strom Rückspül-Pumpe	$C_{S,RP}$	17 €	2 €
Strom Kompressor	$C_{S,K}$	1.194 €	2.948 €
Variable Produktionskosten gesamt	C_{VP}	51.393 €	50.499 €
Abschreibung (linear, 25 Jahre)	C_{AS}	11.634 €	9.990 €
Zinsen	C_Z	5.720 €	4.912 €
Kommunale Steuern	C_{KS}	5.817 €	4.995 €
Gebäudeversicherung	C_{GV}	2.909 €	2.498 €
Fixe Kosten gesamt	C_{FK}	26.080 €	22.395 €
Administrative Kosten	C_{AM}	4.923 €	4.916 €
Allgemeine Aufwendungen gesamt	C_{AA}	4.923 €	4.916 €
PRODUKTIONSKOSTEN GESAMT	C_P	82.396 €	77.810 €

Die betreiberseitigen Kosten für die Arbeitskraft C_{AK} werden nach Peters et al. (2002, S. 264) bezogen auf die Anlagenkomponenten der jeweiligen Filteranlagen bemessen. Berücksichtigt werden in diesem Zusammenhang: (a) Tiefenfilter inkl. Zulauf-Pumpe, (b) Frischwasser-Behälter inkl. Rückspül-Pumpe, (c) offene Belüftung inkl. Kompressor. Da für Anlagenbetrieb und -instandhaltung eine Fachkraft gleicher Qualifikation veranschlagt wird, fällt die Höhe der jährlichen Arbeitskraftkosten beider Filteranlagen mit $C_{AK} = \text{ca. } 32.800 \text{ €}$ vergleichbar aus.

Die jährlichen Kosten für die Arbeitsaufsicht C_{ABA} bemessen sich unmittelbar an den Arbeitskraftkosten. Nach Peters et al. (2002, S. 266) lassen sich diese mit durchschnittlich 15 % der Arbeitskraftkosten ($C_{ABA} = 15 \% * C_{AK}$) angeben. Im Vergleich beider Filteranlagen fallen diese damit ähnlich aus und betragen rund $C_{ABA} = 4.920 \text{ €}$.

Kosten für Wartungs- und Reparaturarbeiten an den Filteranlagen $C_{W,R}$ belaufen sich nach Eisenhofer (2017b) auf ca. 2–3 % der Anlagenkomponenten-Kosten ($C_{W,R} = 2,5 \% * C_{A,ges}$). Unter Annahme eines Mittelwerts von 2,5 % können die jährlichen Kosten mit $C_{W,R} = 3.130 \text{ €}$ für den Quarzsand-Filter und $C_{W,R} = 2.688 \text{ €}$ für den Kugelkollektor-Filter abgeschätzt werden.

Die jährlichen Kosten für Betriebsstoffe C_{BS} können nach Peters et al. (2002, S. 268) mit 15 % der Kosten für Wartung und Reparatur angegeben werden ($C_{BS} = 15 \% * C_{W,R}$). Diese belaufen sich damit auf $C_{BS} = 470 \text{ €}$ für den Quarzsand-Filter bzw. $C_{BS} = 403 \text{ €}$ für den Kugelkollektor-Filter.

Kosten für Labordienstleistungen entstehen aufgrund einer Überwachung der Prozessführung und Produktqualität und werden nach Peters et al. (2002, S. 268) mit 10 – 20 % der Arbeitskraftkosten abgeschätzt. Da lediglich die Überwachung des Produktstroms Wasser bei vergleichsweise einfacher Prozessführung vonnöten ist, werden die Kosten für Labordienstleistungen mit 10 % der Arbeitskraftkosten kalkuliert ($C_{LD} = 10 \% * C_{AK}$), sodass diese sich auf $C_{LD} = \text{ca. } 3.280 \text{ €}$ pro Filteranlage belaufen.

Abwasserkosten entstehen ausschließlich in Höhe der jährlichen Rückspülvolumina (Anhang H, variable Produktionskosten, Abwasser). Aufgrund einer vergleichsweise deutlich effizienteren Abreinigung des Kugelkollektor-Filters fallen hier die jährlichen Abwasservolumina deutlich geringer aus. Dies wirkt sich auf die jährlichen Abwasserkosten aus, die unter Annahme eines Abwasser-Entgelts von $2,36 \text{ €/m}^3$ (Statistisches Bundesamt 2014) beim Kugelkollektor-Filter lediglich $C_{AW} = 558 \text{ €}$ betragen gegenüber $C_{AW} = 1.541 \text{ €}$ beim Quarzsand-Filter.

Stromkosten entstehen im Wesentlichen durch den Betrieb der Pumpen und des Kompressors. Die Pumpenleistungen entsprechen dem berechneten Leistungsbedarf nach Anhang G. Ein geringerer Pumpenleistungs- und Rückspülwasserbedarf des Kugelkollektor-Filters hat verminderte Stromkosten zum Ergebnis. So betragen die jährlichen Stromkosten für Zulauf- $C_{S,ZP}$ und Rückspül-Pumpe $C_{S,RP}$ des Kugelkollektor-Filters im Vergleich zum Quarzsand-Filter $C_{S,ZP} = 2.936 \text{ €}$ zu $C_{S,ZP} = 4.017 \text{ €}$ bzw. $C_{S,RP} = 2 \text{ €}$ zu $C_{S,RP} = 17 \text{ €}$. Gegenteilig verhält es sich hinsichtlich des Kompressor-Strombedarfs: deutlich höhere Luftvolumenströme in der offenen Belüftung des Kugelkollektor-Filters haben erhöhte Kompressor-Stromkosten zur Folge ($C_{S,KP} = 2.948 \text{ €}$ gegenüber $C_{S,KP} = 1.194 \text{ €}$).

In der Summe sind die gesamten variablen Produktionskosten C_{VP} beider Filtersysteme vergleichbar: zum laufenden Betrieb der Filteranlagen fallen jährlich variable Produktionskosten in Höhe von $C_{VP} = 51.393 \text{ €}$ für den Quarzsand- und $C_{VP} = 50.499 \text{ €}$ für den Kugelkollektor-Filter an.

Die Nutzungsdauer für Filteranlagen in der Trinkwasseraufbereitung beträgt 25 Jahre (LAWA, 2005). Nach Peters et al. (2002, S. 309) ist die Festkapitalinvestition prozesstechnischer Anlagen abschreibungsfähig. Bei linearer Abschreibung ergeben sich Abschreibungskosten in Höhe von $C_{AS} = 11.634 \text{ €}$ für den Quarzsand-Filter und $C_{AS} = 9.990 \text{ €}$ für den Kugelkollektor-Filter.

Nach aktueller Zinsstatistik (Stand: Mai 2017) vergibt die Deutsche Bundesbank Kredite an nichtfinanzielle Kapitalgesellschaften zu einem Zinssatz von 1,77 %, bei einem Kreditvolumen von 0,25–1 Mio. € mit anfänglicher Zinsbindung und einer Laufzeit von größer 10 Jahren (Deutsche Bundesbank 2019b). Zur Kalkulation der jährlichen Zinskosten C_Z wird die Gesamt-Kapitalinvestition C_{GKI} zu Grunde gelegt ($C_Z = 1,77 \% * C_{GKI}$). Aufgrund der höheren Gesamt-Kapitalinvestition des Quarzsand-Filters im Vergleich zum Kugelkollektor-Filter fallen hier die jährlichen Zinskosten mit $C_Z = 5.720 \text{ €}$ gegenüber $C_Z = 4.912 \text{ €}$ höher aus.

Kommunale Steuern können nach Peters et al. (2002, S. 269) in Abhängigkeit der Besiedlungsdichte anteilig mit 2–4 % (hohe Bevölkerungsdichte) bzw. 1–2 % (niedrige Bevölkerungsdichte) der Festkapitalinvestition (C_{FKI}) abgeschätzt werden. Die anteilige Unternehmensbesteuerung in den USA blieb seit dem Bezugsjahr der Veröffentlichung von Peters et al. (2002) im Jahr 2002 mit knapp 40 % anteilig unverändert und fällt derzeit knapp 10 Prozentpunkte höher aus als in Deutschland (BPB 2010, BMF 2016). Daher werden die Kosten für kommunale Steuern (C_{KS}) unter Annahme eines durchschnittlichen Anteils von 2 % der Festkapitalinvestition kalkuliert ($C_{KS} = 2 \% * C_{FKI}$); diese belaufen sich auf jährlich $C_{KS} = 5.817 \text{ €}$ für den Quarzsand- und $C_{KS} = 4.995 \text{ €}$ für den Kugelkollektor-Filter.

Kosten für die Gebäudeversicherung C_{GV} können nach Peters et al. (2002, S. 269) mit 1 % der Festkapitalinvestition abgeschätzt werden ($C_{GV} = 1 \% * C_{FK}$). Demgemäß betragen die jährlichen Kosten für die Gebäudeversicherung $C_{GV} = 2.909 \text{ €}$ für den Quarzsand- und $C_{GV} = 2.498 \text{ €}$ für den Kugelkollektor-Filter.

Die gesamten Fixkosten C_{FK} belaufen sich in der Summe auf $C_{FK} = 26.080 \text{ €}$ für den Quarzsand- bzw. $C_{FK} = 22.395 \text{ €}$ für den Kugelkollektor-Filter.

Administrative Kosten C_{AM} können nach Peters et al. (2002, S. 270) anteilig mit 15–25 % der Arbeitskosten abgeschätzt werden. Angesichts gering ausgeprägter Vertriebs- und Marketingstrukturen sowie aufgrund der Tatsache, dass eine Lagerhaltung von Rohmaterialien, Zwischen- und Endprodukten entfällt, werden die administrativen Kosten mit 15 % der Arbeitskosten abgeschätzt ($C_{AM} = 15 \% * C_{AK}$). Die geschätzten administrativen Kosten entsprechen den Gesamt-Kosten für allgemeine Aufwendungen C_{AA} ; mit $C_{AM} = 4.923 \text{ €}$ für den Quarzsand-Filter bzw. $C_{AM} = 4.916 \text{ €}$ für den Kugelkollektor-Filter fallen diese vergleichbar aus.

Die hier gegenüber gestellten Verfahren der Entmanganungsfiltration ermöglichen bei einem Durchsatz von $60 \text{ m}^3/\text{h}$ und einer Anlagenverfügbarkeit von 99,5 % die Aufbereitung von knapp 523.000 m^3 Wasser pro Jahr. Im Falle einer Tiefenfiltration dieser Größenordnung über ein Quarzsandbett (0,86–1,35 mm) können die jährlichen Aufbereitungskosten (Produktionskosten gesamt) auf ca. $C_P = 82.400 \text{ €}$ geschätzt werden. Dies entspricht Aufbereitungskosten $C_W = 15,8 \text{ €-Cent/m}^3$ Wasser. Eine Filtration über ein Tiefenfilterbett pulverbeschichteter, katalytisch aktiver Glaskugelkollektoren kostet bei gleichen Durchsatzvolumina $C_P = \text{ca. } 77.800 \text{ €}$ pro Jahr. Anteilig entspricht dies $C_W = 14,9 \text{ €-Cent/m}^3$ Wasser. Unter den gegebenen Voraussetzungen verspricht das Kugelkollektor-gestützte Tiefenfiltrationsverfahren damit ein Einsparpotential von ca. 5,5 % der Aufbereitungskosten verglichen mit einer konventionellen Mangan(II)-Filtration über Quarzsand (Tabelle 30).

Tabelle 30: Kalkulation Aufbereitungskosten jährlich insgesamt und pro Kubikmeter Wasser – Mangan(II)-Filtration mit Quarzsand- und Kugelkollektor-Filter

Parameter	Variable	Quarzsand-Filter Mangan(II)-Filtration 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Mangan(II)-Filtration 0,85–1,07 mm
Produktionskosten gesamt	C_P	82.396 €	77.810 €
Jahresdurchsatz Wasser gesamt	V_W	522.972 m^3	522.972 m^3
KOSTEN WASSER GESAMT	C_W	15,8 €-cent/m^3	14,9 €-cent/m^3

Neben den Kosten der eigentlichen Aufbereitung entstehen Kosten zur Förderung des Grundwassers. Klaus und Walter (2012) kalkulierten jährliche Kosten dreier Bohrbrunnen, deren ursprüngliche Ringraumverfüllung aus Quarzsanden und Kiesen durch Glaskugeln ersetzt wurde. Ihre Betrachtung umfasste einen Brunnen mit einer Förderrate von $60 \text{ m}^3/\text{h}$, entsprechend der Volumenströme im kalkulierten Anwendungsfall. Für diesen entsprechenden Brunnen kalkulierten die Autoren auf Grundlage einer Abschreibungsdauer von 40 Jahren sowie der spezifischen Ergiebigkeit dieses Brunnen jeweils vor und nach seinem Ausbau mit Glaskugeln summarische Energie- und Kapitalkosten in Höhe von $1,6 \text{ €-Cent/m}^3$ für den mit Sand/Kies und $1,2 \text{ €-Cent/m}^3$ für den mit Glaskugeln ausgebauten Bohrbrunnen. Unter der Annahme eines vollständigen Ausbaus des Förderbrunnens und der Filteranlage bis zur Verwendung bzw. Abgabe des Wassers ins Rohrleitungsnetz ergäben sich in der Summe damit folgende Kosten: (a) Sand/Kies-Ausbau und Quarzsand-Filter: $17,4 \text{ €-Cent/m}^3$ Wasser, (b) Glaskugel-Ausbau und Kugelkollektor-Filter: $16,1 \text{ €-Cent/m}^3$ Wasser. Damit lässt sich für einen

Komplett-Ausbau der Aufbereitung mit Glaskugeln/Glaskugelkollektoren gegenüber einer Aufbereitung unter Verwendung von Quarzsanden/Quarzkiesen ein jährliches Einsparpotential von ca. 7,5 % ermitteln.

Wasseraufbereitungskosten variieren in Abhängigkeit der Anlagengröße und der jeweiligen Randbedingungen. Ein unmittelbarer Kostenvergleich der Beispiel-Filter mit Filteranlagen der einschlägigen Entmanganungspraxis ist daher ausgeschlossen. Dennoch können zur groben Einordnung der kalkulierten Aufbereitungskosten Ergebnisse nach Pacini et al. (2014) und Obenauer (2007) herangezogen werden. So ermittelten Pacini et al. (2014) die Aufbereitungskosten einer im Aufstrom betriebenen einstufigen Filteranlage zur Entfernung von Eisen und Mangan in Argentinien. Die Anlage wurde in Abhängigkeit des Bedarfes mit einem Durchsatz von 100 bis 150 m³/h betrieben, das Rohwasser wies Konzentrationen von 0,1 bis 1,6 mg Fe(II)/l und 0,25 bis 0,57 mg Mn(II)/l auf. Nach Umstellung der Anlage vom physikalisch-chemischen Betrieb einer Mangan(IV)-Filtration mit einer Zugabe von Oxidationsmitteln im Filterzulauf auf eine chemikalienlose, mikrobiologisch gestützte Mangan(II)-Filtration konnten die Aufbereitungskosten von 0,46 US-\$/m³ auf 0,28 US-\$/m² reduziert werden. Obenauer (2007) kalkulierte die spezifischen Aufbereitungskosten einer mehrstufigen Filtration eines eisen-, ammonium- und manganhaltigen Grundwassers in der Gemeinde Stemwede. Die Filteranlage wurde mit einem Jahresdurchsatz von 550.000 m³ Wasser bei Eisenkonzentrationen von 9 bis 35 mg/l, Mangankonzentrationen von 0,5 bis 1,0 mg/l und Ammoniumkonzentrationen von 0,5 bis 1,2 mg/l betrieben. Das geförderte Grundwasser wurde über eine Vorfiltration enteist, anschließend eine Restenteisung, Nitrifikation und Entmanganung über eine Rieslerkolonne mit abschließender Filtration über dolomitisches Filtermaterial vorgenommen. Obenauer (2007) kalkulierte für diese Art der Aufbereitung spezifische Gesamtkosten von 0,32 €/m³. Die eigens kalkulierten Aufbereitungskosten einer Entmanganungsfiltration mit Restenteisungsaufgaben über eine einstufige Quarzsand- bzw. Kugelkollektor-Filtration liegen damit im Bereich realistischer Größenordnungen.

9 Zusammenfassung

Ablagerungen von Manganoxiden in Rohrleitungen, Armaturen und Behältern können die Qualität von Trinkwasser beeinträchtigen und technische und hygienische Probleme bei Wasserförderung und Wassernutzung verursachen. Die wirksame und effiziente Entfernung von Mangan aus Wässern ist daher eine wichtige Aufgabe kommunaler und industrieller Wasseraufbereitungsanlagen.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuartiges Tiefenfiltrations-Verfahren zur Entmanganung von Trinkwasser entwickelt, das erfolgreich im Praxisbetrieb erprobt wurde. Im Zentrum der dreistufigen experimentellen Verfahrensentwicklung stand der Einsatz oberflächenfunktionalisierter, katalytisch aktiver Glaskugellkollektoren (MnO_x -78-Kugellkollektoren). Aufbauend auf den Ergebnissen der experimentellen Verfahrensentwicklung wurde erfolgreich ein Anlagen- und Verfahrensdesign einer großtechnischen Mangan(II)-Filtration über ein Filterbett mit MnO_x -78-Kugellkollektoren entworfen und einer ebenfalls konzipierten konventionellen Mangan(II)-Filtration mit Quarzsand-Filterbett gegenübergestellt.

In der ersten Stufe der experimentellen Verfahrensentwicklung wurden die MnO_x -78-Kugellkollektoren auf ihre grundsätzliche Prozesseignung vergleichend mit herkömmlichen in der Entmanganungspraxis zur Anwendung kommenden granularen Filtermaterialien (Quarzsand und Manganerz-Granulat) untersucht und bewertet. Untersuchungen zur Prozesseignung umfassten die Ermittlung der Abriebbeständigkeit, der chemischen Beständigkeit und der hydraulischen Eigenschaften. Die Untersuchungen zur Abriebbeständigkeit wurden im 100-stündigen Luft/Wasser-Rückspülbetrieb des Filterbetts durchgeführt und simulierten einen dreijährigen Praxisbetrieb des Filters mit täglichen Rückspülzyklen à 6 Minuten. Rückspülbedingter Materialbruch im Versuchsverlauf trat nicht auf. Der oberflächliche Abrieb zeugte von einer zufriedenstellenden Abriebfestigkeit der Kugellkollektoren, ein ausbleibender Massenverlust nach ca. 80 h Versuchsdauer lässt auf eine dauerhafte Beständigkeit dieses Materials schließen. Die katalytisch aktive Oberflächenbeschichtung blieb anteilig erhalten. Die chemische Beständigkeit der MnO_x -78-Kugellkollektoren entsprach den Anforderungen des in DIN EN 12904 beschriebenen Prüfverfahrens, eine Auslaugung relevanter Störstoffe über die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung wurde nicht beobachtet. In Bezug auf die hydraulischen Eigenschaften sind die MnO_x -78-Kugellkollektoren den granularen Filtermaterialien der herkömmlichen Aufbereitungspraxis deutlich überlegen. So zeigte das Kugellkollektor-Filterbett geringere Druckverluste über das Filterbett. Ferner waren deutlich geringere Rückspülgeschwindigkeiten zur intermittierenden Bewegung des Filterbetts notwendig, was im Rückspülbetrieb eine hinreichende Abreinigung des Filterbetts bei geringer Bettausdehnung erwarten lässt.

Die Prozessauslegung der physikalisch-chemischen Entmanganungsfiltration über MnO_x -78-Kugellkollektoren in der zweiten Stufe der experimentellen Verfahrensentwicklung gelingt im Zuge einer theoretischen Betrachtung physikalischer und chemischer Einflussfaktoren in Verbindung mit einer empirischen Ermittlung relevanter Einflussgrößen auf die Geschwindigkeit der Entmanganung. Empirisch konnten mathematische Zusammenhänge bezüglich des pH-Werts und der Mangan(II)-Zulaufkonzentration abgeleitet werden, über die in Verbindung mit dem optisch abgeleiteten Bedeckungsgrad sowie den bekannten Einflussfaktoren der Entmanganungspraxis eine verfahrensspezifische Geschwindigkeitskonstante mit $k_{neu} = 2,3 \cdot 10^9 (\pm 0,98 \cdot 10^8)$ ermittelt wurde. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden zwei Bemessungsgleichungen zur Bemessung der Filtergeschwindigkeit bei bekannten Mangan(II)-Zulauf- und Ablaufkonzentrationen und zur Vorhersage der Mangan(II)-Ablaufkonzentration bei bekannter Filtergeschwindigkeit entwickelt. Die Bemessungsgleichung 7.6 zur Vorhersage der Mangan(II)-Ablaufkonzentration wurde im Anschluss mithilfe der unberücksichtigten Ergebnisse der Versuche zur Variation der Filtergeschwindigkeit erfolgreich validiert. Der Zusammenhang der Experimental- und der Simulationsdaten konnte über eine Regressionsanalyse mit einem

Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,824$ beschrieben werden, mit mittlerem absoluten Fehler von $MAE = 0,04 \text{ mg/l}$ und mittlerem relativen Fehler von $MPE = -6 \%$.

Mithilfe etablierter Bemessungsgleichungen nach Graveland (1971), Lamm (1974) und Bohm (1992) konnte die Mangan(II)-Ablaufkonzentration nicht mit hinreichender Genauigkeit abgeschätzt werden. Die Bemessungsgleichungen nach Lamm (1974) und Bohm (1992) berücksichtigen ausschließlich mikrobiologisch eingearbeitete Tiefenfilter und prognostizieren daher deutlich geringere Mangan(II)-Konzentrationen im Filtrat. Im Falle der Bemessungsgleichung nach Graveland (1971) gelingt es dennoch über eine Implementierung des Bedeckungsgrades und der feuchten anstellen der trockenen Schüttungsporosität die Mangan(II)-Ablaufkonzentration hinreichend präzise vorherzusagen. Damit können sowohl die eigens entwickelte Bemessungsgleichung als auch die modifizierte Bemessungsgleichung nach Graveland (1971) zur Vorhersage der Mangan(II)-Ablaufkonzentration einer rein physikalisch-chemischen Entmanganungsfiltration über ein MnO_x -78-Kugelkollerbett unter Berücksichtigung gegebener Randbedingungen herangezogen werden.

Über die Versuchsergebnisse zur Prozessauslegung wurden erfolgreich die Ausgangsbedingungen eines halbertechnischen 60-tägigen Praxisversuches definiert. Die Prozessbedingungen dieses Versuchs mit Rohwasser des Freisinger Veitshofbrunnens in der dritten Stufe der experimentellen Verfahrensentwicklung wurden erfolgreich mithilfe von Stabilitätsfeld-Diagrammen und über die Berechnung der pH-Werte der Mangan(II)-Carbonat- und der Calciumcarbonat-Sättigung im laufenden Betrieb jeweils ohne und mit Mangan(II)-Dosierung im Zulauf charakterisiert. Im Versuchsverlauf zeigte sich eine mikrobiologische Einarbeitung des Filterbetts nach 10 Tagen Versuchszeit. Die – im Vergleich zu herkömmlichen inaktiven Filtermaterialien – beschleunigte Ansiedelung einer manganoxidierenden Mikroflora wird mit adsorbierten Mangan(II)-Ionen sowie guten Aufwuchsbedingungen an der strukturierten Kollektoroberfläche in Verbindung gebracht: Einerseits lieferten Mangan(II)-Ionen an der Materialoberfläche ausreichend Substrat zur Vermehrung manganoxidierender Mikroorganismen, andererseits stellte sich eine strukturierte Oberfläche infolge des anfänglichen Filterbetriebes unter deutlich verstärkter Entsäuerung des Zulaufwassers und damit verbundener verstärkter Calcit-Ausfällungen bei pH-Werten des Zulaufwassers über der Calciumcarbonat-Sättigung ein. Im laufenden Versuchsbetrieb konnten durch schrittweise Erhöhung der Filtergeschwindigkeit auf maximal $28,3 \text{ m/h}$ bei minimalen Leerbettverweilzeiten von $2,1 \text{ min}$ sehr effiziente Betriebsbedingungen im Vergleich zur herkömmlichen Mangan(II)-Filtration, mit $v_{max} = 10,5 \text{ m/h}$ und $EBCT_{min} = 11,5 \text{ min}$, erreicht werden. Die Manganentfernung war bereits in $0,75 \text{ m}$ Betttiefe vollständig abgeschlossen. Calcit, Eisen- und Manganoxide sowie Silikate lagerten sich auf der Materialoberfläche ab und verursachten gleichmäßiges, geringfügiges Kornwachstum. Infolge periodischen kontrollierten Lufteintrags und regelmäßiger Rückspülungen konnten die MnO_x -78-Kugelkollektoren durch anteiligen Austrag akkumulierter Ausfällungen dennoch ihre charakteristische Kugelform bewahren. Verbackungen und Verklebungen im Kugelkollektorbett wurden nicht beobachtet, der Grenzfilterwiderstand von $0,5 \text{ bar}$ wurde auch bei maximaler Filtergeschwindigkeit nicht überschritten. Mikrobiologische Untersuchungen nach Versuchsende zeigten, dass sich mikrobiologische Gemeinschaften im Vergleich Rohwasser und Filterbett deutlich voneinander unterschieden. Artenreichtum (Richness), Evenness und Biodiversität nahmen im Filterbett deutlich ab. Einzelne Spezies verloren an Dominanz oder waren nicht mehr nachweisbar, während sich andere selektiv im Filterbett, d.h. insbesondere im obersten Bettviertel, ansiedelten und dominierten. Insbesondere die Dominanz der T-RFs 120 und deren deutlich abnehmende relative Häufigkeit unterhalb der Bettmitte werden als deutlicher Hinweis gewertet, dass diese OTU einer mikrobiologischen Spezies zugeordnet werden kann, die maßgeblich an der Manganoxidation im Filterbett beteiligt war. Die im Vergleich zur herkömmlichen Mangan(II)-Filtration hervorragende Entmanganungsleistung kann durch optimale Fließbedingungen im Filterbett

sowie durch die definierten Sinkeigenschaften der Glaskugelkollektoren im Anschluss der Rückspülung begründet werden. So wird infolge der sehr hohen Filtergeschwindigkeit sowie der gleichmäßigen Durchströmung des Kugelkollektorbetts ein beschleunigter und intensivierter diffusiver Stoffaustausch von Mangan(II)- gegen Wasserstoffionen am stationären Flüssigkeitsfilm der Kollektoroberfläche vermutet, der sich infolge des definierten Porenraums und einer hohen Permeabilität des Kugelkollektorbetts einstellte. Darüber hinaus förderten vermutlich die formbedingten, definierten Sinkeigenschaften der Kugelkollektoren eine gleichmäßigere Bettschichtung nach Rückspülung mit der Folge, dass sich stabil besiedelte Kugelkollektoren wiederholt in oberer Schichtung ablagerten und die Entmanganung im Anschluss der Rückspülung erneut katalysierten.

Auf Grundlage der Versuchsergebnisse der experimentellen Verfahrensentwicklung wurde ein Anlagen- und Verfahrensdesign einer großtechnischen Mangan(II)-Filtration über katalytisch aktive Glaskugelkollektoren entworfen und einer ebenfalls konzipierten konventionellen Mangan(II)-Filtration mit Quarzsand-Filterbett gegenübergestellt. Der Quarzsand-Filter wurde nach betrieblichem Standard mit einer Filtergeschwindigkeit von 10,0 m/h und einer Filterbetttiefe von 2 m, die Tiefenfiltration mithilfe katalytisch aktiver Glaskugelkollektoren mit 19,8 m/h ($v_{max} = 28,3$ m/h mit Sicherheitszuschlag von 0,7) und 1 m Filterbetttiefe bemessen. Sowohl Quarzsand- als auch Kugelkollektor-Filter wurden beispielhaft für einem Durchsatz von 60 m³/h ausgelegt. Für die jeweiligen Bedingungen konnte der Leistungsbedarf von Zulauf- und Rückspül-Pumpe erfolgreich unter Verwendung der ermittelten hydraulischen Kennwerte über die Gesamt-Energiebilanz des Fließsystems berechnet werden. Die Verfahrensführung der Rückspülung wurde unter Berücksichtigung der hydraulischen Untersuchungen sowie der Betrachtungen zur Abriebfestigkeit konzipiert. Einsparungen im Anlagendesign ergeben sich beim Kugelkollektor-Filter infolge einer kleineren Dimensionierung des Tiefenfilters, des Frischwasserbehälters, der Rückspülverrohrung sowie in Bezug auf Zulauf- und Rückspül-Pumpe. Auf eine Kaliumpermanganat-Dosierstation kann aufgrund einer schnellen mikrobiologischen Einarbeitung des Filterbetts verzichtet werden. Der Energiebedarf der Pumpen fällt geringer aus, ebenso die Abwasservolumina der Rückspülung. Anlagentechnisch aufwendiger und energieintensiver ist hingegen die Belüftung des Zulaufwassers über einen Flachbettbelüfter.

Im Zuge der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden die Investitionskosten des konservativ konzipierten Kugelkollektor-Filters einschließlich begleitender Anlagenkomponenten auf rund 278.000 € geschätzt. Die Investitionskosten der Quarzsand-Filter-Anlage fallen mit gut 323.000 € höher aus. Die jährlichen Aufbereitungskosten belaufen sich auf knapp 78.000 € für das neuartige Tiefenfiltrations-Verfahren über MnO_x-78-Kugelkollektoren und gut 82.000 € für die herkömmliche Mangan(II)-Filtration über ein Quarzsand-Filterbett. Wird eine Anlagenverfügbarkeit von 99,5 % zugrunde gelegt, können je Filteranlage ca. 523.000 m³ Wasser pro Jahr aufbereitet werden. Bezogen auf den Kubikmeter Wasser entstehen damit Aufbereitungskosten in Höhe von 14,9 €-Cent/m³ Wasser für die MnO_x-78-Kugelkollektor-Filtration, wohingegen die Aufbereitung manganhaltigen Trinkwassers über eine konventionelle Quarzsand-Filtration 15,8 €-Cent/m³ Wasser kostet. Damit ergibt sich ein relatives monetäres Einsparpotential von 5,5 % pro Kubikmeter Wasser.

10 Ausblick

Die Entwicklung des Tiefenfiltrations-Verfahrens zur Entmanganung von Trinkwasser mithilfe katalytisch aktiver Kugelkollektoren verlief erfolgreich. Als neuartiges Filtermaterial fanden Glaskugeln Verwendung, deren Oberfläche mattiert und in der Folge mit einem katalytisch aktiven Manganerzpulver beschichtet wurde. Diese MnO_x -78-Kugelkollektoren wurden erfolgreich bezüglich Ihrer grundsätzlichen Prozesseignung auf ihre Abriebfestigkeit, ihre chemische Beständigkeit und ihre hydraulischen Eigenschaften untersucht. Im Zulauf eines Pilotfilters wurden Filtergeschwindigkeit, pH-Wert und Mangan(II)-Zulaufvariation variiert und die Auswirkungen auf die Geschwindigkeit der Entmanganung bewertet. In der Folge konnten zwei Bemessungsgleichungen zur Auslegung einer physikalisch-chemischen Entmanganungsfiltration über MnO_x -78-Kugelkollektoren entwickelt und die optimalen Bedingungen für den anfänglichen Praxisbetrieb ermittelt werden. Im 60-tägigen Praxisversuch wurde das Prozessverhalten im Hinblick auf Filtration und Filterspülung untersucht und bewertet. Aufbauend auf den Erkenntnissen der Versuche zur Prozesseignung und zum Prozessverhalten wurde ein Anlagen- und Verfahrensdesign entwickelt, welches einer ebenfalls konzipierten konventionellen Mangan(II)-Filtration über ein Quarzsand-Filterbett gegenübergestellt wurde. Eine vergleichende Darstellung beider Verfahren erlaubte abschließend eine Beurteilung des entwickelten Tiefenfiltrations-Verfahrens in Bezug auf die Investitionskosten der Filteranlage und die Aufbereitung des Trinkwassers.

Die MnO_x -78-Kugelkollektoren zeigen eine zufriedenstellende, aber dauerhafte Abriebfestigkeit, weisen eine hohe chemische Beständigkeit auf und besitzen exzellente hydraulische Eigenschaften. Die physikalisch-chemische Entmanganungsfiltration kann mithilfe einer eigens entwickelten Bemessungsgleichung zuverlässig ausgelegt werden. Im 60-tägigen Praxisversuch war das aktivierte Kugelkollektorbett nach 10 Tagen vergleichsweise schnell mikrobiologisch eingearbeitet. Ein störungsfreier Anlagenbetrieb mit ausgezeichneter Entmanganungsleistung bei rapider Abnahme der Mangan(II)-Konzentration im Filterbett konnte für Filtergeschwindigkeiten bis 28,3 m/h beobachtet werden. Das Filterbett bewahrte im laufenden Anlagenbetrieb seine hydraulischen Eigenschaften durch periodischen Lufteintrag und regelmäßige Rückspülungen; Verbackungen wurden nicht beobachtet, das Filterkornwachstum fiel unter den abschließenden Versuchsbedingungen marginal aus. Allerdings konnten die Kugelkollektoren nur anteilig abgereinigt werden. In der vergleichenden Betrachtung von Kugelkollektor- und Quarzsand-Filter kann ein Kugelkollektor-Filter wirtschaftlicher betrieben werden, mit Einsparpotentialen von 5,5 % der Aufbereitungskosten pro Kubikmeter Wasser.

Nachfolgende Arbeiten sollten auf eine weitergehende Optimierung des Tiefenfiltrations-Verfahrens sowie auf eine Weiterentwicklung der katalytisch aktiven Kugelkollektoren abzielen. Eine Ausweitung der praktischen Versuche zur Erprobung von Kugelkollektoren bei variierenden Randbedingungen, ggfs. vergleichend mit einer Quarzsand-Mangan(II)-Filtration, würden die Voraussetzung schaffen das entwickelte Tiefenfiltrations-Verfahren einschließlich möglicher Störeinflüsse noch umfassender bewerten zu können.

Die Filtergeschwindigkeit stellt nach Adin und Hatuki (1991) die maßgebliche Prozessvariable zur weitergehenden Reduzierung der Aufbereitungskosten dar. Daher sollten die Grenzen maximal möglicher Filtergeschwindigkeiten im Anlagenbetrieb erprobt werden. Die beobachteten Filtergeschwindigkeiten im störungsfreien Filterbetrieb fielen im Vergleich zu den Filtergeschwindigkeiten der gängigen chemikalienlosen Entmanganungspraxis mit 28,3 m/h zu 10,5 m/h um den Faktor 2,7 höher aus. Auch die minimale Leerbettverweilzeit von $EBCT_{min} = 2,1 \text{ min}$ erwies sich als ausreichend um Mangan vollständig zu eliminieren; eine Leerbettverweilzeit, die im Gegensatz zu empfohlenen minimalen Leerbettverweilzeiten nach Bruins et al. (2014b) von $EBCT_{min} = 11,5 \text{ min}$ gar um den Faktor 5,4 geringer ausfällt. Weitere Stufenerhöhungen im Betrieb des Pilotfilters waren aufgrund vollständiger Ventilöffnungen und maximal gewählten Pumpendrucks nicht umzusetzen. Da Mangan jedoch auch

bei einer Filtergeschwindigkeit von 28,3 m/h bereits in 0,5 m Betttiefe nahezu vollständig abgeschieden wurde, ist eine weitergehende Anhebung der Filtergeschwindigkeiten wahrscheinlich möglich ohne die Entmanganungsleistung zu beeinträchtigen. Auch vor dem Hintergrund einer Erhöhung der Gesamtgeschwindigkeitskonstante bei wachsender Filtergeschwindigkeit gemäß Gleichung 7.6 ist von einer nochmals erhöhten Entmanganungsleistung auszugehen. Aufgrund der ausgezeichneten hydraulischen Formeigenschaften der Kugelkollektoren in Verbindung mit der vergleichsweise geringen Filterbetthöhe haben selbst deutlich höhere Filtergeschwindigkeiten keine Überschreitung des für geschlossene Schnellfilter empfohlenen Grenzfilterwiderstands von 0,5 bar zur Folge (Bohm 1992, S. 124), sodass im eingearbeiteten Kugelkollektorbett Filtergeschwindigkeiten von 35–45 m/h ohne Beeinträchtigung der Entmanganung als realistisch eingeschätzt werden.

Erfolg versprechen Weiterentwicklungen in der Beschichtungstechnologie der Trägerkugeln. So konnten erfolgreich Glaskugelkollektoren nasschemisch mit Manganoxid beschichtet werden, die den hier verwendeten funktionalisierten Glaskugelkollektoren im labortechnischen Batch-Versuch hinsichtlich ihrer Beladungskapazität deutlich überlegen waren (Rose et al. 2017). Abbildung 35 stellt exemplarisch einen Kugelkollektor einer pulverbeschichteten Charge (vgl. 6.1.1) einem nasschemisch beschichteten Kugelkollektor nach Rose et al. (2017) gegenüber. Die nasschemische Beschichtung wurde auf Grundlage der Arbeiten von Merkle et al. (1997) weiterentwickelt. Hierzu wurde eine 500 g Schüttung mattierter Glaskugeln (0,75–1,2 mm) in eine Laborsäule eingebracht, die über einen Zeitraum von 90 Minuten im Kreislauf von einer Mangansulfatlösung durchströmt und bis zu einer Betaausdehnung von 40 % fluidisiert wurde. Über eine anfängliche 50-minütige Dosierung einer Kaliumpermanganatlösung am Fuße der Laborsäule konnte eine ebenmäßige, dichte Abscheidung von Manganoxiden auf der Oberfläche der Glaskugeln realisiert werden (Abbildung 35 unten).

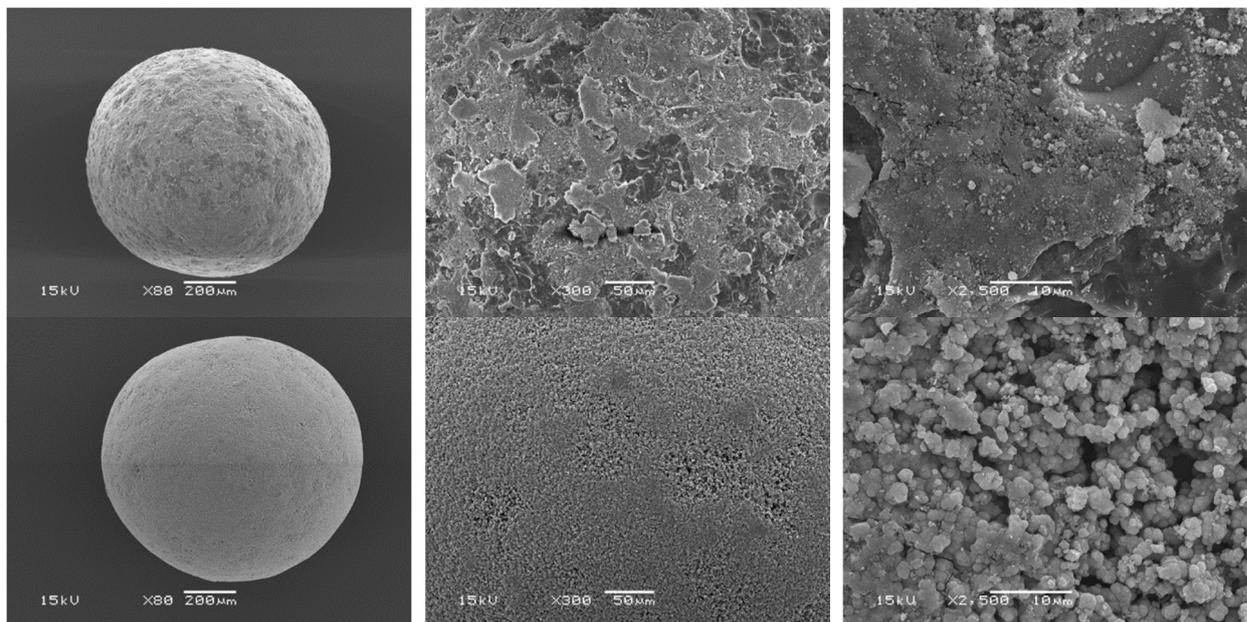


Abbildung 35: MnO_x -beschichteter Kugelkollektor – MnO_x -78-Kugelkollektor (oben), nasschemisch beschichteter MnO_x -Kollektor (unten) in jeweils 100-facher (a, links), 300-facher (b, Mitte) und 2.500-facher Vergrößerung (c, rechts)

Auf der Oberfläche der nasschemisch beschichteten Glaskugelkollektoren ist in 100- und 300-facher Vergrößerung eine dichte, gleich- und ebenmäßige sowie vollständige Manganoxidbeschichtung erkennbar. In 2500-facher Vergrößerung lassen sich kugelförmig-geschichtete Strukturen im einstelligen

gen Mikrometerbereich beobachten (Abbildung 35 unten). Der MnO_x -78-Kugelkollektor zeigt hingegen eine ungleichmäßige, unvollständige Beschichtung, die in 100- und 300-facher Vergrößerung anhand der dunklen Stellen sichtbar wird und im Zuge der Betrachtungen in 7.2.2 anteilig nur 62 % der Kollektorfläche bedeckt; in 2500-facher Vergrößerung werden Absplitterungen auf der Glaskugeloberfläche mit gänzlich unbeschichteten Arealen beobachtet (Abbildung 35 oben). Auch wenn die nasschemisch beschichteten Kugelkollektoren aufgrund mengenmäßig zu kleiner Chargen nicht unter Praxisbedingungen getestet werden konnten, wird aufgrund der vollständigen, gleich- und ebenmäßigen, in 2500-facher Vergrößerung gut sichtbaren sehr strukturierten Oberfläche eine weitere Verbesserung der grundsätzlichen Prozesseignung und Funktionalität vermutet. Die ebenmäßige dichte Struktur lässt Rückschlüsse auf eine größere Abriebfestigkeit zu. Die vergleichsweise hohe Reinheit der Mangansulfat- und Kaliumpermanganatlösung und in der Folge auch der Manganoxidablagerungen lässt eine im Vergleich zu den MnO_x -78-Kugelkollektoren geringere Elution von Störstoffen erwarten. Eine negative Beeinträchtigung der hydraulischen Eigenschaften wird aufgrund der gleichmäßigen Schichtausprägung nicht vermutet. Gegebenenfalls kann die höhere Adsorptivität gegenüber Mangan(II) die Zeit im Filter bis zur mikrobiologischen Einarbeitung, ähnlich wie bei kommerziell erhältlichen manganoxidhaltigen Filtermaterialien (vgl. 5.2.2), überbrücken. Eine hohe Konzentration adsorbierter Mangan(II)-Ionen an der Kollektoroberfläche sowie die erhöhte auf mikroskopischer Ebene zu beobachtende Rauheit der nasschemisch beschichteten Kollektoren sprechen zudem für eine schnelle Einarbeitung des Tiefenfilterbetts im Praxisbetrieb.

Eine nasschemische Herstellung größerer Chargen nasschemisch beschichteter Glaskugelkollektoren von 25–30 kg würde eine anschließende Erprobung unter Praxisbedingungen im Pilotfilter ermöglichen. Untersuchungen zur Einarbeitungszeit, das Austesten der maximal möglichen Filtergeschwindigkeit, das Verhalten während Filtration und Rückspülung sowie die Mikrobiologie im Filterbett sollten in diesem Kontext detailliert untersucht werden. Auch das minimal notwendige Verhältnis vom Luftvolumenstrom zum Wasservolumenstrom sollte ermittelt werden. Über diesen Ansatz können mögliche Calciumcarbonat-Ausfällungen, welche sich infolge einer Überschreitung des pH-Werts der Calciumcarbonat-Sättigungskonzentration einstellen, weitergehend minimiert bzw. gänzlich vermieden werden. Sollte der minimale Luftvolumenstrom derart bemessen sein, dass der pH-Wert der Calciumcarbonat-Sättigung überschritten wird, sollte eine pH-Wert-Erniedrigung im Ablauf der Filteranlage über eine Säuredosierung bzw. über einen Eintrag von CO_2 in Erwägung gezogen werden um mögliche spätere Ausfällungen im Leitungsnetz auszuschließen.

Der Einsatz der MnO_x -78-Kugelkollektoren bzw. – bei gegebener Eignung – der nasschemisch beschichteten Kugelkollektoren sollte daraufhin an verschiedenen Versuchsstandorten mit unterschiedlichen Wassermatrizes unter Praxisbedingungen erprobt werden. Das Ziel dieser Versuche sollte sein die konkreten physikalischen und chemischen Einflussfaktoren, welche die massive Beschleunigung der Geschwindigkeit der mikrobiologisch gestützten Entmanganungsfiltration bedingen, zu erfassen und in eine Bemessungsgleichung zu überführen. Über eine derartige Bemessungsgleichung könnten (mikrobiologisch eingearbeitete) Mangan(II)-Filter konzipiert werden. Eine praxisgerechte Auslegung würde den Aufbau einer Mangan(II)-Filtration über ein Tiefenfilterbett katalytisch aktiver Glaskugelkollektoren ermöglichen. Die beschriebenen Vorteile der nasschemisch beschichteten Kugelkollektoren bei einem Einsatz im Tiefenfilter in Verbindung mit der Möglichkeit zur Maximierung der Filtergeschwindigkeit lassen eine sehr leistungsfähige Mangan(II)-Filtration erwarten. Damit sind Einsparpotentiale der Aufbereitungskosten einer Mangan(II)-Kugelkollektor-Filtration gegenüber einer Mangan(II)-Quarzsand-Filtration wesentlich über die ermittelten 5,5 % pro Kubikmeter Wasser zu erwarten. Somit besitzt dieses Tiefenfiltrations-Verfahren mit katalytisch aktiven Glaskugelkollektoren mittel- bis langfristig deutliches Potential sich als konkurrenzfähiges Aufbereitungsverfahren in der Entmanganungspraxis erfolgreich zu etablieren.

Anhang

A Wasserqualitäten am Versuchsstandort

Tabelle 31: Inhaltsstoffe der verwendeten Rohwässer

Bezeichnung	Leitungswasser Stadtwerke Freising Analyse vom 18.11.2014		Brunnenwasser Veitshof Freising Analyse vom 14.03.2016		Brunnenwasser Veitshof Freising Analyse vom 27.07.2016	
	Messwert	Einheit	Messwert	Einheit	Messwert	Einheit
Aluminium	0,03	mg/l	0,03	mg/l	<0,01	mg/l
Ammonium	<0,1	mg/l	<0,1	mg/l	<0,1	mg/l
Chlorid	34,4	mg/l	4,5	mg/l	4,3	mg/l
Eisen	<0,01	mg/l	0,3	mg/l	0,29	mg/l
Färbung (Spektr. Absorpkoef. 436 nm)	<0,1	1/m	<0,1	1/m	<0,1	1/m
Geruchsschwellenwert	0	TON	0	TON	0	TON
Geschmack	neutral		neutral		neutral	
Leitfähigkeit (Messung vor Ort 25°C)	727	µS/cm	501	µS/cm	532	µS/cm
Mangan	<0,01	mg/l	0,08	mg/l	0,08	mg/l
Natrium	23,7	mg/l	4,4	mg/l	4,2	mg/l
Nitrat	18,0	mg/l	<0,1	mg/l	<0,1	mg/l
Nitrit	<0,05	mg/l	<0,05	mg/l	<0,05	mg/l
TOC	<0,2	mg/l C	<0,2	mg/l C	0,9	mg/l C
Oxidierbarkeit (KMNO4-Index)	0,8	mg/l	0,2	mg/l	0,2	mg/l
Sulfat	34,5	mg/l	26,6	mg/l	23	mg/l
Trübung	0,19	NTU	2,36	NTU	0,84	NTU
pH-Wert	7,3		7,5		7,5	
Calcit Lösekapazität	-14,87	mg/l	-12,47	mg/l	-12,35	mg/l
Basekapazität bis pH 8,2	0,20	mmol/l	0,13	mmol/l	0,17	mmol/l
Ortho-Phosphat	<0,1	mg/l	<0,1	mg/l	<0,1	mg/l
p-Wert (Säurekapazität bis 8,2)	<0,05	mmol/l	<0,05	mmol/l	<0,05	mmol/l
Calcium	94,7	mg/l	70,0	mg/l	69	mg/l
Magnesium	26,1	mg/l	26,4	mg/l	25,5	mg/l
Kalium	3,0	mg/l	0,9	mg/l	0,9	mg/l
Gesamthärte	19,3	°dH	15,9	°dH	15,5	°dH
Carbonathärte	16,5	°dH	14,5	°dH	15,5	°dH
Nichtcarbonathärte	2,7	°dH	1,4	°dH	<0,1	°dH
Restalkalität	11,9	°dH	10,8	°dH	12,7	°dH
m-Wert	5,9	mmol/l	5,17	mmol/l	5,82	mmol/l
Temperatur (Messung vor Ort)	14,4	°C	15,8	°C	15,1	°C
Sauerstoff (Messung vor Ort)	5,1	mg/l	1,7	mg/l	1,1	mg/l

B Anlagenaufbau, Gerät- und Messtechnik

Multifilter

In einem Multifilter wurden im Vorfeld der Verfahrensentwicklung vergleichende Untersuchungen unterschiedlich beschichteter Kugelkollektoren vorgenommen. Der Multifilter war mit einem Vorlagebehälter ($V = 0,5 \text{ m}^3$) und vier parallel betriebenen, nicht rückspülbaren transparenten PVC-Filtermodulen ($V = 106 \text{ m}^3$, $d = 0,15 \text{ m}$, $h = 0,6 \text{ m}$) ausgestattet, in dem bis zu vier Filtermaterialien parallel auf ihr Durchbruchverhalten hin untersucht werden konnten. Eine UV-Anlage behandelte das Zulaufwasser um den Eintrag einer manganoxidierenden Mikrobiologie zu unterbinden und somit ausschließlich die physikalisch-chemische Funktionalität der getesteten Kugelkollektoren bewerten zu können. Mithilfe eines automatisierten photometrischen Analysesystems wurden kontinuierlich Wasseproben aus dem Zulauf sowie aus den Abläufen der einzelnen Filtersäulen entnommen und online auf ihre Mangankonzentration hin untersucht. Im Zuge dieses Kugelkollektor-Screenings wurden unterschiedlich beschichtete Kugelkollektoren auf ihre Funktionalität zur Entmanganung hin untersucht und bewertet. Die höchste Funktionalität wiesen die MnO_x -78-Kugelkollektoren auf, welche integraler Bestandteil des hier entwickelten Tiefenfiltrationsverfahrens sind.

Da der Multifilter ausschließlich im Zuge des zeitlichen vorgelagerten Kugelkollektor-Screenings zur Anwendung kam, wird auf eine detaillierte Darstellung verbauter Gerätetechnik und weiterer Anlagenkomponenten verzichtet.

Pilotfilter

Der Multifilter wurde zur weitergehenden Verfahrensentwicklung in den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Pilotfilter umgebaut. Hierzu wurden konstruktive Änderungen des Vorlagebehälters und der Filtermodule vorgenommen. So wurde der $0,5 \text{ m}^3$ fassende Vorlagebehälter durch drei PVC-Kellertanks mit je $1,0 \text{ m}^3$ Füllvolumen ersetzt. Die Luftbeaufschlagung des ersten Vorlagebehälters wurde unter Verwendung eines Kompressors über einen Belüftungsteller realisiert. Die Probenahme erfolgt mithilfe eines tragbaren automatischen Probenehmers nach dem Vakuumprinzip mit integriertem Verteiler in bis zu 24 Flaschen. Die UV-Desinfektion wurde entkoppelt, das photometrische Analysesystem außer Betrieb genommen. Alle weiteren Anlagenkomponenten, so auch die Messtechnik, blieben unverändert. Die nachfolgenden Beschreibungen zur erstmaligen Kalibrierung und Validierung verwendeter Messtechnik umfassen somit die Vorgehensweise vor Inbetriebnahme des Multifilters.

Anlagentechnik und -komponenten

Zulauf-Pumpe

Bei der Zulauf-Pumpe handelt es sich um eine horizontale Blockpumpe MGE 71B2-CMS1D-C der Firma Grundfos mit integriertem Frequenzumrichter. Die Pumpe fördert das Rohwasser mit einem konstanten Förderdruck von 3,7 bar in die Versuchsanlage und ist über den Volumenstrom geregelt.

Dosier-Pumpe

Das Zulaufwasser wird mit selbstansaugenden Präzisions-Membranpumpen des Typs SMART Digital DDA 7.5–16 der Firma Grundfos aufdosiert. Die Dosiergenauigkeit wird indirekt über die Einstellung der Soll-Mangan-Zulaufkonzentration von $0,5 \text{ mg/l}$ durch Dosierung einer Mangansulfatlösung sowie des Soll-pH-Werts von pH 7,5 und pH 8 über Dosierung von Natronlauge überprüft. Die jeweiligen Soll-Konzentrationen werden anhand von Mangan-Zulaufmessungen bzw. durch pH-Messungen mit dem pH-Sensor Orbisint CPS11D-7AA bestätigt.

Tabelle 32 listet die Anlagentechnik und -komponenten des Pilotfilters.

Tabelle 32: Anlagenkomponenten und Gerätechnik des Pilotfilters

Anlagenkomponente	Anlagentechnik und -aufbau
Zulauf-/Rückspül-Pumpe	Frequenzgeregelter Blockpumpe MGE 71B2-CMS1D-C der Firma Grundfos
Dosierpumpen	1x Membranpumpe SMART Digital DDA 7.5–16 der Firma Grundfos zur Mangandosierung 1x Membranpumpe SMART Digital DDA 7.5–16 optionale der Firma Grundfos zur Säure-/ Laugedosierung
Kompressor	Steuerluftkompressor Drive Standard 290, Volumen Druckbehälter 50 l, Ansaugleistung 290 l/min
Schaltschrank	Schaltschrank inkl. Simatec SPS-Steuerung S7300 mit CPU 313C, Touch Panel MP 277, 8“
Software	Field Data Manager MS20 zur Datenerfassung und Visualisierung
Partikelfilter Zulauf	GENO®-Feinfilter Typ FS-B mit 50 µm Filterkerze
Vorlagebehälter	3x PVC-Kellertank Rotex Variocistern TVA-1000B und TVA-1000B; Volumen V = 3x 1000 l; 780x780x1900 mm
Belüftungsteller	D-Rex 9“ Tellerbelüfter OTT System GmbH & Co. KG
Füllstandsmessgerät	GENO®-Multi Niveau Kupplung Füllstandsmessgerät mit Druckmessumformer zur Erfassung des Behälterfüllstandes
Dosierbehälter	2x PVC; Volumen V = 60 l
Filtermodul	1x PVC transparent; Volumen V = 265 l; Innendurchmesser $d_{FM} = 0,15$ m; Höhe $h_{FM} = 1,5$ m, Probenahmehöhe
Auffangbehälter	1x PVC; Volumen V = 60 l
Probenehmer	Maxx P6 L Vakuum, 24x 1 l
Verrohrung	PVC DN 15, DN 8
Durchflussarmatur	Flowfit W CPA250 für pH, E _n , T, O ₂

Messtechnik

Mangankonzentration

Die Bestimmung der Mangankonzentration wurde photometrisch im Labor mithilfe des Testsets Nanocolor® (Test Mangan 1–60) mit Spektralphotometer Nanocolor® 500 D (jeweils Machery-Nagel) in 50 mm Rechteckküvetten aus optischem Glas nach DIN 38406-E2 vorgenommen. Zum Ausschluss von Matrixeffekten wurde eine Kalibriergerade durch Verdünnung einer Mangan-Standardlösung ($c(Mn^{2+}) = 100$ mg/l) auf 0,2; 0,4; 0,6 mg/l Mangan(II) erstellt.

pH-Wert

Der pH-Wert wird digital mit dem pH-Sensor Orbisint CPS11D-7AA der Firma Endress+Hauser über eine elektrochemische Potentialdifferenzmessung mit einem integrierten Ag/AgCl Referenzsystem gemessen. Eine Kalibrierung wird vor Inbetriebnahme mit Standardpufferlösungen bei pH 4 und pH 7 vorgenommen. Eine Messvalidierung wird mit Pufferlösungen bei pH 6; pH 6,79; pH 7,413 und pH 10 erreicht. Zur Simulation der Realbedingungen (kontinuierliche Umströmung) wird die Sonde bei Kalibrierung und Validierung im Messmedium bewegt. Die Messsonde wird jeweils vor Versuchsbeginn sowie regelmäßig im Versuchsverlauf mit Standardpuffer bei pH 4 und pH 7 kalibriert.

Redoxpotential

Das Redoxpotential wird mit einer Gel-Elektrolytelektrode mit Teflondiaphragma (Redox/ORP-Sensor Orbisint CPS12D-7NA21 der Firma Endress+Hauser) gemessen. Die Messung erfolgte anfänglich mit Goldstift und einer Ag/AgCl Ableitung als Referenz. Vor Inbetriebnahme wird der vorkalibrierte Sensor unter kontinuierlicher Bewegung über eine Einpunktkalibrierung mit einem 220 mV Kalibrierpuffer (25 °C) wiederholt kalibriert und mit einer 475 mV Redoxpufferlösung validiert. Jeweils vor Versuchsbeginn werden Kontrollmessungen im 220 mV Kalibrierpuffer vorgenommen. Trotz regelmäßiger Reinigung und Kalibrierung mit Standardpuffer 220 mV (25 °C) stellte sich ein starker Drift der Messwerte ein, sodass ein Elektrodentausch im Verlauf des Langzeitversuches zum Prozessverhalten nach ca. 1700 Bettvolumina vorgenommen wurde. Die Elektrode Orbisint CPS12D-7NA21 mit Goldstift wurde durch eine Orbisint CPS12D-7PA21 mit Platinring ersetzt, in deren Folge sich die Messwerte stabilisierten. Vor Einbau der neuen Elektrode wurde eine Einpunkt-Kalibrierung mit 220 mV Kalibrierpuffer (25 °C) ausgeführt.

Sauerstoffkonzentration und Temperatur

Sauerstoffkonzentration und Temperatur werden mit einem digitalem Sauerstoffsensor Oxymax COS22D-AA1A2B22 der Firma Endress+Hauser erfasst. Vor Inbetriebnahme wird die Sauerstoffsonde in einem auf 20 °C temperierten im Wasserbad befindlichem Reaktor in sauerstoffgesättigtem Wasser (Drucklufteintrag über eine Glasfritte) kalibriert. Eine Validierung der Sauerstoffmessung findet bei 10–40 °C in Luftsauerstoff-gesättigter wässriger Lösung statt. Die Temperaturmessung wird mithilfe eines DKD-zertifizierten Thermometers validiert. Jeweils vor Versuchsbeginn wird eine Einpunkt-Kalibrierung in sauerstofffreier wässriger Lösung (Einstellung mittels Oxi-Null-Tabletten der Firma WTW) vorgenommen.

Durchfluss Wasser

Die magnetisch-induktiven Durchflussmessgeräte Promag H 50 der Firma Endress+Hauser wurden werkseitig für typische Temperaturen von 15–45 °C bei 0,5–7 bar und in Anlehnung an DIN EN 29104 erfolgreich kalibriert. Somit erfüllen die Durchflussmessgeräte im Zu- und Ablauf der Pilotanlage unter Einhaltung des Fehlerintervalls von $\pm 0,5$ % vom Messwert (vgl. Anhang C Tabelle 34) die nach Hersteller definierten Anforderungen. Damit entfallen eine wiederholte Kalibrierung nach Einbau und die Notwendigkeit einer Validierung.

Differenzdruck

Der Differenzdruck wird piezoresistiv mithilfe des Deltabar M PMD55 der Firma Endress+Hauser erfasst. Die Kalibrierung erfolgte werkseitig nach IEC 60770-1 und IEC 61298-1 bei konstanter Umgebungstemperatur, Feuchte und Umgebungsdruck. Die Messergebnisse weichen maximal $\pm 0,1$ % vom Messwert ab (vgl. Anhang C Tabelle 34). Jeweils vor Versuchsbeginn wurden die zu- und ableitenden Schläuche entlüftet, während der Versuchsdurchführung wurde in regelmäßigen Zeitabständen eine Sichtprüfung auf Luftblasen hin vorgenommen.

Die Messtechnik des Pilotfilters wird in Tabelle 33 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 33: Messtechnik Pilotfilter

Messgröße	Messtechnik
Mangankonzentration	Labormessung
pH-Wert	Digitaler pH-Sensor Orbisint CPS11D-7AA, Firma Endress+Hauser
Redoxpotential	Digitaler Redox-Sensor Orbisint CPS12D-7NA21 (mit Goldstift bis 1700 BV Langzeitversuch), Firma Endress+Hauser Digitaler Redox-Sensor Orbisint CPS12D-7PA21 (mit Platinring ab 1700 BV Langzeitversuch), Firma Endress+Hauser
Sauerstoffkonzentration / Temperatur	Digitaler Sauerstoffsensor Oxymax COS22D-AA1A2B22 mit integriertem NTC-Temperatursensor, Firma Endress+Hauser
Durchflussmessung Wasser	1x Magnetisch-induktives Durchflussmessgerät Promag 50H15, DN 15 1/2, Firma Endress+Hauser 1x Magnetisch-induktives Durchflussmessgerät Promag 50H08, DN 08 5/16, Firma Endress+Hauser
Durchflussmessung Luft	Schwebekörper Durchflussmesser Typ 825 ohne Magnet; Messrohrgröße 53 (DN 25; 0,5–6,5 Nm ³ /h) der Firma GEMÜ
Differenzdruck	1x Piezoresistive Differenzdruckmessung Deltabar M PMD55, Firma Endress+Hauser
Messumformer	Liquiline CM422 – pH und E _h 2-kanalig, Firma Endress+Hauser
Messumformer	Liquiline CM 42 – O ₂ 1-kanalig, Firma Endress+Hauser
Software	Field Data Manager (FDM) MS20 zur Datenerfassung und Visualisierung, Firma Endress+Hauser
Durchflussarmatur	Flowfit W CPA250 für pH, E _h , T, O ₂ , Firma Endress+Hauser

C Fehlerbetrachtung

Eine Fehlerbetrachtung wird für die Problemkreise Dosierung, Probenahme, Hydraulik, Rohwasserbeschaffenheit und Analytik durchgeführt.

Der Fehler der Chemikaliendosierung summiert sich aus den Fehlern der Dosierlösungsherstellung, der Dosierung und der Durchmischung mit dem Wasser. Zur Einstellung variabler Mangankonzentrationen wird der Zulauf-Volumenstrom im Rahmen der halbtechnischen Versuche mit einer Mangansulfatlösung beaufschlagt. Untersuchungen mit Leitungswasser zur Wiederholgenauigkeit der Dosierpumpe SMART Digital DDA 7.5–16 ergeben Wiederholgenauigkeiten kleiner 1 % bei Dosiervolumenströmen zwischen 0,0025 und 7,5 l/h. Die Dosierung einer 0,1 M Mangan(II)-Lösung kann im Bereich von 20–100 ml/h mit einer Dosiergenauigkeit innerhalb des Toleranzbereiches von ± 1 % realisiert werden.

Schwankungen in der Wassertemperatur konnten nicht kompensiert werden. Abhängig von den Außentemperaturen und dem Volumenstrom in der Filteranlage wurden in den Versuchen zur Prozessauslegung Temperaturen von 15,7–29,7 °C gemessen. Die Temperaturen während des 60-Tage-Praxisversuches (Untersuchungen des Prozessverhaltens) bewegten sich zwischen 7,1–24,7 °C. Im Rahmen der Hydraulikversuche wurden konstante Temperaturen (10 °C) angestrebt. Tatsächliche Temperaturen bewegten sich zwischen 9,9 und 10,5 °C und werden rechnerisch berücksichtigt.

Die Hydraulik des Multi- und Pilotfilters wurde in Vorversuchen optimiert. Hierzu wurde der Gegen- druck über die Filtermodule mittels Handregelventil im Ablauf auf ca. 2,5 bar eingestellt. Das automatische Regelventil im Modulzulauf wurde auf eine 50-60 %ige Öffnung voreingestellt um eine weitere Öffnung im Filtrationsverlauf zu gewährleisten. Die Voreinstellungen wurden im Vorfeld der Versuche im Hinblick auf möglichst geringe Regelschwankungen bei der Probenahme vorgenommen. Während und bis 30 s nach Öffnung des Probenahmeventils im Multifilter waren Regelschwankungen im Bereich von ± 25 % zu beobachten. Im Versuchsverlauf konnte der Durchfluss auf maximale Schwankungen von ± 5 % stabilisiert werden.

Die Rohwasserqualität des Leitungswassers ist als weitgehend konstant anzusehen, da die Brunnen der Freisinger Stadtwerke mit relativ konstanter Grundlast kontinuierlich betrieben werden. Die Rohwasserqualität des Veitshofbrunnenwassers weist Schwankungen hinsichtlich der Rohwasserbeschaffenheit auf. Im Frischwasser deuten Variationen von 0,09–0,29 mg/l in der Eisenkonzentration und von 0,08–0,15 mg/l in der Mangankonzentration auf schwankende Qualitäten hin. Dies ist voraussichtlich unterschiedlichen Förderzyklen und Füllvolumina im Rahmen der Untersuchung zum Prozessverhalten geschuldet. Qualitätsschwankungen wurden dennoch durch Mischung des Wassers im Vorlagebehälter abgepuffert.

Die Mess- und Fehlerintervalle der Analysenmethoden sowie von Mess- und Dosiertechnik fasst Tabelle 34 zusammen.

Tabelle 34: Fehlerabschätzungen Analysenmethoden, Mess- und Dosiertechnik

Kriterium	Messgerät	Maßeinheit	Messintervall	Fehlerintervall
Mangankonzentration	Spektralphotometer Nanocolor® 500 D mit Testset Nanocolor® (Test Mangan 1–60)	mg/l Mn	0,01–2,00	±1 % vom Messwert
Eisenkonzentration	Spektralphotometer Nanocolor® 500 D mit Testset Nanocolor® (Test Eisen 1–36)	mg/l Fe	0,01–2,00	±1 % vom Messwert
pH-Wert	pH-Sensor Orbisint CPS11D-7AA	-	0,00–12,00	±0,02 pH vom Messwert
Redoxpotential (Anfang)	Redox-Sensor Orbisint CPS12D-7NA21	mV	–1500–1500	±1 mV vom Messwert
Redoxpotential (Ende)	Redox-Sensor Orbisint CPS12D-7PA21	mV	–1500–1500	±1 mV vom Messwert
Sauerstoffkonzentration	Sauerstoff-Sensor Oxymax COS22D-AA1A2B22	mg/l O ₂	0,01–60	±1 % vom Messwert
Durchfluss Wasser	Magnetisch-induktives Durchflussmessgerät Promag 50H	m ³ /h	0–600	±0,5 % vom Messwert
Durchfluss Luft	Schwebekörper Durchflussmesser Typ 825	Nm ³ /h	0,5–6	±1 % vom Endwert ±3 % vom Messwert
Differenzdruck	Piezoresistive Differenzdruckmessung Deltabar M PMD55	bar	0,01–40	±0,1 % vom Messwert
Dosierung	Membranpumpe SMART Digital DDA 7.5–16	l/h	0,0025–7,5	±1 % Wiederholgenauigkeit
Masse Abriebfestigkeits-Untersuchungen	Sartorius 1702-004	g	0,005–202	±1 mg
Masse Kugelkolektor-Einwaage	Kern ABS 320-4N	g	0–320	±0,2 mg
Partikelgrößen-Messung	Microtrac PartAn ^{3D}	mm	0,015–35	15–75 µm/Pixel Skalierungsfaktor

D Ergänzende physikalische Kenngrößen Filtermaterialien

Die Dichte und die Schüttungsporosität der Filtermaterialien sind zur Ermittlung des Verfahrensdesigns sowie zur Abschätzung von Verfahrensparametern, wie zur Ermittlung der Filtergeschwindigkeiten bzw. Mangan(II)-Ablaufkonzentration über eine Bemessungsgleichung, von Bedeutung. Der wirksame Korndurchmesser einer Filterschüttung geht in die etablierten Bemessungsgleichungen nach Lamm (1974) und Bohm (1992) vereinfacht nach Kittner et al. (1985, S. 179) ein. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird die vereinfachte wirksame Korngröße ebenfalls nach Kittner et al. (1985, S. 179) berechnet.

Feststoffdichte

Der Quotient aus der Masse eines Feststoffes und des von ihm eingenommenen Volumens wird als Feststoffdichte ρ_F bezeichnet. Die Messung der Feststoffdichte erfolgt in Anlehnung an DIN 18124:2011-04 mit Hilfe eines Kapillarpyknometers.

Vorbereitend wird das Material mittels Scheibenschwingmühle (Modell: Siebtech, type T250) pulvrig vermahlen und anschließend bei $\vartheta = 105\text{ °C}$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Anschließend werden das Gewicht und das Volumen des Leeryknometers (m_{PT} bzw. V_{PT}) bei der Prüftemperatur bestimmt. Nach Einfüllung des Probenpulvers ($m_P = 20\text{ g}$) wird die Gesamtmasse ($m_{PT} + m_P$) ermittelt. Das Pyknometer wird mit destilliertem Wasser bis etwa 2 cm oberhalb der Probe gefüllt und anschließend zur Entgasung $t = 45\text{ min}$ gesiedet. Nach Abkühlung wird das Pyknometer mit destilliertem Wasser aufgefüllt und im Wasserbad auf $\vartheta = 20\text{ °C}$ temperiert. Aufgrund bekannter Dichte des destillierten Wassers ρ_W bei Wägetemperatur kann nach Bestimmung der Gesamtmasse m_{ges} die Feststoffdichte ρ_F wie folgt ermittelt werden:

$$\rho_F = \frac{(m_{PT} + m_P) - m_{PT}}{V_{PT} - \frac{m_{ges} - (m_P + m_P)}{\rho_W}} \quad (10.1)$$

Schüttdichte

Der Quotient aus der Masse einer unverdichteten Schüttung und des von ihr eingenommenen Volumens wird als Schüttdichte ρ_S bezeichnet (DVGW 2005b).

Die Bestimmung der Schüttdichte wird nach DIN EN 12902:2004 vorgenommen. Das Filtermaterial wird bis zur Gewichtskonstanz bei $\vartheta = 105\text{ °C}$ getrocknet und anschließend unter Vermeidung eines Schüttkegels in einen 1000 ml Messzylinder bekannten Gewichts m_{MZ} bis zur 500 ml Markierung V_{FM} gefüllt und gewogen (m_{ges}). Die Schüttdichte ρ_S ergibt sich wie folgt:

$$\rho_S = \frac{m_{ges} - m_{MZ}}{V_{FM}} \quad (10.2)$$

Schüttungsporosität

Die Schüttungsporosität $n_{trocken}$ bezeichnet den Quotienten aus dem Zwischenraumvolumen V_{ZPS} und dem Gesamtvolumen V_S einer Schüttung (DVGW 2005b). Die Schüttungsporosität feucht n_{feucht} berücksichtigt die stationären Flüssigkeitsfilme am Filterkorn und bezeichnet das verbleibende Porenraumvolumen abzüglich des Haftwasseranteils (Bohm 1992, Anhang A2f).

Das Zwischenporenraumvolumen entspricht dem Gesamtvolumen abzüglich der Gesamtheit aller Kornvolumina $\sum V_K$. Bei nicht-porösen Materialien entspricht die Feststoffdichte ρ_F der Kornrohddichte ρ_K , welche als Quotient aus Masse und Kornvolumen angesehen wird, die Poren/Blasen einschließt. Die Schüttungsporosität $n_{trocken}$ kann für Quarzsand und Glaskugeln bei bekannter Schüttdichte ρ_S und Feststoffdichte ρ_F wie folgt berechnet werden:

$$n_{trocken} = \frac{V_{ZPS}}{V_S} = \frac{(V_S - \sum V_K)}{V_S} = 1 - \frac{\sum V_K}{V_S} = 1 - \frac{\delta_S}{\delta_F} \quad (10.3)$$

mit:

$$\sum V_K = \frac{\sum m_K}{\rho_F} \quad (10.4)$$

mit:

$$V_S = \frac{\sum m_K}{\rho_S} \quad (10.5)$$

Die Bestimmung der Schüttungsporosität feucht n_{feucht} wird nach Bohm (1992, Anhang A1f) vorgenommen. Zu deren Bestimmung wird eine repräsentative Teilprobe der Kugelkollektoren in einem 1-l-Messzylinder (hohe Form) bis zum 1-l-Eichstrich eingebracht. Daraufhin wird Wasser eingebracht und durch Klopfen die Probe verdichtet und gegebenenfalls ergänzt. Die Materialprobe wird bis zur Oberkante des Filtermaterials benetzt. Daraufhin wird die Probe auf ein Sieb entleert und das Wasser unter Bewegung des Siebes über einen Zeitraum von $t = 5 \text{ min}$ aufgefangen. Die aufgefangene Wassermenge entspricht n_{feucht} .

Wirksamer Korndurchmesser (vereinfacht)

Die wirksame Korngröße d_{w*} kann nach Kittner et al. (1985, S. 179) vereinfacht wie folgt definiert werden:

$$d_{w*} = \frac{d_{10} + d_{90}}{2} \quad (10.6)$$

d_{10} Korndurchmesser für 10 Vol.-% des Siebdurchgangs

d_{90} Korndurchmesser für 90 Vol.-% des Siebdurchgangs

Die ermittelten Dichten und Schüttungsporositäten von Quarzsand und Kugelkollektoren stellt Tabelle 35 gegenüber. Die Schüttungsporosität feucht n_{feucht} sowie der vereinfachte wirksame Korndurchmesser nach Kittner et al. (1985, S. 179) sind ausschließlich in Bezug auf die Bemessungsglei-

chungen von Bedeutung und wurden daher nur für die MnO_x -78-Kugelkollektoren bestimmt. Zur Berechnung von d_{w^*} wurden der d_{10} und der d_{90} einer gespülten homogenen Teilprobe der MnO_x -78-Rohkugelkollektoren mit $d_{10} = 0,85 \text{ mm}$ und $d_{90} = 1,07 \text{ mm}$ herangezogen.

Tabelle 35: Ergänzende physikalische Kenngrößen Filtermaterialien

Parameter	Variable	Quarzsand 1,0–2,0 mm	Quarzsand 0,86–1,35 mm	Kugel- kollektoren 0,85–1,07 mm
Feststoffdichte	ρ_F	2,61 kg/dm ³	2,63 kg/dm ³	2,48 kg/dm ³
Schüttdichte	ρ_S	1,61 kg/dm ³	1,48 kg/dm ³	1,52 kg/dm ³
Schüttungsporosität trocken	$n_{trocken}$	0,383	0,415	0,400
Schüttungsporosität feucht	n_{feucht}	n.b.	n.b.	0,190
Wirksamer Korndurchm. (vereinf.)	d_{w^*}	n.b.	n.b.	0,975 mm

E Bemessungsgleichungen der Entmanganungsfiltration

Hilfen zur Bemessung von Mangan(II)-Filtern sind teilweise als funktionaler Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten der chemikalienlosen Mangan(II)-Filtration und deren Einflusskriterien fassbar. Der resultierende mathematische Ausdruck wird als Bemessungsgleichung bezeichnet und in seinen Randbedingungen auch von weiteren Kriterien bestimmt, die nicht in einer kontinuierlichen Funktion zur Geschwindigkeitskonstanten der Entmanganung stehen.

Bemessungsgleichung nach Bohm

Bohm (1992, S. 97ff) betrachtet die physikalischen und chemischen Faktoren, welche unmittelbaren Einfluss auf die Entmanganungsfiltration nehmen. Durch theoretische Betrachtung hinsichtlich Temperatur, Filterkorndurchmesser, Bedeckungsgrad sowie anhand eigener Praxisversuche, im Rahmen derer er Filtergeschwindigkeit, pH-Wert sowie die Konzentrationen verschiedener Wasserinhaltsstoffe (Hydrogencarbonat, Natrium, Magnesium, Calcium, Sulfat, Nitrat) variierte, entwickelte er für Filtermaterialien mit eigenständig mikrobiologisch gebildetem Manganoxid folgende Bemessungsgleichung:

$$v = S * \left(\frac{k_B * n_{feucht} * l * B * (pH - 5,6) * c(HCO_3^-)^{0,2} * (12,5 - GH)^{0,3}}{d_{w*} * \ln \left[\frac{c(Mn^{2+})_0}{c(Mn^{2+})_l} \right] * e^{-5280/T}} \right)^{1,6} \quad (10.7)$$

v	Filtergeschwindigkeit (für $v = 3-20$ m/h) [m/h]
S	Sicherheitsbeiwert Bemessung ($S = 0,7$) [-]
k_B	Geschwindigkeitskonstante nach Bohm (für $T = 281-287$ K: $k_B = 9,3 * 10^9$) [Maßeinheit undefiniert]
n_{feucht}	Schüttungsporosität feucht [-]
l	Filterbettlänge [m]
B	Bedeckungsgrad (für $B = 0,3-1$) [-]
pH	mittlerer pH-Wert im Filter (für $pH = 6,6-pH_c$) [-]
$c(HCO_3^-)$	Hydrogencarbonatkonzentration (für $c(HCO_3^-) = 0,5-7,6...10$ mol/m ³ ; gemäß Gleichungen 5.28; 5.29) [mol/m ³]
GH	Gesamthärte (für $GH \leq 7,5$ mol/m ³ ; $c(HCO_3^-) \leq c(HCO_3^-)_{max}$ gem. Gleichungen 5.28; 5.29)
d_{w*}	wirksamer Korndurchmesser nach Kittner et al. (1985) (für $d_{w*} = 1-3$ mm; wahrscheinlich auch $d_{w*} < 1$ mm) [mm]
$c(Mn^{2+})_l$	Mangankonzentration im Filtrat [g/m ³]
$c(Mn^{2+})_0$	Mangankonzentration im Zulauf (für $c(Mn^{2+})_0 < 2,0$ g/m ³) [g/m ³]
T	Wassertemperatur (für $T = 281-287$ K) [K]

Über die oben genannten Randbedingungen hinaus definiert Bohm (1992, S. 118) ein Redoxpotential $E_h = 0,4-0,5$ V bzw. $E_h = 0,5-0,7$ V, eine Sauerstoffkonzentration $c(O_2)_0 \geq 1$ g/m³, eine Eisen(III)-Konzentration von $c(Fe^{3+})_0 < 3$ g/m³, eine Eisen(II)-Konzentration von $c(Fe^{2+})_0 < 0,2$ g/m³ im Entmanganungsfilterbett bzw. $c(Fe^{2+})_0 \leq 3...6$ g/m³ im Zulauf einer einstufigen Enteisungs- und Entmanganungsfiltration sowie eine Ammoniumkonzentration von $c(NH_4^+) \leq 1,5$ g/m³ bzw. Sondermaßnahmen der Belüftung.

Bei gegebener Filtergeschwindigkeit kann als Grundlage zur Berechnung der Mangan(II)-Konzentration im Filtrat somit folgende Bemessungshilfe verwendet werden:

$$c(Mn^{2+})_l = c(Mn^{2+})_0 * e^{-\left(\frac{k_B * S^{0,625} * n_{feucht} * l * B * (pH - 5,6) * c(HCO_3^-)^{0,2} * (12,5 - GH)^{0,3}}{v^{0,62} * d_{w*} * e^{-5280/T}} \right)} \quad (10.8)$$

Bemessungsgleichung nach Lamm

Lamm (1974, S. 124ff) leitet empirisch eine Bemessungsgleichung zur Vorhersage der Auslegungsgeschwindigkeit v einer Entmanganungsfiltration über Quarzsand als Filtermaterial ab. Diese erlaubt die Vorhersage der Filtergeschwindigkeit unter der Voraussetzung, dass Bettlänge (l), wirksamer Korndurchmesser (d_w^* vereinfacht), Einarbeitungsgrad (ε) Temperatur (ϑ) sowie relevante Wasserparameter einschließlich der Mangankonzentrationen in Zu- und Ablauf bekannt sind:

$$v = S * \left(\frac{k_L * \varepsilon * l * (pH - 6,2) * (KH + 50) * (1 + 0,206 * \vartheta)}{10 * e^{Kat} * c(Mn^{2+})_0^{0,72} * \ln \left[\frac{c(Mn^{2+})_0}{c(Mn^{2+})_l} \right] * d_w^*} \right)^{0,91} \quad (10.9)$$

mit:

$$Kat = (0,0042 * NKH) + (0,097 * c(NH_4^+)) + (0,0046 * c(Na^+)) \quad (10.10)$$

v	Filtergeschwindigkeit (für $v < 40 \text{ m/h}$) [m/h]
S	Sicherheitsbeiwert Bemessung ($S = 0,7$) [-]
k_L	Geschwindigkeitskonstante nach Lamm [Maßeinheit undefiniert]
ε	Einarbeitungsgrad Filtermaterial mit Manganoxiden [-]
l	Filterbettlänge (für $l = 0,6\text{--}3,0 \text{ m}$) [m]
pH	mittlerer pH-Wert im Filter (für $pH = 6,5\text{--}8,1$; $pH < pH_c$) [-]
KH	Carbonathärte (für $KH = 0\text{--}140 \text{ g/m}^3$) [$\text{g/m}^3 \text{ CaO}$]
ϑ	Wassertemperatur (für $\vartheta = 4\text{--}16 \text{ }^\circ\text{C}$) [$^\circ\text{C}$]
Kat	Kationenkonzentration [g/m^3]
NKH	Nichtcarbonathärte (für $NKH = 20\text{--}630 \text{ g/m}^3$) [g/m^3]
$c(NH_4^+)$	Ammoniumkonzentration (für $c(NH_4^+) = 0,5\text{--}9,5 \text{ g/m}^3$) [g/m^3]
$c(Na^+)$	Natriumkonzentration (für $c(Na^+) = 60\text{--}280 \text{ g/m}^3$) [g/m^3]
$c(Mn^{2+})_l$	Mangankonzentration im Filtrat [g/m^3]
$c(Mn^{2+})_0$	Mangankonzentration im Zulauf (für $c(Mn^{2+})_0 = 0,5\text{--}2,0 \text{ g/m}^3$) [g/m^3]
d_w^*	wirksamer Korndurchmesser nach Kittner et al. (1985) (für $d_w^* = 0,9\text{--}3 \text{ mm}$) [mm]

Neben den oben genannten Voraussetzungen zur Anwendbarkeit der Bemessungsgleichung definiert Lamm (1974) als weitere Randbedingungen Zulaufkonzentrationen für Eisen von $c(Fe^{2+})_0 < 0,2 \text{ g/m}^3$ und Sauerstoff von $c(O_2)_0 > 0,5 \text{ g/m}^3$.

Lamm (1974, S. 134) beobachtete in der Bemessung der Filtergeschwindigkeit einen maximalen relativen Fehler von 30 % und setzt daher der Gleichung (10.9) einen Sicherheitsfaktor von $S = 0,7$ voran. Ferner fasst er die Geschwindigkeitskonstante k_L und den Einarbeitungsgrad des Filtermaterials unter einem Aktivitätsfaktor A_L zusammen:

$$A_L = k_L * \varepsilon \quad (10.11)$$

Neben dem Einarbeitungsgrad gehen damit über die Gleichungskonstante k_L nicht erfasste Einflüsse in den Aktivitätsfaktor ein, den Bohm (1992, S. 17) für frischen Filtersand ungeminderter Einarbeitung mit $A_L = 0,3$ angibt. Zur Vorhersage der Mangankonzentration im Filtrat lässt sich unter Berücksichtigung der Ergänzungen nach Bohm (1992, S. 17) die Bemessungsgleichung nach Lamm (1974) wie folgt umstellen:

$$c(Mn^{2+})_l = c(Mn^{2+})_0 * e^{-\left(\frac{S^{1,1} * A_L * l * (pH - 6,2) * (KH + 50) * (1 + 0,206 * \vartheta)}{v^{1,1} * 10 * e^{Kat} * c(Mn^{2+})_0^{0,72} * d_w^*} \right)} \quad (10.12)$$

Bemessungsgleichung nach Graveland

Graveland (1971, S. 139) beschreibt den kinetischen Ansatz einer Reaktion erster Ordnung in Bezug auf Mangan(II) und formuliert unter Berücksichtigung von Reaktions- und Transportgesetzen folgendes Geschwindigkeitsgesetz für die Entmanganungsfiltration über eingearbeiteten Filtersand:

$$\frac{-dc(Mn^{2+})_l}{dl} = k_G * c(Mn^{2+})_0 * [c(OH^-) - 10^{-7}] * [4,32 * 10^{-3} + c(HCO_3^-)_{total}] * e^{-7000/T} * v^{0,35} * d_m^{1,1} \quad (10.13)$$

mit:

$$c(HCO_3^-)_{total} = c(HCO_3^-) + c(CO_3^{2-}) \quad (10.14)$$

k_G	Geschwindigkeitskonstante nach Graveland [Maßeinheit undefiniert]
$c(Mn^{2+})_l$	Mangankonzentration im Filtrat [mol/l]
$c(Mn^{2+})_0$	Mangankonzentration im Zulauf [mol/l]
$c(OH^-)$	Hydroxidionenkonzentration (für $pH = 7-8,4$) [mol/l]
$c(HCO_3^-)$	Hydrogencarbonatkonzentration [mol/l]
$c(CO_3^{2-})$	Carbonatkonzentration [mol/l]
$c(HCO_3^-)_{total}$	Hydrogencarbonat- und Carbonatkonzentrationssumme (für $c(HCO_3^-)_{total} = 0,8-9,3 \text{ mmol/l}$) [mol/l]
T	Wassertemperatur (für $T = 278-313 \text{ K}$) [K]
v	Filtergeschwindigkeit (für $v = 0,05-0,75 \text{ cm/s}$) [cm/s]
d_m	mittlerer Korndurchmesser (für $d_m = 0,04-0,15 \text{ cm}$) [cm]

Die Bemessungsgleichung nach Graveland (1971) ist gültig für Sauerstoffkonzentrationen von $c(O_2)_0 = 1-10 \text{ g/m}^3$. Angaben zum Gültigkeitsbereich in Bezug auf die Mangan-Zulaufkonzentration fehlen. Die Versuche führte Graveland ausschließlich im Kleinfiter, mit $d = 0,024 \text{ m}$ Säulendurchmesser und $l = 1,15 \text{ m}$ Betthöhe, bei vergleichsweise hohen Mangan(II)-Zulaufkonzentrationen bis $c(Mn^{2+})_0 = 5 \text{ g/m}^3$ ($c(Mn^{2+})_0 = 0,091 \text{ mmol/l}$) aus. (Graveland 1971; Graveland und Heertjes 1975)

Wie in Gleichung 5.10 bis 5.12 beschrieben lässt sich aus dem Geschwindigkeitsgesetz nach Graveland (Gleichung 10.13) folgende Bemessungshilfe ableiten:

$$\ln[c(Mn^{2+})_l] = \ln[c(Mn^{2+})_0] * -k_G * t * [c(OH^-) - 10^{-7}] * [4,32 * 10^{-3} + c(HCO_3^-)_{total}] * e^{-7000/T} * v^{0,35} * d_m^{1,1} \quad (10.15)$$

t Verweilzeit Wasser im Filterbett [s]

Durch ein Ersetzen der Verweilzeit durch relevante Filterparameter gemäß Gleichung (5.9) und ein Auflösen der Logarithmusgleichung nach 5.15 lässt sich die Mangankonzentration im Filtrat wie folgt vorhersagen:

$$c(Mn^{2+})_l = c(Mn^{2+})_0 * e^{-(k_G * l * n_{trocken} * [c(OH^-) - 10^{-7}] * [4,32 * 10^{-3} + c(HCO_3^-)_{total}] * e^{-7000/T} * v^{-0,65} * d_m^{1,1})} \quad (10.16)$$

l Filterbettlänge [cm]
 $n_{trocken}$ Schüttungsporosität trocken [-]

Graveland (1971) konditionierte die Filtersande vor Versuchsbeginn mit einer Fe_2O_3 -Lösung, welche eine schnelle vollständige Oberflächenbeschichtung der Sandkörner und damit einen Bedeckungsgrad von $B = 1,0$ zur Folge hatte. Ferner legte Graveland seinen Berechnungen die trockene Schüttungsporosität n_{trocken} zu Grunde. (Graveland und Heertjes 1975)

Wie in 5.5.1 dargelegt kann die Verweilzeit im Filterbett unter Verwendung der feuchten Schüttungsporosität n_{feucht} gemäß Gleichung 5.9 realitätsnäher berechnet werden. Für Filtermaterialien mit unvollständiger Oberflächenbeschichtung kann Gleichung 10.16 damit wie folgt modifiziert werden:

$$c(\text{Mn}^{2+})_l = B * c(\text{Mn}^{2+})_0 * e^{-(k_G * l * n_{\text{feucht}} * [c(\text{OH}^-) - 10^{-7}] * [4,32 * 10^{-3} + c(\text{HCO}_3^-)_{\text{total}}] * e^{-7000/T} * v^{-0,65} * d_m^{1,1})} \quad (10.17)$$

B Bedeckungsgrad [-]
 n_{feucht} Schüttungsporosität feucht [-]

F Mikrobiologie

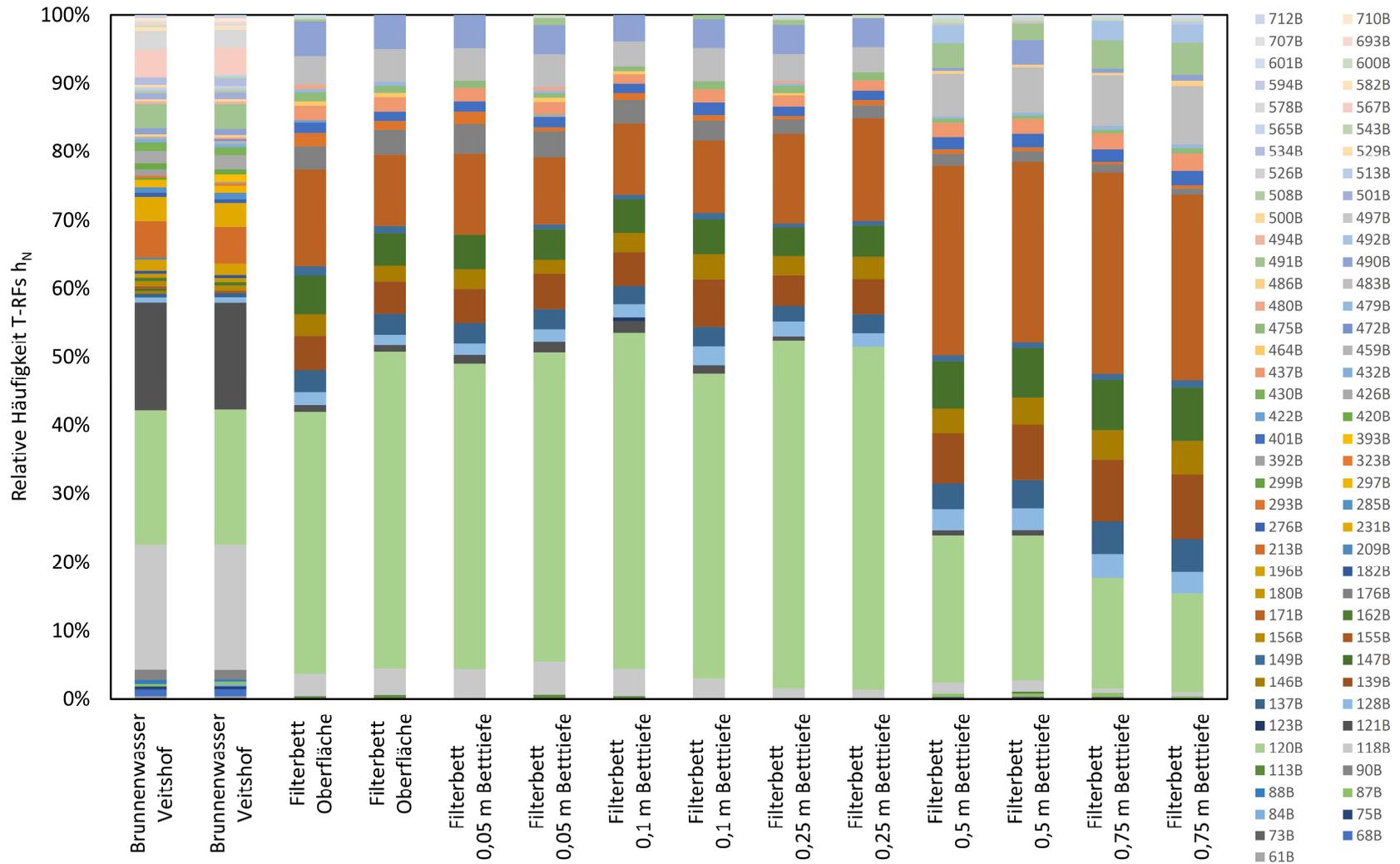


Abbildung 36: Mikrobiologisches Profiling über T-RFLP (Terminaler Restriktionsfragmentlängenpolymorphismus)

G Leistungsbedarf Pumpen

Um den Leistungsbedarf der Förderpumpe ermitteln zu können, muss die Gesamt-Energiebilanz des betreffenden Fließsystems ermittelt werden.

Gesamt-Energiebilanz Fließsystem

Diese berechnet sich auf Basis von 1 kg eines Fluides (hier Wasser), welches im Fließgleichgewicht zwischen Einlass und Auslass eines Systems (hier Filter) bewegt wird. Die Gesamt-Energiebilanz kann in einem mechanischen System wie folgt ausgedrückt werden (Peters et al. 2002):

$$z_0 * g - \int_1^2 V_{Fl} * \Delta p + \frac{v_0^2}{2 * \alpha} + w_0 = z_l * g + \frac{v_l^2}{2 * \alpha} + \sum w \quad (10.18)$$

z_0	Höhe Filtereintritt Wasser [m]
z_l	Höhe Filteraustritt Wasser [m]
g	Fallbeschleunigung [N/kg]
p	absoluter Druck [Pa]
V_{sw}	spezifisches Volumen Wasser [m ³ /kg]
v_0	Fließgeschwindigkeit Wasser Filtereintritt [m/s]
v_l	Fließgeschwindigkeit Wasser Filteraustritt [m/s]
α	Korrekturfaktor [-]
w_0	spezifische mechanische Arbeit [N*m/kg]
$\sum w$	spezifischer mechanischer Energieverlust aufgrund von Reibung [N*m/kg]

Spezifische mechanische Arbeit Fließsystem

Durch Umstellen der Formel 10.18 kann die spezifische mechanische Arbeit des Fließsystems w_0 berechnet werden:

$$w_0 = g * (z_l - z_0) + \left(\frac{v_l^2}{2 * \alpha} - \frac{v_0^2}{2 * \alpha} \right) + (p_l * V_l - p_0 * V_0) + \sum w \quad (10.19)$$

p_0	absoluter Druck Filtereintritt [Pa]
p_l	absoluter Druck Filteraustritt [Pa]
V_0	spezifisches Volumen Wasser Filtereintritt [m ³ /kg]
V_l	spezifisches Volumen Wasser Filteraustritt [m ³ /kg]

Unter der Annahme gleicher Fließbedingungen bei Filtereintritt und -austritt sowie aufgrund der Inkompressibilität von Wasser kann die Gleichung reduziert werden auf:

$$w_0 = g * (z_l - z_0) + \sum w \quad (10.20)$$

wobei:

$$w_{HUB} = g * (z_l - z_0) \quad (10.21)$$

w_{HUB} spezifische Hub-Arbeit [N*m/kg]

Die spezifische Hub-Arbeit w_{HUB} berechnet sich aus der Höhendifferenz zwischen dem Wasser-Einlass im Filtermodul z_0 und der Höhe des Wasserspiegels im Reservoir z_1 .

Die einzelnen Reibungsverluste können näherungsweise ermittelt und zum Gesamtreibungsverlust des Fließsystems $\sum w$ addiert werden. Die im Rahmen einer Filtration auftretenden Reibungsverluste werden im Folgenden dargestellt.

Reibungsverlust durch Rohrreibung

Beim Fluss durch eine geradlinige querschnittsgleiche Rohrleitung können die Reibungsverluste w_{RI} für inkompressible Flüssigkeiten berechnet werden:

$$w_{RI} = \frac{2 * f * v_{RI}^2 * l_{RI}}{d_{RI}} \quad (10.22)$$

mit:

f	Fanning Reibungsfaktor [-]
v_{RI}	Fließgeschwindigkeit Wasser Rohrleitung [m/s]
l_{RI}	Rohrleitungs-Länge [m]
d_{RI}	Innendurchmesser Rohrleitung [m]

Der Fanning Reibungsfaktor f lässt sich nach Peters et al. (2002, S. 487) bei bekannter Reynolds-Zahl Re für unterschiedliche Rohrleitungswerkstoffe auslesen. Die Reynolds-Zahl bestimmt sich hierbei wie folgt:

$$Re = \frac{d_{RI} * v_{RI} * \rho_W}{\eta} \quad (10.23)$$

ρ_W	Dichte Wasser [kg/m ³]
η	dynamische Viskosität Wasser [kg/m*s]

Die dynamische Viskosität η des Wassers berechnet sich nach Formel 6.10 und 6.11, die Dichte des Wassers ρ_W wird nach Crittenden et al. (2012, S. 1862) bestimmt.

Reibungsverluste durch Leitungseinbauten

Für Leitungseinbauten (Armaturen und Ventile) berechnet sich der Reibungsverlust w_{Le} analog zur Gleichung 10.22, wobei $l_{RI} = l_e$, d.h. der Äquivalenz-Rohrleitungslänge der entsprechenden Armatur bzw. des entsprechenden Ventils entspricht. Für unterschiedliche Einbauten existieren dimensionslose Erfahrungswerte für l_e/d_{RI} .

Reibungsverluste durch Rohrleitung und Einbauten

Die gesamten (summierten) Reibungsverluste der Rohrleitung und Leitungseinbauten $w_{RI,Le}$ werden wie folgt zusammengefasst:

$$w_{RI,Le} = w_{RI} + w_{Le} \quad (10.24)$$

Reibungsverluste bei Filtereintritt und -austritt

Reibungsverluste bei Filtereintritt w_{Fe} , die aufgrund der sprunghaften Querschnittsvergrößerung der Rohrleitung zum Filtermodul auftreten, lassen sich beschreiben durch:

$$w_{Fe} = \frac{(v_0 - v_l)^2}{2 * \alpha} \quad (10.25)$$

α Korrekturfaktor Strömung Wasser, für laminare Strömung $\alpha = 0,5$ [-]

Reibungsverluste bei Filteraustritt w_{Fa} treten infolge einer plötzlichen Querschnittsverengung auf und können näherungsweise berechnet werden durch:

$$w_{Fa} = \frac{k_{Fe} * v_l^2}{2 * \alpha} \quad (10.26)$$

k_{Fe} Reibungskonstante aufgrund plötzlicher Verjüngung, für konische oder runde Formen
 $k_c = 0,05$ [-]

Reibungsverluste im Filter treten sowohl durch Reibung der Filtermodulinnenwand als auch aufgrund von Reibung des Fluides an dem Filtermaterial selbst auf. Erstere berechnen sich analog den Rohrreibungsverlusten nach Formel 10.22 und sind aufgrund geringer Fließgeschwindigkeiten im Filter zu vernachlässigen.

Die durch das Filtermaterial (Filterbett) bedingten Reibungsverluste w_F können aus Rückspüldiagrammen für die gewählte Filtergeschwindigkeit v ausgelesen (vgl. Abbildung 10) und nach der Gleichung von Ergun 6.7 auf die gewählte anfängliche Betthöhe h_0 bezogen werden. Die spezifische mechanische Arbeit, die aufgrund von Reibungsverlusten des Filterbetts w_F dem System bereitgestellt werden muss, kann nach Gleichung 10.27 berechnet werden. Das dynamische Druckgefälle des Filters entspricht hierbei dem Differenzdruck des Filters Δp über die Filterbetthöhe h_0 .

$$w_F = H_F * Q_W * \rho_W \quad (10.27)$$

H_F dynamisches Druckgefälle des Filters über die Filterbetthöhe [mWS]

Q_W Volumenstrom Wasser [m³/s]

Pumpenleistung

Die theoretisch benötigte mechanische Energie der Pumpe berechnet sich durch:

$$P = \frac{w_0 * Q_W * \rho_W}{\eta_{ges}} \quad (10.28)$$

P Leistung Pumpe [W]

η_{ges} Gesamtwirkungsgrad der Pumpe [-]

Der Gesamtwirkungsgrad der Pumpe η_{ges} kann nach Peters et al. (2002, S. 516) abgeschätzt werden.

Leistungsbedarf Zulauf-Pumpe

Nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht der spezifischen Hub-Arbeit w_{HUB} sowie einzelner Reibungsverluste Σw im laufenden Anlagenbetrieb pro Kilogramm Wasser bei einem Wasservolumenstrom von 60 m³/h und 10 °C Wassertemperatur. Mithilfe von Formel 10.20 kann die benötigte spezifische mechanische Arbeit w_0 berechnet und abschließend die Pumpenleistung anhand von Formel 10.28 ermittelt werden.

Tabelle 36: Leistungsbedarf Zulauf-Pumpe

Parameter	Variable	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
Spezifische Hub-Arbeit	w_{HUB}	24,5 N*m/kg	9,8 N*m/kg
Reibungsverluste (Rohrleitung, Einbauten)	$w_{RI,Le}$	21,0 N*m/kg	21,0 N*m/kg
Reibungsverluste (Verjüngung, Vergrößerung Filter)	$w_{Fe} + w_{Fa}$	2,4 N*m/kg	2,4 N*m/kg
Reibungsverluste Filter (Filterbett)	w_F	23,7 N*m/kg	19,2 N*m/kg
Spezifische mechanische Arbeit gesamt	w_0	71,6 N*m/kg	52,3 N*m/kg
Gesamtwirkungsgrad Pumpe	η_{ges}	0,65	0,65
PUMPENLEISTUNG	P	1,83 kW	1,34 kW

Die spezifische Hub-Arbeit w_{HUB} ermittelt sich mithilfe der Formel 10.21. Im Falle beider Filter wird eine Wasserspiegel-Höhe im Reservoir, d.h. im Ablauf, von $z_l = 1,0 \text{ m}$ angenommen. Aufgrund unterschiedlicher Mantelhöhen der Filter wird im Falle des Quarzsand-Filters eine Einlaufhöhe von $z_0 = 3,5 \text{ m}$, im Kugelkollektor-Filter eine Einlaufhöhe von $z_0 = 2,0 \text{ m}$ zu Grunde gelegt, was eine höhere spezifische Hub-Arbeit w_{HUB} der Zulauf-Pumpe im Quarzsand-Filter (24,5 Nm/kg) gegenüber dem Kugelkollektor-Filter (9,8 Nm/kg) zur Folge hat.

Die Rohrleitungslänge mit Nennweite DN 100 (Peters et al. 2002, S. 502) wird auf insgesamt 10 m geschätzt, wobei insgesamt fünf 90 °-Krümmungen zu Grunde gelegt werden. Nach persönlicher Mitteilung von Eisenhofer (2017a) sind pro Filter fünf Klappenventile und eine Durchflussmessung verbaut. Nach Peters et al. (2002) werden folgende dimensionslose Erfahrungswerte für l_e/d_{RI} angenommen: (a) 90 °-Rechteckkrümmungen $l_e/d_{RI} = 26$, (b) Klappenventile $l_e/d_{RI} = 7$, (c) Durchflussmessung (Scheiben-Durchflussmessung) $l_e/d_{RI} = 400$. Die Rohrleitungsverluste werden unmittelbar nach Formel 10.22 berechnet. Die Reibungsverluste der Einbauten berechnen sich unter Verwendung der dimensionslosen Erfahrungswerte ebenfalls nach Formel 10.22. Summiert ergeben diese die Gesamtreibungsverluste durch Rohrleitung und Einbauten $w_{RI,Le}$. Da innerer Rohrdurchmesser des Zulaufs sowie Leitungslänge und Einbauten bei beiden Filtern analog ausfallen, sind gleiche Reibungsverluste ($w_{RI,Le} = 21,0 \text{ Nm/kg}$) zu verzeichnen.

Trotz unterschiedlicher Filterdurchmesser fallen die Reibungsverluste durch Vergrößerung und Verengung ($w_{Fe} + w_{Fa}$) bei Filtereintritt und -austritt etwa gleich aus (2,4 Nm/kg). Reibungsverluste an der Innenwand des Filters sind hierbei aufgrund geringer Fließgeschwindigkeiten zu vernachlässigen ($w < 10^{-5} \text{ Nm/kg}$).

Die Filtermaterial-bedingten Reibungsverluste w_F werden aus den empirisch ermittelten Rückspüldiagrammen für die erklärte Filtergeschwindigkeit v ausgelesen (vgl. Abbildung 10) und auf

die gewählte Betthöhe h_0 bezogen. Die Reibungsverluste beim Quarzsand-Filter bei einer Filtergeschwindigkeit von 10 m/h betragen 65 mbar bei 1 m Betthöhe. Bezogen auf ein Gesamtbett von 2,15 m Höhe und die vereinfachende Annahme gleicher Differenzdruckverluste der Stüttschicht beträgt der Differenzdruckabfall Δp ca. 140 mbar. Dies entspricht einem dynamischen Druckgefälle H_F von 1,42 mWS und resultiert, berechnet nach Formel 10.27, in einem Reibungsverlust des Filterbetts w_F von 23,7 Nm/kg. Unter Annahme einer Filtergeschwindigkeit $v = 19,8$ m/h fällt der Druck über ein 1 m Filterbett aus Kugelkollektoren um ca. $\Delta p = 98$ mbar ab (vgl. Abbildung 10). Bei gleich angenommenen Differenzdruckverlusten innerhalb der Stüttschicht beträgt der Differenzdruckverlust bei 1,15 m Gesamtbetthöhe 113 mbar, entsprechend einem dynamischen Druckgefälle H_F von 1,15 mWS. Nach Formel 10.27 lässt sich ein Kugelkollektor-bedingter Reibungsverlust von $w_F = 19,2$ Nm/kg ermitteln.

Aus Addition der spezifischen Hub-Arbeit mit den summarischen Reibungsverlusten im Filtrationsverlauf kann die notwendige spezifische mechanische Arbeit w_0 berechnet werden. Diese beträgt 71,6 Nm/kg für den Quarzsand-Filter und 52,3 Nm/kg für den Kugelkollektor-Filter. Unter Annahme einer Pumpeneffizienz von ca. 65 % (Peters et al. 2002, S. 516) muss die minimale Pumpenleistung P nach Formel 10.28 für den Quarzsand-Filter 1,83 kW, für den Kugelkollektor-Filter 1,34 kW betragen. Dies erfordert den Einbau einer 35–40 % leistungstärkeren Zulauf-Pumpe im Vergleich Quarzsand- gegenüber Kugelkollektor-Filter.

Leistungsbedarf Rückspül-Pumpe

Die Rückspül-Pumpe wird entsprechend ihres maximalen Leistungsbedarfs ausgelegt. Ihre maximale Pumpleistung erbringt die Rückspül-Pumpe während der abschließenden Wasserspül-Phase. Die hinreichende Rückspülgeschwindigkeit v_h für Quarzsand 0,86–1,35 mm beträgt $v_h = 44$ m/h, für die Kugelkollektoren $v_h = 33,3$ m/h, was einem maximalen Rückspül-Volumenstrom von $Q_s = 261,3$ m³/h beim Quarzsand-Filter und $Q_s = 104,6$ m³/h beim Kugelkollektor-Filter entspricht. Ausgehend von diesen hydraulischen Verhältnissen lässt sich anhand der nach Formel 10.20 berechneten spezifischen mechanischen Arbeit w_0 und einer Abschätzung des Gesamtwirkungsgrades der Pumpe η_{ges} die minimal notwendige Pumpenleistung P nach Formel 10.28 bestimmen. Analog zu den Berechnungen des Leistungsbedarfs der Zulauf-Pumpe gehen auch hier die spezifische Hub-Arbeit w_{HUB} , die einzelnen Reibungsverluste Σw im Rückspülbetrieb sowie die Abschätzungen der Pumpen-Wirkungsgerade in die Berechnungen ein (Tabelle 37).

Tabelle 37: Leistungsbedarf Rückspül-Pumpe

Parameter	Variable	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
Spezifische Hub-Arbeit	w_{HUB}	34,3 N*m/kg	19,6 N*m/kg
Reibungsverluste (Rohrleitung, Einbauten)	$w_{Rl,Le}$	7,6 N*m/kg	9,9 N*m/kg
Reibungsverluste (Verjüngung, Vergrößerung Filter)	$w_{Fe} + w_{Fa}$	2,8 N*m/kg	2,9 N*m/kg
Reibungsverluste Filter (Filterbett)	w_F	177,2 N*m/kg	36,9 N*m/kg
Spezifische mechanische Arbeit gesamt	w_0	221,9 N*m/kg	69,3 N*m/kg
Energieeffizienz Pumpe	η_{ges}	0,8	0,7
PUMPENLEISTUNG	P	20,1 kW	2,9 kW

Die spezifische Hub-Arbeit w_{HUB} und Reibungsverluste Σw während der Rückspülung berechnen sich analog zur Filtration im laufenden Betrieb. Als Einlasshöhe für die Rückspülung wird jeweils die Nullhöhe angenommen. Die Auslaufhöhe entspricht der Einlaufhöhe im Abstrom, d.h. $z_l = 3,5 \text{ m}$ beim Quarzsand-Filter und $z_l = 2,0 \text{ m}$ beim Kugelkollektor-Filter. Da auf den Einbau eines Durchflussmessers in der Rückspülleitung verzichtet wird und insgesamt größere Rohrleitungsdurchmesser (DN 200 bzw. DN 125) verbaut sind, fallen die Reibungsverluste durch Leitung und Einbauten $w_{Rl,Le}$ im Vergleich zum laufenden Filtrations-Betrieb vergleichsweise gering aus. Reibungsverluste aufgrund von Verjüngung und Vergrößerung ($w_{Fe} + w_{Fa}$) sind lediglich für einen geringen Anteil der Gesamtreibungsverluste verantwortlich. Augenfällige Unterschiede ergeben sich hinsichtlich der Reibungsverluste im Filterbett, die wiederum mithilfe der ermittelten Rückspüldiagramme ausgelesen und auf die jeweilige Betthöhe h_0 bezogen werden; während sich für den Quarzsand-Filter Reibungsverluste im Filterbett von $w_F = 177,2 \text{ N*m/kg}$ ergeben, betragen diese beim Kugelkollektor-Filter $w_F = 36,9 \text{ N*m/kg}$. Dies schlägt sich auf die erforderliche Pumpenleistung P nieder. Während die Rückspül-Pumpe des Quarzsand-Filters eine minimale Pumpenleistung von $P = 20,1 \text{ kW}$ benötigt, beläuft sich diese im Falle der Rückspül-Pumpe des Kugelkollektor-Filters auf $P = 2,9 \text{ kW}$.

H Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Investitionskosten

Filter

Die Filterbehälter sind entsprechend Tabelle 38 dimensioniert und als rostfreie Stahlbehälter ausgelegt, lackiert, PVC-verrohrt und mit einer Kontrollstation in Zu- und Ablauf ausgestattet. Ein Schaltschrank dient der Pumpen- und Kompressor-Steuerung. Die Verrohrung des Quarzsand-Filters ist mit Rohrleitungs-Nennweiten DN 100 für den Zulauf und DN 200 für die Rückspülung ausgelegt. Im Falle des Kugelkollektor-Filters erweist sich bei gleicher Zulaufverrohrung (DN 100) eine DN 125-Verrohrung als ausreichend für die Rückspülung. Nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick der Einzelpositionen (Eisenhofer 2017a).

Tabelle 38: Investitionskosten Anlagenkomponenten Filter

Anlagenkomponente	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
Filterbehälter 6 bar		48.600 €	25.600 €
Lackierung		1.200 €	870 €
Verrohrung, PVC		12.800 €	8.050 €
Kontroll- und Probierstation		1.300 €	1.300 €
Schaltschrank & -steuerung		6.100 €	5.500 €
FILTER GESAMT	C_{A,F}	70.400 €	41.420 €

Filter- und Stützmaterial

Im Falle des Quarzsand-Filters kommt als Stüttschicht granulares Material, d.h. grober Quarzsand der Körnung 1,0–2,0 mm, zum Einsatz. Im Falle des Kugelkollektor-Filters wird als Stüttschicht ebenfalls ein kugelförmiges Material, d.h. glatte Glaskugeln der Körnung 2,0–2,4 mm, vorgesehen. Die eingebrachten Materialmassen entsprechen Tabelle 39. Die Kosten werden wie folgt abgeschätzt: (a) Quarzsande jeweils 0,15 €/kg, (b) Kugelkollektoren 3,50 €/kg, (c) glatte Glaskugeln 1,00 €/kg (Emmerich (2017) und eigene Abschätzungen). Tabelle 39 zeigt eine Kostenübersicht.

Tabelle 39: Investitionskosten Filtermaterial

Anlagenkomponente	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
Filtermaterial		2.708 €	16.275 €
Stützmaterial		214 €	721 €
FILTERMATERIAL GESAMT (gerundet)	C_{A,FM}	2.940 €	17.010 €

Pumpen

Die Investitionskosten von Zulauf- und Rückspül-Pumpe werden nach Peters et al. (2002) abgeschätzt. Auf Basis der zu Grunde liegenden Fördervolumenströme sowie der Dynamischen Druckgefälle können aus einer allgemeinen Kennlinienübersicht (Peters et al. 2002, S. 517) die Investitionskosten in US-Dollar für das jeweilige Bezugsjahr (hier: 2002) ausgelesen und unter Anwendung von Formel 8.5 auf das Jahr 2016 bezogen werden. Eine Umrechnung von US-Dollar in Euro wird auf Grundlage der bei Erstellung der Arbeit aktuellen Devisenkurse auf das Bezugsjahr 2016 vorgenommen (Deutsche Bundesbank 2019).

Tabelle 40: Investitionskosten Pumpen

Anlagenkomponente	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
Zulauf-Pumpe		2.980 €	2.800 €
Rückspül-Pumpe		7.740 €	4.350 €
PUMPEN GESAMT	$C_{A,Pm}$	10.720 €	7.150 €

Aufgrund der geringeren Differenzdruckverluste im Filterbetrieb des Kugelkollektor-Filters kann eine leistungsschwächere Zulauf-Pumpe verbaut werden (vgl. 7.1.3). Gleiches gilt für die Rückspül-Pumpe, wobei hier neben geringeren Reibungsverlusten im System deutlich niedrigere Volumenströme zur hinreichenden Rückspülung des Filterbetts vonnöten sind (vgl. 8.4.2), was an dieser Stelle durch die anteilig deutlich reduzierten Kosten der Rückspül-Pumpe zum Ausdruck kommt. Die Pumpen werden jeweils als Gussstahl-Pumpen mit Edelstahlarmaturen ausgelegt und daher mit einem Kostenkorrekturfaktor von 1,5 kalkuliert (Peters et al. 2002, S. 517).

Frischwasserbehälter Rückspülung

Das Volumen des Frischwasserbehälters (V_{FWB}) wird basierend auf den Ausführungen nach Kapitel 8.4.2 abgeschätzt. Der PE-Frischwasserbehälter, dessen Ausstattung mit Pegelsteuerung, Entleer-ventil, Anschlüssen und Zulaufventil sowie die Kosten dieser Einzelkomponenten werden nach Eisenhofer (2017a) ermittelt (Tabelle 41).

Tabelle 41: Investitionskosten Frischwasserbehälter

Anlagenkomponente	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
PE-Behälter		15.000 € (25 m ³)	7.000 € (10 m ³)
Pegelsteuerung, Entleer-ventil, Anschlüsse		1.000 €	1.000 €
Zulaufventil		1.000 €	1.000 €
FRISCHWASSERBEHÄLTER GESAMT	$C_{A,FWB}$	17.000 €	9.000 €

Aufgrund der unterschiedlichen Füllvolumina des Frischwassertanks von 25 m³ beim Quarzsand-Filter gegenüber 10 m³ beim Kugelkollektor-Filter fallen die Gesamtkosten des größer dimensionierten Behälters deutlich höher aus (17.000 € zu 9.000 €).

Kompressor

Beim Betrieb mit Brunnenwasser des Freisinger Veitshofbrunnens mit einem Volumenstrom von $60 \text{ m}^3/\text{h}$ sowie gegebenen Konzentrationen von $c(\text{Fe}) = 0,29 \text{ mg/l}$ und $c(\text{Mn}) = 0,5 \text{ mg/l}$ ist im konkreten Anwendungsfall für den Quarzsand-Filter ein Luftvolumenstrom von $Q_L = 81 \text{ m}^3/\text{h}$ zur ausreichenden Belüftung des Zulaufwassers vonnöten. Zur Belüftung des Zulaufwassers im Falle des Kugelkollektor-Filters soll ein Flachbettbelüfter der Aquadosil® Wasseraufbereitung GmbH Verwendung finden. Zur Ermittlung des idealen Luftvolumenstroms empfiehlt Wingrich (2002, S. 88) Versuche. Im Angebot der Aquadosil® Wasseraufbereitung GmbH verweisen Dülberg und Nissing (2017) darauf den Luftvolumenstrom (Q_L) bei Inbetriebnahme den Anforderungen entsprechend einzustellen. Auf Anfrage schätzt Dülberg (2017) den notwendigen Luftvolumenstrom zur Vorbelüftung des Kugel-Kollektorfilters im konkreten Anwendungsfall auf $Q_L = 200 \text{ m}^3/\text{h}$. Für beide Filtersysteme wird ein luftgekühlter zweistufiger 790 kPa Kolbenkompressor vorgesehen. Für die erforderlichen Luftvolumenströme werden die Kosten nach Peters et al. (2002, S. 532) für das Bezugsjahr ermittelt, nach Formel 8.5 bestimmt und in Euro umgerechnet (Deutsche Bundesbank 2019).

Tabelle 42: Investitionskosten Kompressor

Anlagenkomponente	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
Kolbenkompressor 790-kPa		1.180 €	2.630 €
KOMPRESSOR GESAMT	C_{A,K}	1.180 €	2.630 €

Bei Ausgangskosten von 900 US-\$ zu 2000 US-\$ (Quarzsand-Filter zu Kugelkollektor-Filter) im Bezugsjahr 2002 ergeben sich nach Umrechnung aktuelle Kompressor-Investitionskosten zur Vorbelüftung von 1.180 € für den Quarzsand-Filter und 2.630 € für den Kugelkollektor-Filter.

Offene Belüftung

Als offene Belüftungsanlagen kommen in der Trinkwasseraufbereitung Rohrgitterkaskaden, Wellbahnkolonnen, Füllkörperkolonnen und Flachbettbelüfter zum Einsatz; für stark eisen- und manganhaltige Wässer sind ausschließlich Rohrgitterkaskaden oder einfachere Anlagen geeignet (Wingrich 2002, S. 71). Da im gewählten Auslegungsbeispiel vergleichsweise geringe Eisen- und Mangankonzentrationen vorliegen, wird im Falle des Quarzsand-Filters die kostengünstigste Variante, ein offener 20 m^3 PE-Behälter mit Lufteintrag über einfache Verteilerdüsen, vorgesehen.

Zur hinreichenden Vorbelüftung des Kugelkollektor-Filters ist eine präzise Regulation des Luftvolumenstroms für Einarbeitung und Betrieb vonnöten. Aufgrund der Möglichkeit einer einfachen Anpassung der Entsäuerungsleistung über die Regulation des Luftvolumenstroms und der effizienten Betriebsführung wird ein Flachbettbelüfter vorgesehen (Drews und Dülberg 2000).

Tabelle 43 vergleicht die Preise beider Systeme miteinander.

Tabelle 43: Investitionskosten offene Belüftung

Anlagenkomponente	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
20 m ³ PE-Behälter einschließlich Belüftungselementen		16.820 €	entfällt
Flachbettbelüfter einschließlich Entsäuerungsbehälter, keramische Belüftungselemente, Luftleitungsperipherie		entfällt	26.570 €
Pegelsteuerung, Zulaufventil, Entleerventil		2.000 €	2.000 €
KOMPRESSOR GESAMT	C_{A,OB}	18.820 €	28.570 €

Die Investitionskosten der Vorbelüftung der Quarzsand-Filtration wurden nach Eisenhofer (2017a) ermittelt. Zur Kostenschätzung des Flachbettbelüfters liegt ein Angebot der Aquadosil® Wasseraufbereitung GmbH vor (Dülberg und Nissing 2017). Das Gesamtangebot des Flachbettbelüfters umfasst den Entsäuerungsbehälter, die lufttechnische Anlage einschließlich Druckleitung, Saugleitung, Formteile und Verbindungselemente und beläuft sich auf 29.200 €. Da der Kompressor gesondert mit 2.630 € kalkuliert wird, geht dieser nicht in das Angebot ein. Steuerungstechnik (Pegelsteuerung) und Wasserventile im Zu- und Ablauf werden im Angebot nach Dülberg und Nissing (2017) nicht aufgeführt, jedoch in der Kalkulation berücksichtigt. Ein gesonderter Schaltschrank entfällt, da dieser bereits bei der Auslegung des Filters Berücksichtigung findet.

Anlagenperipherie

Die Anlagenperipherie der Filteranlagen unterscheidet sich hinsichtlich Dosieranlage und pH-Messgerät. Während die Kugelkollektoren aufgrund ihrer katalytisch aktiven Oberfläche sowie der anfänglich forcierten pH-Wert-Anhebung über den pH-Wert der Calciumcarbonat-Sättigungskonzentration hinaus eine beschleunigte Einarbeitung erfahren, bleibt diese beim Quarzsand-Filter aus. Bei Sandfiltern kann eine beschleunigte Einarbeitung in der Praxis gemäß DVGW (2005e) durch eine anfängliche Dosierung eines Oxidationsmittels erzielt werden. Daher wird beim Quarzsand-Filter zusätzlich eine Dosierstation vorgesehen. Beim Kugelkollektor-Filter ist hingegen eine zielgenaue Einstellung des pH-Werts zwingend, sodass zusätzlich ein pH-Meter kalkuliert wird. Zur Regulierung des Luftvolumenstroms wird je ein Membranventil, zur Messung des Luftvolumenstroms je ein Rotameter vorgesehen. Tabelle 44 stellt die Kosten der Anlagenperipherie beider Filtersysteme vergleichend gegenüber.

Tabelle 44: Investitionskosten Anlagenperipherie

Anlagenkomponente	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
Membranventil Luft		360 €	360 €
Durchflussmessung Luft Rotameter		530 €	530 €
Dosierstation (Dosierpumpe, Dosierbehälter, Oxidationsmittel)		3.000 €	entfällt
pH-Meter		entfällt	500 €
PERIPHERIE GESAMT	$C_{A,Pr}$	4.070 €	1.390 €

Die Ventile werden als gusseisern mit Neopren-Membran angenommen, deren Kosten nach Peters et al. (2002, S. 506) abgeschätzt. Die Kosten des Rotameters (Annahme: Stahlausführung mit je 0,02 m Innendurchmesser) werden aus dem Diagramm nach Peters et al. (2002, S. 896) ausgelesen und nach Umrechnung (Formel 8.5) auf 2016 bezogen und auf den zur Zeit der Erstellung dieser Arbeit aktuellen Umrechnungskurs in Euro umgerechnet. Die Kostenkalkulation der Dosierstation und des pH-Meters fußt auf persönlicher Mitteilung von Eisenhofer (2017a).

Sonstige Investitionskosten

Zur Ermittlung der gesamten direkten Investitionskosten gilt es die Kosten für die Installation der Filteranlage, für Gebäude, Prozess- und Hilfsmittel, für Serviceeinrichtungen und Gebäudemanagement sowie die Kosten der Außenanlagen abzuschätzen. Die Installationskosten werden von der Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH abgeschätzt (Eisenhofer 2017b). Die anteiligen Kosten für die Außenanlagen werden aus einer von Friedle (1998) vorgenommenen vergleichenden Kostenbetrachtung einer oberirdischen mit einer subterrestrischen Anlage zur Enteisung und Entmanganung abgeleitet. Die weiteren direkten Kosten orientieren sich an den Kosten einfacher prozesschemischer Anlagen nach Peters et al. (2002, S. 273). Tabelle 45 fasst die sonstigen Investitionskosten zusammen.

Tabelle 45: Sonstige Investitionskosten

Kosten	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
Installation Filteranlage	C_{In}	25.040 €	21.500 €
Gebäude, Prozess, Hilfsmittel	C_G	50.080 €	43.010 €
Serviceeinrichtungen, Gebäudemanagement	C_M	50.080 €	43.010 €
Außenanlagen	C_{Au}	2.880 €	2.470 €
INVESTITIONSKOSTEN SONSTIGES	$C_{DC,S}$	128.080 €	109.990 €

Für die Installation der Filteranlage gibt Eisenhofer (2017b) abhängig von der Einbringsituation und Aufstellmöglichkeit Kosten in Höhe von 15–25 % der gesamten Investitionskosten der Anlagenkom-

ponenten $C_{A,ges}$ an. Zugrunde gelegt wird der Mittelwert von 20 %, sodass sich bei gegebenen Gesamtkapitalkosten Installationskosten von rund 25.040 € für den Quarzsand-Filter und ca. 21.500 € für den Kugelkollektor-Filter ergeben. Die Kosten für Gebäude, Prozess und Hilfsmittel C_G werden nach Peters et al. (2002, S. 273) mit 10–70 % der Anlagenkomponenten-Kosten $C_{A,ges}$ angegeben. Ein zu Grunde gelegter Mittelwert von 40 % resultiert in gerundeten Gebäudekosten von 50.080 € (Quarzsand-Filter) bzw. 43.010 € (Kugelkollektor-Filter). Als Kosten für Serviceeinrichtungen und Gebäudemanagement C_M geben Peters et al. (2002, S. 273) eine Spanne von 40–100 % der Anlagenkomponenten-Kosten $C_{A,ges}$ an. Aufgrund einer wenig personalintensiven sowie hygienischen Prozessführung werden hier 40 % der Anlagenkomponenten-Kosten $C_{A,ges}$ zu Grunde gelegt, resultierend in gerundeten Kosten für Serviceeinrichtungen und Gebäudemanagement C_M von 50.080 € (Quarzsand-Filter) gegenüber 43.010 € (Kugelkollektor-Filter). Friedle (1998, S 105) veranschlagt die Kosten der Außenanlagen C_{Au} einer oberirdischen Enteisung/Entmanganung auf anteilig 2,3 % der Anlagenkomponenten-Kosten $C_{A,ges}$. Unter Voraussetzung einer ähnlichen Kostenrelation belaufen sich die Schätzkosten der Außenanlagen C_{Au} auf 2.880 € für den Quarzsand-Filter und 2.470 € für den Kugelkollektor-Filter.

Indirekte Kosten

Die indirekten Kosten C_{ID} umfassen Kosten für Planung und Konstruktionsleitung, Rechtskosten, Konstruktionsaufwendungen und Honorare sowie Versicherungskosten. Nach Eisenhofer (2017b) können einzelne Kostenpositionen zusammengefasst und anteilig von den Gesamtkosten der Anlagenkomponenten $C_{A,ges}$ abgeleitet werden. Tabelle 46 gibt die indirekten Schätzkosten wider.

Tabelle 46: Indirekte Kosten

Kosten	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
Planung und Konstruktionsleitung	$C_{P,K}$	12.520 €	10.750 €
Rechtskosten, Konstruktionsaufwendungen und Honorare, Versicherungskosten	$C_{R,H,V}$	25.040 €	21.500 €
INDIREKTE KOSTEN GESAMT	C_{ID}	37.560 €	32.250 €

Eisenhofer (2017b) beziffert die Gemeinkosten für Planung und Konstruktionsleitung auf 10 % der Investitionskosten der Anlagenkomponenten $C_{A,ges}$ sowie die summarischen Kosten für juristische Belange, Konstruktionskosten und Honorare und Versicherungskosten auf 20 % der Gesamt-Anlagenkosten $C_{A,ges}$. Dies entspricht Kosten von ca. 37.560 € für den Quarzsand- und 32.250 € für den Kugelkollektor-Filter.

Betriebskapital

Das Betriebskapital C_{BK} einer typischen industriellen Anlage addiert sich aus: Lagerbeständen von Rohmaterialien und Vorräten, End- bzw. Zwischenprodukten in Lagerhaltung, Außenständen, Barkapital zur Begleichung von Betriebskosten, Verbindlichkeiten aus Lieferungen und Leistungen und zu zahlenden Steuern. Je nach Unternehmen variiert das Verhältnis vom Betriebskapital zur Gesamtkapitalinvestition C_{GKI} zwischen 10 % und 20 % bis maximal 50 % (Peters et al. 2002, S. 233). Da bei einer Trinkwasseraufbereitungsanlage Kosten für die Lagerhaltung von Rohmaterialien sowie

End- und Zwischenprodukten entfallen, wird das Betriebskapital mit 10 % des Gesamtkapitals angegeben. Wie aus Tabelle 47 ersichtlich beläuft sich das Betriebskapital damit auf 32.320 € (Quarzsand-Filter) bzw. 27.750 € (Kugelkollektor-Filter).

Tabelle 47: Betriebskapital

Kosten	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
BETRIEBSKAPITAL	C_{BK}	32.320 €	27.750 €

Produktionskosten

Variable Produktionskosten

Variable Produktionskosten umfassen Ausgaben, die direkt mit dem Produktionsprozess zusammenhängen (Peters et al. 2002, S. 263). Im Falle eines Filteranlagenbetriebs umfassen die variablen Produktionskosten Personalkosten für Anlagenbetrieb, Arbeitsaufsicht, Wartung und Reparatur, Kosten für Betriebsstoffe, Kosten für Labordienstleistungen sowie Abwasser- und Stromkosten.

Arbeitskraft Anlagenbetreiber

Ist das Verfahrensschema der Filtrationsanlage bekannt, so kann der Arbeitskräftebedarf nach Peters et al. (2002, S. 264) bezogen auf die Anlagenkomponenten abgeschätzt werden. Relevante Anlagenkomponenten sind in diesem Zusammenhang: (a) Tiefenfilter inkl. Zulauf-Pumpe, (b) Frischwasser-Behälter inkl. Rückspül-Pumpe, (c) offene Belüftung inkl. Kompressor. Die Arbeitskraftkosten seitens des Anlagenbetreibers für Betrieb und Instandhaltung der Filteranlagen lassen sich bezogen auf die Anlagenkomponenten gemäß Tabelle 48 darstellen.

Tabelle 48: Kosten Arbeitskraft Anlagenbetreiber für Betrieb und Instandhaltung

Kosten	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
Arbeitskraft Filter (inkl. Zulauf-Pumpe)	$C_{AK,F}$	13.458 €	13.458 €
Arbeitskraft Frischwasser-Behälter (inkl. Rückspül-Pumpe)	$C_{AK,FWB}$	2.556 €	2.488 €
Arbeitskraft offene Belüftung (inkl. Kompressor)	$C_{AK,OB}$	16.823 €	16.823 €
ARBEITSKRAFT ANLAGENBETRIEB	C_{AK}	32.819 €	32.771 €

Peters et al. (2002, S. 264) geben den Arbeitskraftbedarf von Prozessbehältern einschließlich Pumpe mit 0,2 bis 0,5 pro Einheit und Schicht an. Zur Berechnung der Arbeitskraftkosten wird der durchschnittliche Brutto-Stundenverdienst einer Fachkraft im Bereich der Wasserversorgung der Leistungsgruppe 3 „Fachkräfte“ (Definition nach Alter, 2010) von 23,73 € (19,61 € einschließlich Arbeit-

geberanteil) im 1. Quartal 2017 zu Grunde gelegt (Statistisches Bundesamt 2017a). Die Anlagenbetreuung erfolgt im Einschichtbetrieb à 8 h an 5 Tagen pro Woche mit zusätzlicher Betreuung (Notdienst Nacht, Wochenende) von je 1 h täglich.

Aufgrund der gleichförmigen Prozessführung mit dem Medium Wasser sowie der hohen physikochemischen Stabilität des Filtermaterials wird der „Filterbezogene Arbeitskraftbedarf“ A_F mit 0,2 Arbeitskräften pro Einheit und Schicht angesetzt. Entsprechend ergeben sich unabhängig vom Filtersystem Kosten für die Arbeitskraft Filter $C_{AK,F}$ von jeweils 13.458 €.

Der gleiche Arbeitskraftbedarf A_F von 0,2 Arbeitskräften pro Einheit und Schicht liegt der Berechnung des „Arbeitskraftbedarf Frischwasser-Behälter“ A_{FWB} zu Grunde. Da sich die Rückspül-Pumpe jedoch nur gute 5 h/a im laufenden Betrieb t_{RP} befindet, wird der „Arbeitskraftbedarf Frischwasser-Behälter“ nach Peters et al. (2002, S. 263) berechnet:

$$A_{FWB} = f_{FWB}^{0,225} \quad (10.29)$$

wobei:

$$f_{FWB} = A_F * x_{RP} \quad (10.30)$$

wobei:

$$x_{RP} = \frac{t_{RP}}{t_F} \quad (10.31)$$

A_{FWB}	Arbeitskraftbedarf Frischwasser-Behälter (inkl. Rückspül-Pumpe) [-]
A_F	Arbeitskraftbedarf Filter (inkl. Zulauf-Pumpe) [-]
f_{FWB}	Berechnungsfaktor Arbeitskräftebedarf Frischwasser-Behälter (inkl. Rückspül-Pumpe) [-]
x_{RP}	Laufzeit Rückspül-Pumpe anteilig der Anlagenlaufzeit [-]
t_{RP}	Laufzeit Rückspül-Pumpe [h]
t_F	Laufzeit Filteranlage [h]

Bei einer jährlichen Betriebsdauer der Rückspül-Pumpe von $t_{RP} = 5,2 h$ bzw. $4,7 h$ (Quarzsand-Filter gegenüber Kugelkollektor-Filter) sowie einer jährlichen Anlagenlaufzeit der Filteranlagen von $t_F = 8.716 h$ ergibt sich eine anteilige Betriebszeit der Rückspül-Pumpe von 6,0 ‰ von ca. 5,4 ‰. Mit einem Faktor von $f_{FWB} = 0,188$ bzw. $f_{FWB} = 0,184$ berechnet sich der „Arbeitskraftbedarf Frischwasser-Behälter“ mit $A_{FWB} = 0,038$ bzw. $A_{FWB} = 0,037$, sodass sich für die Filtersysteme Arbeitskraftkosten in Höhe von 2.556 € bzw. 2.488 € ergeben.

Zur Berechnung der „Arbeitskraft offene Belüftung“ wird anstelle einer Pumpe ein Kompressor vorgesehen. Aufgrund einer im Vergleich zur Pumpe häufigeren Notwendigkeit einer Kompressor-Wartung (Entlassen Kondenswasser, Kontrolle Schmierung, Anpassung Luftvolumenstrom) wird nach Peters et al. (2002, S. 264) für einen Kompressor ein alleiniger Arbeitskraftbedarf von 0,1 bis 0,2 Arbeitskräften pro Einheit und Schicht angegeben und damit der „Arbeitskraftbedarf offene Belüftung (inkl. Kompressor)“ mit 0,25 Arbeitskräften pro Einheit und Schicht abgeschätzt. Somit ergeben sich als Kosten „Arbeitskraft offene Belüftung“ $C_{AK,OB} = 16.823 €$ für beide Filtersysteme.

Aufsummiert ergeben sich Arbeitskraftkosten für den Anlagenbetrieb des Quarzsand- sowie des Kugelkollektor-Filters C_{AK} in Höhe von je 32.771 €.

Arbeitsaufsicht

Die Kosten für die Arbeitsaufsicht C_{ABA} sind eng mit der Komplexität des Verfahrens, Qualitätsstandards und den notwendigen Kosten für die Arbeitskraft des Anlagenbetreibers verbunden. Durchschnittlich belaufen sich die Kosten für die Arbeitsaufsicht auf 15 % der „Arbeitskraftkosten Anlagenbetreiber“ und damit gemäß Tabelle 49 auf geschätzte 4.923 € bzw. 4.917 € pro Filteranlage (Peters et al. 2002, S. 266).

Tabelle 49: Kosten Arbeitsaufsicht

Kosten	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
ARBEITSAUFSICHT	C_{ABA}	4.923 €	4.917 €

Wartung und Reparatur

Die Wartungs- und Reparaturarbeiten der verbauten Anlagen- und Messtechnik werden in der Regel durch den Anlagenbauer geleistet. Die Kosten für Wartung und Reparatur $C_{W,R}$ belaufen sich nach Eisenhofer (2017b) auf ca. 2–3 % der Anlagenkomponenten-Kosten $C_{A,ges.}$. Wird ein Mittelwert von 2,5 % zu Grunde gelegt, so belaufen sich die Kosten auf 3.130 € für den Quarzsand-Filter und 2.688 € für den Kugelkollektor-Filter (Tabelle 50).

Tabelle 50: Kosten Wartung und Reparatur

Kosten	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
WARTUNG UND REPARATUR	$C_{W,R}$	3.130 €	2.688 €

Betriebsstoffe

Materialien, die nicht unmittelbar als Rohmaterialien in die Produktion eingehen oder für Wartungs- und Reparaturzwecke benötigt werden, werden als Betriebsstoffe bezeichnet. Die jährlichen Kosten für Betriebsstoffe C_{BS} können nach Peters et al. (2002, S. 268) mit 15 % der Kosten für Wartung und Reparatur angegeben werden und belaufen sich damit auf 470 € für den Quarzsand-Filter bzw. 403 € für den Kugelkollektor-Filter (Tabelle 51).

Tabelle 51: Kosten Betriebsstoffe

Kosten	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
BETRIEBSSTOFFE	C_{BS}	470 €	403 €

Labordienstleistungen

Unter Labordienstleistungen werden Kosten für die Überwachung der Prozessführung und Produktqualität zusammengefasst. Die Kosten der Labordienstleistungen C_{LD} können nach Peters et al. (2002, S. 268) mit 10–20 % der „Kosten Arbeitskraft“ abgeschätzt werden. Da lediglich die Überwachung eines Produktstromes, des Produktstroms Wasser, bei vergleichsweise einfacher Prozessführung vonnöten ist, werden die Kosten für Labordienstleistungen mit 10 % der „Kosten Arbeitskraft“ kalkuliert. Die variablen Produktionskosten für Labordienstleistungen belaufen sich somit auf rund 3.280 € pro Filteranlage (Tabelle 52).

Tabelle 52: Kosten Labordienstleistungen

Kosten	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
LABORDIENSTLEISTUNGEN	C_{LD}	3.282 €	3.277 €

Abwasser

In Kapitel 8.4.2 wird das Rückspüldesign beider Filtersysteme vergleichend gegenübergestellt. Nach DVGW (2005c) werden Einschichtfilter in der Regel in 3 Phasen (Luft, Luft/Wasser, Wasser) rückgespült. Im Rahmen der kalkulierten 10,3-minütigen Rückspülung des Quarzsand-Filters fallen insgesamt 21,4 m³ Abwasser an. Die Rückspülung des Kugelkollektor-Filters kann innerhalb von 9,3 min mit 7,8 m³ Wasser bewerkstelligt werden. Erfolgt die Spülung sachgerecht, so kann nach DVGW (2005e) auf einen Erstfiltratabschlag verzichtet werden, sodass ausschließlich Abwasserkosten in Höhe der Rückspülvolumina zum Tragen kommen. In Anlehnung an Bohm (1992, S. 123) wird als Basis der Kalkulation ein 12-tägiger Rückspülzyklus angenommen. Dies ergibt 30,4 Rückspülzyklen pro Jahr und damit jährliche Abwasservolumina von ca. 653 m³ für den Quarzsand- und 236 m³ für den Kugelkollektor-Filter. Wird ein Entgelt von 2,36 € für die Entsorgung von Abwasser zu Grunde gelegt (Statistisches Bundesamt, 2014 mit Bezugsjahr 2010), so belaufen sich die jährlichen Abwasserkosten auf 1.541 € für den Quarzsand-Filter und 558 € für den Kugelkollektor-Filter (Tabelle 53).

Tabelle 53: Kosten Abwasser

Kosten	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
ABWASSER	C_{AW}	1.541 €	558 €

Strom

Im laufenden Betrieb der Filteranlagen fallen Stromkosten im Wesentlichen für den Betrieb der Pumpen und des Kompressors an. Tabelle 54 gibt einen Überblick der jährlichen Stromkosten.

Tabelle 54: Kosten Strom

Kosten	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
Zulauf-Pumpe	$C_{S,ZP}$	4.017 €	2.936 €
Rückspül-Pumpe	$C_{S,RP}$	17 €	2 €
Kompressor	$C_{S,KP}$	1.194 €	2.948 €
STROMKOSTEN ANLAGENBETRIEB	$C_{S,ges}$	5.228 €	5.886 €

Die Betriebszeit der Rückspül-Pumpe beschränkt sich auf die eigentliche Rückspülung und beträgt ca. 5 h/a (ca. 5,2 h/a Quarzsand-Filter, ca. 4,7 h/a Kugelkollektor-Filter). Stillstandzeiten aufgrund möglicher Wartungs- und Reparaturarbeiten sowie notwendiger Rückspülintervalle werden mit 0,5 % der Gesamtzeit abgeschätzt; demzufolge beträgt die Anlagenverfügbarkeit beider Zulauf-Pumpen sowie der Kompressoren 99,5 %, entsprechend einer Betriebszeit von 8.716 h/a. Zur Ermittlung der Stromkosten wird ein Strompreis für Letztverbraucher von 16,21 €-cent/kWh zu Grunde gelegt (Statistisches Bundesamt 2017b, mit Bezugsjahr 2015). Die Pumpenleistungen entsprechen den berechneten Leistungen nach Anhang G. Der Leistungsbedarf der Kompressoren wird nach Peters et al. (2002, S. 532) mit 37,3 KW/(m³/s) abgeschätzt. Aufgrund kleiner dimensionierter Pumpen und eines geringeren Rückspülwasserbedarfs fallen die jährlichen Stromkosten des Kugelkollektor-Filters im Vergleich zum Quarzsand-Filter mit 2.936 € zu 4.017 € bzw. 2 € zu 17 € deutlich geringer aus. Gegenätzlich verhält es sich bezüglich des Kompressor-Strombedarfs. Aufgrund der Notwendigkeit höherer Luftvolumenströme in der offenen Belüftung des Kugelkollektor-Filters (vgl. H Investitionskosten Kompressor) fallen hier die Stromkosten mit 2.948 € im Vergleich zu 1.194 € deutlich höher aus. In der Summe liegen der Gesamt-Strombedarf und damit die Gesamt-Stromkosten der beschriebenen Anlagenkomponenten des Kugelkollektor-Filters über denen des Quarzsand-Filters (5.886 € gegenüber 5.228 €).

Fixe Kosten

Die fixen Kosten sind Kosten, welche über den Zeitraum des Anlagenbetriebs konstant anfallen. Unter den fixen Kosten werden Abschreibungskosten, Zinsen, Steuern und Versicherungskosten zusammengefasst. Mietkosten gehen nach Peters et al. (2002, S. 270) nicht in die Schätzung der fixen Kosten ein.

Abschreibung

Gemäß § 253 Abs. 3 Sätze 1 und 2 HGB gilt die lineare Abschreibung als planmäßige Abschreibung, wobei die Anschaffungs- oder Herstellungskosten auf die Geschäftsjahre verteilt werden müssen, in denen der Vermögensgegenstand voraussichtlich genutzt werden kann. Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 2005) gibt als Nutzungsdauer n_F für Filteranlagen in der Trinkwasseraufbereitung 25 Jahre an. Nach Peters et al. (2002, S. 309) ist die Festkapitalinvestition, d.h. die Summe der direkten Kosten und der indirekten Kosten ($C_{FKI} = C_D + C_{ID}$), abschreibungsfähig. Die jährlichen linearen Abschreibungskosten C_{AS} berechnen sich wie folgt:

$$C_{AS} = \frac{C_{FKI}}{n_F} \quad (10.32)$$

Tabelle 55 stellt die jährlichen Abschreibungskosten der beiden Filtersysteme vergleichend gegenüber.

Tabelle 55: Abschreibungskosten

Kosten	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
ABSCHREIBUNG	C_{AS}	11.634 €	9.990 €

Aufgrund eines höheren Festkapitalinvestments fallen die jährlichen Abschreibungskosten des Quarzsand-Filters verglichen mit dem Kugelkollektor-Filter gut 16 % höher aus (11.634 € gegenüber 9.990 €).

Zinsen

Nach zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit aktueller Zinsstatistik vergibt die Deutsche Bundesbank Kredite (Kreditvolumen: 0,25 - 1 Mio. € mit anfänglicher Zinsbindung, Laufzeit > 10 Jahre) an nichtfinanzielle Kapitalgesellschaften zu einem Zinssatz von 1,77 % (Deutsche Bundesbank 2017). Zur Kalkulation der jährlichen Zinskosten C_K wird die Gesamt-Kapitalinvestition C_{GKI} zu Grunde gelegt ($C_K = 1,77 \% * C_{GKI}$). Tabelle 56 veranschaulicht die jährlichen Zinskosten der Filteranlagen im Vergleich.

Tabelle 56: Zinskosten

Kosten	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
ZINSEN	C_Z	5.720 €	4.912 €

Aufgrund der höheren Gesamt-Kapitalinvestition fallen die Zinskosten des Quarzsand-Filters mit 5.720 € im Vergleich zum Kugelkollektor-Filter mit 4.912 € höher aus.

Kommunale Steuern

Nach Junghanns (2013) ist der Betriebsbereich Wasserversorgung gewerbsteuerpflichtig, wenn dieser die Voraussetzung eines Gewerbebetriebs erfüllt, insbesondere wenn dieser mit der Gewinnerzielungsabsicht betrieben wird. Ebenso besteht die Pflicht zur Abgabe der Körperschaftsteuer. Nach Peters et al. (2002, S. 269) können kommunale Steuern in Abhängigkeit der Besiedlungsdichte anteilig mit 2–4 % (hohe Bevölkerungsdichte) bzw. 1–2 % (niedrige Bevölkerungsdichte) der Festkapitalinvestition C_{FKI} abgeschätzt werden. Die anteilige Unternehmensbesteuerung in den USA blieb seit dem Bezugsjahr der Veröffentlichung von Peters et al. im Jahr 2002 mit knapp 40 % unverändert und fällt derzeit knapp 10 Prozentpunkte höher aus als in Deutschland (BPB 2010, BMF 2016). Daher werden nach Tabelle 57 die jährlich fälligen kommunalen Steuern C_{KS} beider Filteranlagen unter Annahme eines durchschnittlichen Anteils von 2 % der Festkapitalinvestition kalkuliert ($C_{KS} = 2 \% * C_{FKI}$).

Tabelle 57: Kosten Kommunale Steuern

Kosten	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
KOMMUNALE STEUERN	C _{KS}	5.817 €	4.995 €

Die kalkulierten jährlichen Kosten für kommunale Steuern belaufen sich auf 5.817 € für den Quarzsand- und 4.995 € für den Kugelkollektor-Filter.

Gebäudeversicherung

Nach Peters et al. (2002, S. 269) können die Kosten für die Gebäudeversicherung (C_{GV}) mit 1 % der Festkapitalinvestition abgeschätzt werden ($C_{GV} = 1 \% * C_{FKI}$). Gemäß Tabelle 58 betragen die jährlichen Kosten für die Gebäudeversicherung 2.909 € im Falle des Quarzsand- und 2.498 € im Falle des Kugelkollektor-Filters.

Tabelle 58: Kosten Gebäudeversicherung

Kosten	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
GEBÄUDEVERSICHERUNG	C _{GV}	2.909 €	2.498 €

Kosten allgemeine Aufwendungen

Die Kosten einer Produktionsstätte für allgemeine Aufwendungen können unterteilt werden in (a) administrative Ausgaben, (b) Ausgaben für Vertrieb und Marketing und (c) Ausgaben für Forschung und Entwicklung (Peters et al. 2002, S. 270). Im Falle einer Trinkwasseraufbereitung ist weder die Notwendigkeit einer Vertriebs- und Marketingstruktur gegeben noch bestehen weitreichende Möglichkeiten hinsichtlich einer weitergehenden Produktentwicklung bzw. -optimierung. Die Kosten für allgemeine Aufwendungen beschränken sich damit ausschließlich auf administrative Ausgaben.

Administrative Kosten

Unter den administrativen Kosten C_{AM} werden Personalkosten für administrative Tätigkeiten (Sekretariat, EDV, Verwaltung, Buchhaltung) sowie Kosten für Büromaterialien und -ausstattung, Telekommunikation etc. zusammengefasst. Nach Peters et al. (2002, S. 270) können diese anteilig mit 15–25 % der Arbeitskosten abgeschätzt werden. Da im Falle einer Trinkwasseraufbereitung keine Vertriebs- und Marketingstrukturen bestehen und Lagerhaltung von Rohmaterialien, Zwischen- und Endprodukten entfällt, werden die administrativen Kosten mit 15 % der Arbeitskosten kalkuliert ($C_{AM} = 15 \% * C_{AK}$). Tabelle 59 gibt die administrativen Kosten beider Filtersysteme im Vergleich wieder.

Tabelle 59: Administrative Kosten

Kosten	Kostenart	Quarzsand-Filter Entmanganung 0,86–1,35 mm	Kugelkollektor-Filter Entmanganung 0,85–1,07 mm
ADMINISTRATIVE KOSTEN	C_{AM}	4.923 €	4.916 €

Die geschätzten administrativen Kosten beider Filtersysteme fallen mit 4.923 € bzw. 4.916 € nahezu identisch aus.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mengenrelevante Inhaltsstoffe und spezifische elektrische Leitfähigkeit der für die halbertechnischen Versuche verwendeten Rohwässer	47
Tabelle 2: Versuchsbedingungen Abriebfestigkeit	51
Tabelle 3: Photometrische Analysenverfahren	62
Tabelle 4: Analysenverfahren Inductively Coupled Plasma Spectrometry	63
Tabelle 5: Massen Filtermaterialien vor und nach Rückspülung unter Collapse-Pulsing-Bedingungen – Masse CaCO_3 nach Rückspülung und Gesamt-Abriebverlust der Filtermaterialien	64
Tabelle 6: Gesamt-Abriebverluste und rückspülbedingte Abriebverluste der Filtermaterialien	65
Tabelle 7: Empirische Konstanten und Bestimmtheitsmaße der Abriebfunktion gemäß Abbildung 7 b	66
Tabelle 8: Filtermaterialien vor und nach 100 h Collapse-Pulsing (CP) – Korngrößenspektrum, wirksame Korngröße und Ungleichförmigkeitsgrad	66
Tabelle 9: Mangan- und Eisenbeladung der MnO_x -78 Kugelkollektoren - Rohkugelkollektor, Kollektor nach Klarspülung und nach 100 h Rückspülung unter Collapse-Pulsing-Bedingungen	67
Tabelle 10: Lockerungsgeschwindigkeit, hinreichende Spülwassergeschwindigkeit und relative Filterbetttausdehnung Filtermaterialien	70
Tabelle 11: Versuche Variation Filtergeschwindigkeit – Filtergeschwindigkeit, Leerbettkontaktzeit, Wassertemperatur, pH-Wert	71
Tabelle 12: Versuche Variation Filtergeschwindigkeit – Mangan(II)-Konzentrationen in Zu- und Ablauf und Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration	72
Tabelle 13: Versuche Variation pH-Wert – Luftvolumenstrom, pH-Wert, Wassertemperatur	73
Tabelle 14: Versuche Variation pH-Wert – Mangan(II)-Konzentrationen in Zu- und Ablauf und Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration	74
Tabelle 15: Versuche Variation Mangan(II)-Zulaufkonzentration – Soll- und Ist-Mangan(II)-Konzentration im Zulauf, pH-Wert, Wassertemperatur	75
Tabelle 16: Versuche Variation Mangan(II)-Zulaufkonzentration – Mangankonzentrationen in Zu- und Ablauf und Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration	76
Tabelle 17: Gesamtgeschwindigkeitskonstanten und Geschwindigkeitskonstanten zur Ermittlung der verfahrensspezifischen Geschwindigkeitskonstante k_{neu}	79
Tabelle 18: Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen bei variierender Filtergeschwindigkeit – Experimentaldaten und Simulationsdaten mit Absoluten Fehlern (AE) und Relativen Fehlern (PE)	81
Tabelle 19: pH-Werte der Calcium- und Mangan(II)-Carbonatsättigung und $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Mn}^{2+})$ -Verhältnis des Veitshofbrunnenwassers jeweils mit und ohne Mangan(II)-Beaufschlagung	86
Tabelle 20: Rückspülcharakteristika im Versuchsverlauf	87
Tabelle 21: Stufenerhöhungen Filtergeschwindigkeit im Versuchsverlauf	87
Tabelle 22: 60-Tage Praxisversuch – Wassertemperatur, Sauerstoffkonzentration,	91
Tabelle 23: Mangan, Eisen und Calcium – Frachteintrag seit der letzten Rückspülung und Frachtaustrag im Rückspülsediment	98
Tabelle 24: Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen bei variierender Filtergeschwindigkeit –	111
Tabelle 25: 60-Tage-Praxisversuch – Tatsächlich gemessene maximale Filtergeschwindigkeit und berechnete Filtergeschwindigkeiten nach Bohm (1992) und Lamm (1974)	120
Tabelle 26: Filterdesign Quarzsand- und Kugelkollektor-Filter	127
Tabelle 27: Rückspülbedingungen und Design Frischwasserbehälter Quarzsand- und	

Kugelkollektor-Filter	130
Tabelle 28: Kalkulation Investitionskosten Quarzsand-Filter und Kugelkollektor-Filter	136
Tabelle 29: Kalkulation jährliche variable Produktionskosten, fixe Kosten und Kosten für allgemeine Aufwendungen – Mangan(II)-Filtration mit Quarzsand- und Kugelkollektor-Filter	139
Tabelle 30: Kalkulation Aufbereitungskosten jährlich insgesamt und pro Kubikmeter Wasser – Mangan(II)-Filtration mit Quarzsand- und Kugelkollektor-Filter	141
Tabelle 31: Inhaltsstoffe der verwendeten Rohwässer	149
Tabelle 32: Anlagenkomponenten und Gerätetechnik des Pilotfilters	151
Tabelle 33: Messtechnik Pilotfilter	153
Tabelle 34: Fehlerabschätzungen Analysenmethoden, Mess- und Dosiertechnik	155
Tabelle 35: Ergänzende physikalische Kenngrößen Filtermaterialien	158
Tabelle 36: Leistungsbedarf Zulauf-Pumpe.....	167
Tabelle 37: Leistungsbedarf Rückspül-Pumpe.....	168
Tabelle 38: Investitionskosten Anlagenkomponenten Filter	170
Tabelle 39: Investitionskosten Filtermaterial.....	170
Tabelle 40: Investitionskosten Pumpen	171
Tabelle 41: Investitionskosten Frischwasserbehälter	171
Tabelle 42: Investitionskosten Kompressor.....	172
Tabelle 43: Investitionskosten offene Belüftung	173
Tabelle 44: Investitionskosten Anlagenperipherie	174
Tabelle 45: Sonstige Investitionskosten	174
Tabelle 46: Indirekte Kosten.....	175
Tabelle 47: Betriebskapital	176
Tabelle 48: Kosten Arbeitskraft Anlagenbetreiber für Betrieb und Instandhaltung.....	176
Tabelle 49: Kosten Arbeitsaufsicht	178
Tabelle 50: Kosten Wartung und Reparatur	178
Tabelle 51: Kosten Betriebsstoffe	178
Tabelle 52: Kosten Labordienstleistungen	179
Tabelle 53: Kosten Abwasser	179
Tabelle 54: Kosten Strom	180
Tabelle 55: Abschreibungskosten	181
Tabelle 56: Zinskosten	181
Tabelle 57: Kosten Kommunale Steuern	182
Tabelle 58: Kosten Gebäudeversicherung	182
Tabelle 59: Administrative Kosten	183

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema – Entwicklung Tiefenfiltrations-Verfahren.....	23
Abbildung 2: Potentielle Einflussfaktoren auf Oxidation und Reduktion von Mangan in der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration (erweitert nach Neelson 1996)	25
Abbildung 3: Allgemeines Schema Mangan(II)-Filtration (modifiziert nach Bruins et al. 2014b)	28
Abbildung 4: Glaskugeln (0,75–1,2 mm) als Trägermaterial in 12,5-facher (a, links) und 25-facher Vergrößerung (b, rechts)	44
Abbildung 5: Vorkonditionierte Glaskugeln (a, links) und MnO_x -78-Kugelkollektoren (b, rechts) in jeweils 25-facher Vergrößerung	45
Abbildung 6: Pilotfilter – Schematischer Aufbau und Filterkenngrößen	49
Abbildung 7: Abriebverluste der Filtermaterialien bei 100-stündiger Rückspülung unter Collapse-Pulsing-Bedingungen – Abrieb über die Zeit bezogen auf die Gesamtmasse bei Versuchsbeginn absolut (a, links) und kumuliert (b, rechts).....	65
Abbildung 8: MnO_x -78-Kugelkollektoren: Rohkugelkollektor(en) (a, links), nach Klarspülung (b, Mitte), nach 100 h Rückspülung unter Collapse-Pulsing-Bedingungen (c, rechts) in jeweils 12,5-facher (oben) und 100-facher Vergrößerung (unten).....	67
Abbildung 9: Wasserextrahierbare toxische Substanzen – Vergleichsmaterialien und MnO_x -78-Kugelkollektoren nach DIN EN 12902:2004 (ohne Cyanid, PAK).....	68
Abbildung 10: Rückspül-Diagramme – Quarzsand (a, oben links), MnO_x -78-Granulat (b, oben rechts) und MnO_x -78-Kugelkollektoren (c, unten links), Leerversuch mit Stützschiicht (d, unten rechts)	69
Abbildung 11: Versuche Variation Filtergeschwindigkeit – relative Abnahme der Mangan(II)-Konzentration im Filterbett (a, links) und Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Entmanganungsfiltration (b, rechts) bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten ...	73
Abbildung 12: Versuche Variation pH-Wert – relative Abnahme der Mangan(II)-Konzentration im Filterbett (a, links) und Verlauf der Gesamtgeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration (b, rechts)	74
Abbildung 13: Versuche Variation Mangan(II)-Zulaufkonzentration – Relative Abnahme der Mangan(II)-Konzentration im Filterbett (a, links); Verlauf der Gesamtgeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit der Mangan(II)-Zulaufkonzentration (b, rechts)	76
Abbildung 14: Repräsentative REM-Oberflächenaufnahme eines MnO_x -78-Einzelkollektors bei 300-facher Vergrößerung – Bildausschnitt Originalaufnahme (a, links), Bildausschnitt der Originalaufnahme in Falschfarben (b, rechts)	78
Abbildung 15: Mangan(II)-Konzentrationen bei variierender Filtergeschwindigkeit – Experimentaldaten aus Zu- und Ablauf, Simulationsdaten Ablauf.....	81
Abbildung 16: Stabilitätsfelddiagramm Eisen ohne Mangan(II)-Zulaufdosierung.....	84
Abbildung 17: Stabilitätsfeld-Diagramm Mangan ohne Mangan(II)-Zulaufdosierung.....	85
Abbildung 18: Stabilitätsfeld-Diagramm Mangan mit Mangan(II)-Zulaufdosierung auf 0,5 mg/l unter Einzeichnung des Arbeitsbereiches (schraffiert)	86
Abbildung 19: 60-Tage-Praxisversuch – Verlauf der Mangan(II)-Konzentration in Zu- und Ablauf der Pilotanlage mit (I-V) Rückspülung, (A-E) Filtergeschwindigkeitserhöhung	89
Abbildung 20: 60-Tage-Praxisversuch – Verlauf der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration im Zulauf der Pilotanlage mit (I-V) Rückspülung, (A-E) Filtergeschwindigkeitserhöhung	90
Abbildung 21: 60-Tage-Praxisversuch – Verlauf des Redoxpotentials und des pH-Werts im Zulauf der Pilotanlage mit (I-V) Rückspülung, (A-E) Filtergeschwindigkeitserhöhung	90
Abbildung 22: 60-Tage Praxisversuch – Verlauf der relativen Mangan(II)-Konzentration über die Betttiefe in Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit.....	92

Abbildung 23: 60-Tage Praxisversuch – Druckverlust über die Filtersäule im Versuchsverlauf mit (I–V) Rückspülung, (A–E) Filtergeschwindigkeitserhöhung	93
Abbildung 24: MnO _x -78-Kugelkollektoren aus der Filterbettmitte in 45-facher Vergrößerung – am 12. Versuchstag bei V = 820 BV (a, links), am 52. Versuchstag bei V = 9.750 BV (b, Mitte), nach Versuchsende bei V = 15.500 BV (c, rechts)	94
Abbildung 25: 60-Tage Praxisversuch – Schichtmassen (a, links) und Schichtdicken (b, rechts) der Einzelkollektoren im Versuchsverlauf vor und nach Rückspülung (RS) und Durchmischung (DM)	95
Abbildung 26: 60-Tage-Praxisversuch – Schichtmassen (a, links) und Schichtdicken (b, rechts) der Einzelkollektoren im Bettprofil vor und nach Rückspülung (RS)	95
Abbildung 27: MnO _x -78-Kugelkollektor aus der Filterbettmitte nach Versuchsende bei	96
Abbildung 28: Chemische Zusammensetzung der durchschnittlichen MnO _x -78-Kugelkollektor-Beschichtung vor Versuchsbeginn und im Versuchsverlauf des 60-Tage-Praxisversuchs.....	97
Abbildung 29: Rückspülkurve der Rückspülung V unter Berücksichtigung von Mangan, Eisen und Calcium mit (A) Beginn Wasser-Spülung, (B) Beginn Luft/Wasser-Spülung, (C) Wasser-Spülung	98
Abbildung 30: Mikrobiologische Gemeinschaften im Versuchsfilterbett und im Rohwasser des Veitshofbrunnens – Richness (a, oben links), Evenness (b, oben rechts) und Diversität nach Shannon-Wiener (c, unten links)	100
Abbildung 31: Mangan(II)-Ablaufkonzentrationen bei variierender Filtergeschwindigkeit – Experimentaldaten aus Zu- und Ablauf, Simulationsdaten Ablauf nach Bohm (1992), Lamm (1974), Graveland (1971) und Graveland (1971), modifiziert	110
Abbildung 32: MnO _x -78-Kugelkollektoren – aktiviert vor Versuchsbeginn (oben) und unmittelbar im Anschluss der Einarbeitung am 12. Versuchstag bei V = 820 BV (unten) in jeweils 100-facher (a, links), 300-facher (b, Mitte) und 3.000-facher Vergrößerung (c, rechts)	118
Abbildung 33: Anlagenschema Quarzsand-Filter	133
Abbildung 34: Anlagenschema Kugelkollektor-Filter	134
Abbildung 35: MnO _x -beschichteter Kugelkollektor – MnO _x -78-Kugelkollektor (oben), nasschemisch beschichteter MnO _x -Kollektor (unten) in jeweils 100-facher (a, links), 300-facher (b, Mitte) und 2.500-facher Vergrößerung (c, rechts)	147
Abbildung 36: Mikrobiologisches Profiling über T-RFLP (Terminaler Restriktionsfragmentlängenpolymorphismus).....	163

Literaturverzeichnis

- Adin A.; Hatukai S. (1991): Optimisation of Multilayer Filter Beds. *Proceedings of the filtration society* 28 (1), S. 33–36.
- Alter, H. (2010): Vier Jahre Neukonzeption der Verdienststatistik: Ein Fazit aus Sicht der Viertel-jährlichen Verdiensterhebung. In: *Statistisches Bundesamt, Wirtschaft und Statistik* 12, S. 1110–1123.
- Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG (2013): Sicherheitsdatenblatt Filtersand SB 0,71 –1,25 T EN 12904 gemäß Verordnung (EG) 1907/2006, Verordnung (EG) 1272 und Verordnung (EU) 453/2010. Hirschau. Online verfügbar unter <http://www.quarzwerte.com/de/vertrieb/sicherheitsdatenblaetter>, zuletzt geprüft am 02.03.2019.
- Amirtharajah, A. (1993): Optimum backwashing of filters with air scour: A review. In: *Water Science and Technology* 27.
- Anneser, B.; Pilloni, G.; Bayer, A.; Lueders, T.; Griebler, C.; Einsiedl, F.; Richters, L. (2010): High Resolution Analysis of Contaminated Aquifer Sediments and Groundwater—What Can be Learned in Terms of Natural Attenuation? In: *Geomicrobiology Journal* 27 (2), S. 130–142. DOI: 10.1080/01490450903456723.
- Aziz, H. A.; Smith, P. G. (1992): The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. In: *Water Research* 26 (6), S. 853–855. DOI: 10.1016/0043-1354(92)90017-X.
- Aziz, H. A.; Smith, P. G. (1996): Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique. In: *Water Research* 30 (2), S. 489–492. DOI: 10.1016/0043-1354(95)00178-6.
- BGR (2012): Mangankonzentration im Grundwasser der Bundesrepublik Deutschland. Fachinformationssystem Hydrogeologie (FISHy). Hg. v. Geozentrum Hannover. Online verfügbar unter <http://www.bgr.de/service/grundwasser/>, zuletzt geprüft im April 2012.
- BMF (2016): Die wichtigsten Steuern im internationalen Vergleich 2015. Hg. v. Bundesministerium der Finanzen, Referat Öffentlichkeitsarbeit. Berlin.
- Bohm, L. (1992): Optimierung der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration. Dissertation der Fakultät für Bau-, Wasser- und Forstwesen der Technischen Universität Dresden. Dresden.
- BPB (2010): Bundeszentrale für politische Bildung 2010 - Unternehmenssteuern im internationalen Vergleich. Hg. v. Bundeszentrale für politische Bildung. Bonn. Online verfügbar unter http://www.bpb.de/wissen/VYLKYP,0,Unternehmenssteuers%E4tze_im_internationalen_Vergleich.html, zuletzt geprüft am 02.03.2019.
- Breda, I. L.; Ramsay, L.; Roslev, P. (2017): Manganese oxidation and bacterial diversity on different filter media coatings during the start-up of drinking water biofilters. In: *J Water Supply Res Tec*, S. jws2017084. DOI: 10.2166/aqua.2017.084.
- Briemann, H.; Griebler, C.; Schmidt, S. I.; Michel, R.; Lueders, T. (2009): Effects of thermal energy discharge on shallow groundwater ecosystems. In: *FEMS microbiology ecology* 68 (3), S. 273–286. DOI: 10.1111/j.1574-6941.2009.00674.x.
- Bruins, J. H.; Petrusevski, B.; Slokar, Y. M.; Kruithof, J. C.; Kennedy, M. D. (2014a): Manganese removal from groundwater. Characterization of filter media coating. In: *Desalination and Water Treatment* 55 (7), S. 1851–1863. DOI: 10.1080/19443994.2014.927802.

- Bruins, J. H.; Vries, D.; Petrusevski, B.; Slokar, Y. M.; Kennedy, M. D. (2014b): Assessment of manganese removal from over 100 groundwater treatment plants. In: *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 63 (4), S. 268. DOI: 10.2166/aqua.2013.086.
- Bruins, J. H.; Petrusevski, B.; Slokar, Y. M.; Huysman, K.; Joris, K.; Kruithof, J. C.; Kennedy, M. D. (2015a): Biological and physico-chemical formation of Birnessite during the ripening of manganese removal filters. In: *Water Research* 69, S. 154–161. DOI: 10.1016/j.watres.2014.11.019.
- Bruins, J. H.; Petrusevski, B.; Slokar, Y. M.; Huysman, K.; Joris, K.; Kruithof, J. C.; Kennedy, M. D. (2015b): Reduction of ripening time of full-scale manganese removal filters with manganese oxide-coated media. In: *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 64 (4), S. 434. DOI: 10.2166/aqua.2015.117.
- Bruins, J. H.; Petrusevski, B.; Slokar, Y. M.; Wübbels, G. H.; Huysman, K.; Wullings, B. A. et al. (2017): Identification of the bacterial population in manganese removal filters. In: *Water Sci Technol Water Supply* 17 (3), S. 842–850. DOI: 10.2166/ws.2016.184.
- Brummel F.; Beforth H.; Opalla F.; Warden A. (1990): Beurteilung von Filtermaterialien. Diskussionsbeitrag zur Ermittlung der Spülgeschwindigkeit. In: *bbr Brunnenbau Bau von Wasserwerken Rohrleitungsbau* 1 (9), S. 453–476.
- Buamah, R.; Petrusevski, B.; Schippers, J. C. (2008): Adsorptive removal of manganese(II) from the aqueous phase using iron oxide coated sand. In: *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* 57 (1), S. 1–11.
- Buamah, R. (2009): Adsorptive removal of manganese, arsenic and iron from groundwater. UNESCO-IHE: CRC Press/Balkema.
- Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz: Handelsgesetzbuch vom 10.05.1897. HGB, Änderung durch Art. 7 G v. 17.07.2017 I 2541, S. 1–202.
- Burger, M. S.; Mercer, S. S.; Shupe, G. D.; Gagnon, G. A. (2008): Manganese removal during bench-scale biofiltration. In: *Water Research* 42 (19), S. 4733–4742. DOI: 10.1016/j.watres.2008.08.024.
- Cai, Y.; Li, Dong; L., Y.; Zeng, H.; Zhang, J. (2016): Operational parameters required for the start-up process of a biofilter to remove Fe, Mn, and NH₃-N from low-temperature groundwater. In: *Desalination and Water Treatment* 57 (8), S. 3588–3596. DOI: 10.1080/19443994.2014.986203.
- Cerrato, J. M.; Knocke, W. R.; Hochella, M. F.; Dietrich, A. M.; Jones, A.; Cromer, T. F. (2011): Application of XPS and Solution Chemistry Analyses to Investigate Soluble Manganese Removal by MnO_x (s)-Coated Media. In: *Environ. Sci. Technol.* 45 (23), S. 10068–10074. DOI: 10.1021/es203262n.
- Chemical Engineering (2017): Current economic trends: CEPCI january (prelim.) and december (final). Unter Mitarbeit von S. Jenkins. Online verfügbar unter <http://www.chemengonline.com/current-economic-trends-cepci-january-prelim-and-december-final/?printmode=1>, zuletzt geprüft am 07.04.2017.
- Chen, W.-H.; Hsieh, Y.-H.; Wu, C.-C.; Wan, M.-W.; Futralan, C. M.; Kan, C.-C. (2011): The on-site feasibility study of iron and manganese removal from groundwater by hollow-fiber microfiltration. In: *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 60 (6), S. 391. DOI: 10.2166/aqua.2011.067.
- Chiswell, B.; Huang, S.-H. D. (2006): Manganese Removal. In: G. Newcombe und D. Dixon (Hg.): *Interface science in drinking water treatment: theory and applications*, Bd. 10. Vol. 10: Academic Press, S. 179–206.

- Cleasby J. L.; Arboleda J.; Burns D. E.; Prendiville P. W.; Savage E. S. (1977): Backwashing of Granular Filters. In: *Journal of American Water Works Association* 69 (2), S. 115–126.
- Crittenden, J. C.; Trussell, R. R.; Hand, D. W.; Howe, K. J.; Tchobanoglous, G. (2012): MWH's water treatment. Principles and design. 3rd ed. Hoboken, N.J: John Wiley and Sons.
- Culman, S. W.; Bukowski, R.; Gauch, H. G.; Cadillo-Quiroz, H.; Buckley, D. H. (2009): T-REX: software for the processing and analysis of T-RFLP data. In: *BMC bioinformatics* 10, S. 171. DOI: 10.1186/1471-2105-10-171.
- Davis J. A.; Kent D. B. (1990): Surface Complexion Modeling in Aqueous Geochemistry. In: Michael F. Hochella und Art F. White (Hg.): Mineral-water interface geochemistry. Reviews in Mineralogy, Chapter 5. Washington, S. 177–260.
- Deutsche Bundesbank (2017): Zinsstatistik. Zinssätze und Volumina für die Bestände und das Neugeschäft der Deutschen Banken (MFIs). Hg. v. Deutsche Bundesbank, zuletzt aktualisiert am 05.07.2017, zuletzt geprüft am 29.07.2017.
- Deutsche Bundesbank (2019): Devisenkursstatistik. Euro-Referenzkurse der Europäischen Zentralbank. Jahresstände und -durchschnitte. Hg. v. Deutsche Bundesbank, zuletzt aktualisiert am 10.01.2019, zuletzt geprüft am 02.03.2019.
- Diem, D.; Stumm, W. (1984): Is dissolved Mn^{2+} being oxidized by O_2 in absence of Mn-bacteria or surface catalysts? In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (7), S. 1571–1573. DOI: 10.1016/0016-7037(84)90413-7.
- DIN EN 12902:2004: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Anorganische Filterhilfs- und Filtermaterialien – Prüfverfahren.
- DIN EN ISO 17993:2004-03: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion.
- DIN EN 12904:2005-06: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Quarzsand und Quarzkies.
- DIN EN 12911:2012: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Mangangrünsand.
- DIN EN 13752:2012-11: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Mangandioxid.
- DIN EN ISO 14403-1:2012-10: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Gesamtcyanid und freiem Cyanid mittels Fließanalytik (FIA und CFA) - Teil 1: Verfahren mittels Fließinjektionsanalyse (FIA)).
- DIN EN ISO 10693:2014: Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des Carbonatgehaltes – Volumetrisches Verfahren.
- Drews, M.; Dülberg, A. (2000): Erfahrungen der Stadtwerke Wiesbaden AG mit einem neuartigen Hochleistungsverfahren zur Trinkwasserentsäuerung. In: *gwf Wasser/Abwasser* 141 (6), S. 358–362.
- Dülberg, A. (2017): Entsäuerung Flachbettbelüfter Veitshofbrunnenwasser mit Volumenstrom von 60 m³/h, 15.05.2017. E-Mail an Peter Rose.
- Dülberg, A.; Nissing, W. (2017): Angebot Aquadosil® DRD/0511TU_München vom 04.05.2017. Anlage zur Entsäuerung von hartem, reduziertem Grundwasser.

- DVGW (2005a) W 213-1:2005-06: Arbeitsblatt Technische Regel W 213-1. Filtrationsverfahren zur Partikelentfernung; Teil 1: Grundbegriffe und Grundsätze.
- DVGW (2005b) W 213-2:2005-06: Arbeitsblatt Technische Regel W 213-2. Filtrationsverfahren zur Partikelentfernung; Teil 2: Beurteilung und Anwendung von gekörnten Filtermaterialien.
- DVGW (2005c) W 213-3:2005-06: Arbeitsblatt Technische Regel W 213-3. Filtrationsverfahren zur Partikelentfernung; Teil 3: Schnellfiltration.
- DVGW (2005d) W 223-1:2005: Arbeitsblatt Technische Regel W-223-1. Enteisenung und Entmanganung. Teil 1: Grundsätze und Verfahren.
- DVGW (2005e) W 223-2:2005: Arbeitsblatt Technische Regel W-223-2. Enteisenung und Entmanganung. Teil 2: Planung und Betrieb von Filteranlagen.
- Dworkin, M.; Falkow, S.; Rosenberg, E.; Schleifer, K.-H.; Stackebrandt, E. (Hg.) (2006): *The Prokaryotes*. New York, NY: Springer New York.
- Eisenhofer, A. (2017a): Kostenschätzung Entmanganungsfiltration - Anlagenkomponenten Entmanganungs-Filter. Freising, 26.05.2017. Persönliche Mitteilung. Handnotiz.
- Eisenhofer, A. (2017b): Kostenschätzung Entmanganungsfiltration - Indirekte Kosten, Kosten für Wartungs- und Reparatur, 05.06.2017. E-Mail an Peter Rose.
- Ellis, D.; Bouchard, C.; Lantagne, G. (2000): Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. In: *Desalination* 130 (3), S. 255–264. DOI: 10.1016/S0011-9164(00)00090-4.
- Emmerich, M. (2017): Kostenschätzung Kugelkollektoren. Warmensteinach, 02.06.2017. Persönliche Mitteilung.
- Emmerich, M. (2019): Glaskugeln als Aufbereitungsstoff gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung, Stand der Zulassung. Schweitenkirchen, 15.02.2019. Persönliche Mitteilung.
- Ferguson, M. A.; Hering, J. G. (2006): TiO₂-Photocatalyzed As(III) Oxidation in a Fixed-Bed, Flow-Through Reactor. In: *Environ. Sci. Technol.* 40 (13), S. 4261–4267. DOI: 10.1021/es0524853.
- Fitzpatrick, J. A.; Spielman, L. A. (1973): Filtration of Aqueous Latex Suspensions Through Beds of Glass Spheres. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 43, No. 2, May 1973 43 (2), S. 350–369.
- Friedle, M. (1998): Kostengünstige Trinkwassergewinnung mit subterrestrischen Verfahren der Wasseraufbereitung. In: U. Rott (Hg.): *Wirtschaftlichkeitsaspekte bei Planung, Bau und Betrieb von Wasserversorgungsanlagen*. München: Oldenbourg (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 148).
- Frisbie, S. H.; Mitchell, E. J.; Dustin, H.; Maynard, D. M.; Sarkar, B. (2012): World Health Organization Discontinues Its Drinking-Water Guideline for Manganese. In: *Environ Health Perspect* 120 (6), S. 775–778. DOI: 10.1289/ehp.1104693.
- Ghidaglia, C.; Arcangelis de, L.; Hinch, J.; Guazzelli, E. (1996): Hydrodynamic interactions in deep bed filtration. In: *Physics of Fluids* 8 (1), S. 6–14. DOI: 10.1063/1.868810.
- Ghiorse W. C. (1984): Biology of Iron- and Manganese-Depositing Bacteria. In: *Annual Review of microbiology* (38), S. 515–550.

- Gimbel, R.; Jekel, M.; Ließfeld, R. (Hg.) (2004): Wasseraufbereitung. Grundlagen und Verfahren. DVGW - Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. 6. Aufl. München, Wien: Oldenbourg Industrieverlag GmbH.
- Gimbel, R. (1982): Einfluss der Filterkornstruktur auf das Verhalten von Tiefenfiltern. In: *gwf Wasser/Abwasser* 123 (5), S. 220–228.
- Gimbel, R.; Sontheimer, H. (1980): Einfluss der Oberflächenstruktur von Filtermaterialien auf die Partikelabscheidung. In: *Von Wasser* (55), S. 131–148.
- Gouzinis, A.; Kosmidis, N.; Vayenas, D.V; Lyberatos, G. (1998): Removal of Mn and simultaneous removal of NH₃, Fe and Mn from potable water using a trickling filter. In: *Water Research* 32 (8), S. 2442–2450. DOI: 10.1016/S0043-1354(97)00471-5.
- Grassian, V. H. (Hg.) (2005): Environmental catalysis. ebrary, Inc. Boca Raton: Taylor & Francis. Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10142606>, zuletzt geprüft am 04.01.2018.
- Graveland, A. (1971): Verwijdering van mangaan uit grondwater. Delft, Niederlande: Delftsche Uitgevers Maatschappij.
- Graveland, A.; Heertjes P.M. (1975): Removal of manganese from ground water by heterogeneous autocatalytic oxidation. In: *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* (53), S. 155–164.
- Groth, P.; Czekalla, C. (2004): Enteisung und Entmanganung. In: R. Gimbel, M. Jekel und R. Ließfeld (Hg.): Wasseraufbereitung. Grundlagen und Verfahren, Bd. 6. 6. Aufl. München, Wien: Oldenbourg Industrieverlag GmbH, S. 478–516.
- Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH (2010): Produktdatenblatt GENO®-Fermanit. Höchstädt a.d. Donau.
- Grünbeck Wasseraufbereitung GmbH (2013): Sicherheitsdatenblatt GENO®-Fermanit. gemäß 1907/2006/EG, Artikel 31. Höchstädt a.d. Donau. Online verfügbar unter [http://www.gruenbeck.de/sdb/SDB_GENO-Fermanit%20\(DE\).pdf](http://www.gruenbeck.de/sdb/SDB_GENO-Fermanit%20(DE).pdf), zuletzt geprüft am 02.03.2019.
- Gubbuk, I. H.; Ozkan, S. C.; Yilmaz, A. (2013): Sorption of heavy metal ions by glass beads-immobilized calix[4]arenes derivative. In: *Prot Met Phys Chem Surf* 49 (3), S. 266–273. DOI: 10.1134/S2070205113030180.
- Gwyn, J. E. (1969): On the particle size distribution function and the attrition of cracking catalysts. In: *AIChE Journal* 15. DOI: 10.1002/aic.690150112.
- Hamilton, G.; Chiswell, B.; Terry, J.; Dixon, D.; Sly, L. (2013): Filtration and manganese removal. In: *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 62 (7), S. 417. DOI: 10.2166/aqua.2013.093.
- Han, M.; Zhao, Z.-W.; Gao, W.; Cui, F.-Y. (2013): Study on the factors affecting simultaneous removal of ammonia and manganese by pilot-scale biological aerated filter (BAF) for drinking water pre-treatment. In: *Bioresource Technology* 145, S. 17–24. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.02.101.
- Hargette, A. C.; Knocke, W. R. (2001): Assessment of Fate of Manganese in Oxide-Coated Filtration Systems. American Society of Civil Engineers. Online verfügbar unter [http://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2001\)127:12\(1132\)](http://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:12(1132)), zuletzt aktualisiert am 01.12.2001, zuletzt geprüft am 02.03.2019.
- Herrmann, F.; Stiegler, X. (2008): Einsatz von Glaskugeln als Ersatz für Filterkies in Brunnen. In: *bbr Leitungsbau Brunnenbau Geothermie* (5), S. 48–53.

- Hochella, M. F.; White, A. F. (Hg.) (1990): Mineral-water interface geochemistry. Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America. Washington.
- Hoyland, V. W.; Knocke, William R.; Falkinham, J. O.; Pruden, A.; Singh, G. (2014): Effect of drinking water treatment process parameters on biological removal of manganese from surface water. In: *Water Research* 66, S. 31–39. DOI: 10.1016/j.watres.2014.08.006.
- Hu, P.-Y.; Hsieh, Y.-H.; Chen, J.-C.; Chang, C.-Y. (2004): Characteristics of manganese-coated sand using SEM and EDAX analysis. In: *Journal of colloid and interface science* 272 (2), S. 308–313. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.12.058.
- Huang, C.; Ruhsing Pan, J.; Huang, S. (1999): Collision efficiencies of algae and kaolin in depth filter. The effect of surface properties of particles. In: *Water Research* 33 (5), S. 1278–1286. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00309-1.
- Humby, M. S.; Fitzpatrick, C. S. B. (1996): Attrition of granular filter media during backwashing with combined air and water. In: *Water Research* 30 (2), S. 291–294. DOI: 10.1016/0043-1354(95)00177-8.
- Ives, K. J. (1990): Testing of filter media. In: *Aqua* (39), S. 144–151.
- Jeż-Walkowiak, J.; Dymaczewski, Z.; Szuster-Janiaczyk, A.; Nowicka, A.; Szybowicz, M. (2017): Efficiency of Mn Removal of Different Filtration Materials for Groundwater Treatment Linking Chemical and Physical Properties. In: *Water* 9 (7), S. 498. DOI: 10.3390/w9070498.
- Jia, H.; Liu, J.; Zhong, S.; Zhang, F.; Xu, Z.; Gong, X.; Lu, C. (2015): Manganese oxide coated river sand for Mn(II) removal from groundwater. In: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90 (9), S. 1727–1734. DOI: 10.1002/jctb.4524.
- Jradi, K.; Daneault, C.; Chabot, B. (2011): Chemical surface modification of glass beads for the treatment of paper machine process waters. In: *Thin Solid Films* 519 (13), S. 4239–4245. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.02.080.
- Jung H.; Urban W.; Zibuschka F. (1987): Versuche zur Enteisung, Entmanganung und Nitrifikation in einem reduzierten Grundwasser. In: *Wasser und Abwasser* (31), S. 433–458.
- Junghanns, R. (2013): Kommunale Versorgungsbetriebe in der Körperschaft- und Gewerbesteuer. In: *Versorgungs Wirtschaft* 65 (7), S. 173–177.
- Kan, C.-C.; Aganon, M. C.; Futralan, C. M.; Dalida, M. L. P. (2013): Adsorption of Mn²⁺ from aqueous solution using Fe and Mn oxide-coated sand. In: *Journal of Environmental Sciences* 25 (7), S. 1483–1491. DOI: 10.1016/S1001-0742(12)60188-0.
- Karches, M.; Morstein, M.; Rohr, R. P. von; Pozzo, R. L.; Giombi, J. L.; Baltanás, M. A. (2002): Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water decontamination. In: *Catalysis Today* 72, S. 267–279.
- Katsoyiannis, I. A.; Zouboulis, A. I. (2004): Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater. Kinetic considerations and product characterization. In: *Water Research* 38 (7), S. 1922–1932. DOI: 10.1016/j.watres.2004.01.014.
- Kim, J. (2015): Manganese treatment to reduce black water occurrence in the water supply. In: *Environmental Engineering Research* 20 (3), S. 230–236. DOI: 10.4491/eer.2015.003.
- Kim, S.-C.; Lee, D.-K. (2005): Preparation of TiO₂-coated hollow glass beads and their application to the control of algal growth in eutrophic water. In: *Microchemical Journal* 80 (2), S. 227–232. DOI: 10.1016/j.microc.2004.07.008.

- Kittner, H.; Starke, W.; Wissel, D. (1985): Wasserversorgung. 5., überarbeitete Aufl. Berlin: Verlag für Bauwesen.
- Klaus, R. (2015): Glass Bead Filter Packs in Water Wells for Higher Efficiency and Reduced O & M costs. In: Broder J. Merkel und Alireza Arab (Hg.): Uranium - Past and Future Challenges. Cham: Springer International Publishing, S. 451–460.
- Klaus, R.; Walter, P. (2012): Neubau von Brunnen mit Glaskugeln. Ergiebigkeiten und Einsparpotentiale. In: *DVGW - energie wasser-praxis* (4), S. 30–33.
- Klaus, R.; Willert, G.; Wistuba, E. (2014): Quo vadis "Glas"? Die Wirksamkeit von Glaskugeln als Filtermaterial wurde bestätigt - die Zulassung in die DIN 19 643 ist beantragt. In: *AB Archiv des Badewesens* (3), S. 178–185.
- Knocke, W. R.; Occiano, S.; Hungate, R. (1990): Removal of soluble manganese from water by oxide-coated filter media. Denver, Colo.
- Knocke, W. R.; Occiano, S. C.; Hungate, R. (1991): Removal of soluble manganese by oxide-coated filter media: sorption rate and removal mechanism issues. In: *Journal (American Water Works Association)*, S. 64–69.
- Knocke, W. R.; Ramon, J. R.; Thompson, C. P. (1988): Soluble Manganese Removal on Oxide-Coated Filter Media. In: *Journal (American Water Works Association)* 80 (12), S. 65–70.
- Kohl P. M.; Medlar S. J. (2006): Occurance of Manganese in Drinking Water and Manganese Control. Denver, Colo.: Awwa Research Foundation, American Water Works Association, IWA Publishing.
- Lamm G. (1974): Untersuchungen zur Bemessung adsorptiv-autokatalytischer Entmanganungsanlagen. Dissertation. Dresden.
- LAWA (2005): Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen. (KVR-Leitlinien). 7. überarb. Aufl. Berlin: Kulturbuchverl. (Empfehlungen Wasserwirtschaftliche Grundlagen).
- Lee, D.-K.; Kang, M.-S.; Chung, I.-S.; Cho, I.-C.; Woo, S.-H.; Kim, S.-C.; Kim, S.-W. (2001): Photocatalytic Inactivation of Algal Growth in Eutrophic Water with Hollow Glass Beads. In: *Korean J. Chem. Eng.* 18 (6), S. 889–893.
- Liu, X. D.; Tokura, S.; Haruki, M.; Nishi, N.; Sakairi, N. (2002): Surface modification of nonporous glass beads with chitosan and their adsorption property for transition metal ions. In: *Carbohydrate Polymers* 49 (2), S. 103–108. DOI: 10.1016/S0144-8617(01)00308-3.
- Ljung, K.; Vahter, M. (2007): Time to re-evaluate the guideline value for manganese in drinking water? In: *Environmental health perspectives* 115 (11), S. 1533–1538. DOI: 10.1289/ehp.10316.
- Märki, R. (2010): Differenzial- und Integralrechnung. Eine anwendungsbezogene Einführung mit TI-Nspire CAS. 2. erw. und überarb. Aufl. Freising: Texas Instruments.
- Markiel, W.; Wistuba, E. (2011a): Filtermaterial aus Glaskugeln. Eine Alternative zu Filtersanden? Teil 1. In: *AB Archiv des Badewesens* (3), S. 164–169.
- Markiel, W.; Wistuba, E. (2011b): Filtermaterial aus Glaskugeln. Eine Alternative zu Filtersanden. Teil 2. In: *AB Archiv des Badewesens* (11), S. 627–633.
- Merkel, B. J.; Arab, A. (Hg.) (2015): Uranium - Past and Future Challenges. Cham: Springer International Publishing.

- Merkel, B. J.; Nordstrom, D. K.; Planer-Friedrich, B. (Hg.) (2008): Groundwater Geochemistry. A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems. 2nd Edition. Berlin, Heidelberg: 2005 Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Merkle, Peter B.; Knocke, W.; Gallagher, D. L.; Junta-Rosso J.; Solberg T. (1996): Characterizing filter media mineral coatings. Coating filter media mineral coatings using analytical techniques from geological science helps unlock fundamental filtration phenomena. In: *Journal - American Water Works Association*, S. 62–72.
- Merkle, P. B.; Knocke, William R.; Gallagher, D. L. (1997): Method for Coating Filter Media with Synthetic Manganese Oxide. In: *J. Environ. Eng.* 123 (7), S. 642–649. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:7(642).
- Mohammed, R. N.; Abualhail, S.; Lv, X. (2013): Fluidization of fine particles and its optimal operation condition in multimedia water filter. In: *Desalination and Water Treatment* 51 (22-24), S. 4768–4778. DOI: 10.1080/19443994.2013.769490.
- Moll H.-G. (1980): Zur Charakterisierung von Korngemischen im Hinblick auf die Durchströmung von Wasser. In: *bbr Brunnenbau Bau von Wasserwerken Rohrleitungsbau* 31 (12), S. 517–520.
- Morgan, J. J.; Stumm, W. (1964): Colloid-chemical properties of manganese dioxide. In: *Journal of Colloid Science* 19 (4), S. 347–359. DOI: 10.1016/0095-8522(64)90036-4.
- Mota, M.; Teixeira, J.; Yelshin, A.; Cortez, S. (2006): Utilisation of controlled pore topology for the separation of bioparticles in a mixed-glass beads column. In: *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences* 843 (1), S. 63–72. DOI: 10.1016/j.jchromb.2006.05.041.
- Mouchet, P. (1992): From Conventional to Biological Removal of Iron and Manganese in France. In: *Journal of American Water Works Association* 84, S. 158–166.
- Murray, J. W.; Dillard, John G.; Giovanoli, R.; Moers, H.; Stumm, W. (1985): Oxidation of Mn(II). Initial mineralogy, oxidation state and ageing. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49 (2), S. 463–470. DOI: 10.1016/0016-7037(85)90038-9.
- Nealson, K. H. (2006): The Manganese-Oxidizing Bacteria. In: Martin Dworkin, Stanley Falkow, Eugene Rosenberg, Karl-Heinz Schleifer und Erko Stackebrandt (Hg.): *The Prokaryotes*. New York, NY: Springer New York, S. 222–231.
- Newcombe, G.; Dixon, D. (Hg.) (2006): Interface science in drinking water treatment: theory and applications. Vol. 10: Academic Press.
- Nillert, P.; Bachmann, A.; Nillert, D. (2015): Lagerungsabhängige Durchlässigkeit von Kies-/Sand- und Glaskugelfilterschüttungen. In: *Grundwasser* 20 (2), S. 117–125. DOI: 10.1007/s00767-015-0288-6.
- Obenauer, B. (2007): Verfahrenstechnische Optimierung einer Wasseraufbereitungsanlage zur Enteisung, Entmanganung und Entsäuerung eines stark reduzierten Grundwassers. In: U. Rott (Hg.): *Entwicklungstendenzen in der Wasserversorgung in Deutschland*. 21. Trinkwasserkolloquium am 14. Februar 2007. München: Oldenbourg Industrieverl. (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 188).
- Ozmen, M.; Can, K.; Akin, I.; Arslan, G.; Tor, A.; Cengeloglu, Y.; Ersoz, M. (2009): Surface modification of glass beads with glutaraldehyde: characterization and their adsorption property for metal ions. In: *Journal of hazardous materials* 171 (1-3), S. 594–600. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.045.

- Pacini, V.; Ingallinella, A. M.; Vidoni, R.; Sanguinetti, G.; Fernández, R. (2014): Transformation of an existing physicochemical plant for iron and manganese removal by the application of biological processes. In: *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 63 (6), S. 507. DOI: 10.2166/aqua.2014.145.
- Pacini, V. A.; María Ingallinella, A.; Sanguinetti, G. (2005): Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology. In: *Water Research* 39 (18), S. 4463–4475. DOI: 10.1016/j.watres.2005.08.027.
- Peters, M. S.; Timmerhaus, K. D.; West, R. E. (2002): Plant design and economics for chemical engineers. 5. ed., internat. ed. Boston: McGraw-Hill (McGraw-Hill chemical engineering series).
- Phatai, P.; Wittayakun, J.; Chen, W.-H.; Futralan, C. M.; Grisdanurak, N.; Kan, C.-C. (2013): Removal of manganese(II) and iron(II) from synthetic groundwater using potassium permanganate. In: *Desalination and Water Treatment* 52 (31–33), S. 5942–5951. DOI: 10.1080/19443994.2013.819150.
- Piispanen, J. K.; Sallanko, J. T. (2010): Mn(II) removal from groundwater with manganese oxide-coated filter media. In: *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 45 (13), S. 1732–1740. DOI: 10.1080/10934529.2010.513256.
- Post, J. E. (1999): Manganese oxide minerals. Crystal structures and economic and environmental significance. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96 (7), S. 3447–3454. DOI: 10.1073/pnas.96.7.3447.
- Ramstedt, M.; Sjöberg, S. (2005): Phase Transformations and Proton Promoted Dissolution of Hydrous Manganite (γ -MnOOH). In: *Aquat Geochem* 11 (4), S. 413–431. DOI: 10.1007/s10498-005-7441-2.
- Rathsack, U. (1995): Wasseraufbereitung durch Filtration. Die Entmanganungsfiltration. Teil I. In: *wwt wasserwirtschaft wassertechnik* 45 (3), S. 23–30.
- Rathsack, U. (1995): Wasseraufbereitung durch Filtration. Die Entmanganungsfiltration. Teil II. In: *wwt wasserwirtschaft wassertechnik* 45 (6), S. 24–30.
- Retsch GmbH (2019): Produktdatenblatt Drehrohrteiler PT 200. Produktinformation. Online verfügbar unter https://www.retsch.de/de/api/?action=product_pdf&productId=30&id=2296508&L=6&use-rlid=&site=retsche&print_language=6&print_info=1&print_image=1&print_examples=1&print_advantages=1&print_features=1&print_videolink=1&print_principle=1, zuletzt geprüft am 02.03.2019.
- Rose, P.; Hager, S.; Glas, K.; Rehmann, D.; Hofmann, T. (2017): Coating techniques for glass beads as filter media for removal of manganese from water. In: *Water Sci Technol Water Supply* 17 (1), S. 95–106. DOI: 10.2166/ws.2016.116.
- Rott, U. (Hg.) (1998): Wirtschaftlichkeitsaspekte bei Planung, Bau und Betrieb von Wasserversorgungsanlagen. Trinkwasser-Kolloquium; Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft; Trinkwasserkolloquium. München: Oldenbourg (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 148).
- Rott, U. (Hg.) (2007): Entwicklungstendenzen in der Wasserversorgung in Deutschland. 21. Trinkwasserkolloquium am 14. Februar 2007. Trinkwasserkolloquium; Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft. München: Oldenbourg Industrieverl. (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 188).

- Sahabi, D. M.; Takeda, M.; Suzuki, I.; Koizumi, J.-I. (2009): Removal of Mn²⁺ from water by “aged” biofilter media. The role of catalytic oxides layers. In: *Journal of Bioscience and Bioengineering* 107 (2), S. 151–157. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2008.10.013.
- Schoonen M. A.; Strongin D. R. (2005): Catalysis of Electron Transfer Reactions at Mineral Surfaces. In: V. H. Grassian (Hg.): *Environmental catalysis*. Boca Raton: Taylor & Francis, S. 37–60.
- Shellenberger, K.; Logan, B. E. (2002): Effect of Molecular Scale Roughness of Glass Beads on Colloidal and Bacterial Deposition. In: *Environ. Sci. Technol.* 36 (2), S. 184–189. DOI: 10.1021/es015515k.
- Shriver-Lake, L. C.; Gammeter, Wm. B.; Bang, S. S.; Pazirandeh, M. (2002): Covalent binding of genetically engineered microorganisms to porous glass beads. In: *Analytica Chimica Acta* 470 (1), S. 71–78. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)00540-8.
- Sigmund Lindner GmbH (2017): SiLibeads®. Filterkugeln seit 2007. Hg. v. M. Emmerich.
- Sigmund Lindner GmbH (2019): VitroSphere® - Glaskugeln für Wasserfiltration. Produktdatenblatt Version 06/2017. Warmensteinach. Online verfügbar unter <https://www.sigmund-lindner.com/wp-content/uploads/2018/09/VitroSphere.pdf>, zuletzt geprüft am 02.03.2019.
- Silliman, S. E. (1995): Particle transport through two-dimensional, saturated porous media. Influence of physical structure of the medium. In: *Journal of Hydrology* 167 (1-4), S. 79–98. DOI: 10.1016/0022-1694(94)02615-1.
- Skoczko, I.; Piekutin, J.; Ignatowicz, K. (2015): Efficiency of manganese removal from water in selected filter beds. In: *Desalination and Water Treatment* 57 (3), S. 1611–1619. DOI: 10.1080/19443994.2015.1043487.
- Stadtwerke Freising (2014): Periodische und Routinemäßige Untersuchungen nach Trinkwasserverordnung. Probenort: MS Stadtwerke Freising Lagergebäude; Probenahmedatum 18.11.2014, 08:20 Uhr; Probenahmeart: DIN 38402-A 141986-03.
- Stadtwerke Freising (2016a): Periodische und Routinemäßige Untersuchungen nach Trinkwasserverordnung. Probenort: Tiefbrunnen Veitshof; Probenahmedatum: 27.07.2016, 11:00 Uhr; Probenahmeart: DIN 38402-A 141986-03.
- Stadtwerke Freising (2016b): Periodische und Routinemäßige Untersuchungen nach Trinkwasserverordnung. Probenort: Tiefbrunnen Veitshof; Probenahmedatum: 14.03.2016, 10:05 Uhr; Probenahmeart: DIN 38402-A 141986-03.
- Statistisches Bundesamt (Destatis) (2014): Gesamtwirtschaft & Umwelt - Wasserwirtschaft - Tabellen - Statistisches Bundesamt (Destatis). Entgelt für die Entsorgung von Abwasser aus privaten Haushalten 2008 bis 2010. zitiert nach <https://www.destatis.de>. Online verfügbar unter <https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/GesamtwirtschaftUmwelt/Umwelt/UmweltstatischeErhebungen/Wasserwirtschaft/Tabellen/TabellenEntgeltEntsorgungBL.html>, zuletzt aktualisiert am 10.01.2014, zuletzt geprüft am 28.07.2017.
- Statistisches Bundesamt (Destatis) (2017a): Bruttoverdienste, Wochenarbeitszeit: Deutschland, Quartale, Wirtschaftszweige, Leistungsgruppen, Geschlecht. Vierteljährliche Verdiensterhebung Deutschland, WZ08-36 Wasserversorgung. zitiert nach <https://www.destatis.de>. Online verfügbar unter https://www-genesis.destatis.de/genesis/online/data.jsessionid=8F38651CFEE1613EE1576998629A5409.tomcat_GO_2_3?operation=ergebnistabelleInfo&levelindex=3&levelid=1500374375923, zuletzt aktualisiert am 18.07.2017, zuletzt geprüft am 28.07.2017.

- Statistisches Bundesamt (Destatis) (2017b): Stromabsatz und Erlöse der Elektrizitätsversorgungsunternehmen: Deutschland, Jahre, Abnehmergruppen. Erhebung über Stromabsatz und Erlöse, Deutschland, Preise Letztverbraucher. zitiert nach <https://www.destatis.de>. Online verfügbar unter https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Qualitaetsberichte/Energie/StromabsatzErlöseStromhaendler083.pdf?__blob=publicationFile, zuletzt geprüft am 02.03.2019.
- Štembal, T.; Markić, M.; Briški, F.; Sipos, L. (2004): Rapid start-up of biofilters for removal of ammonium, iron and manganese from ground water. In: *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* 53 (7), S. 509–518.
- Stevenson, D. G. (1994): The Specification of Filtering Materials for Rapid-Gravity Filtration. In: *Water & Environment J* 8 (5), S. 527–533. DOI: 10.1111/j.1747-6593.1994.tb01145.x.
- Stieß, M. (2001): Mechanische Verfahrenstechnik. korr. Nachdr. Berlin: Springer.
- Stumm, W. (1997): Reactivity at the mineral-water interface. Dissolution and inhibition. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 120 (1-3), S. 143–166. DOI: 10.1016/S0927-7757(96)03866-6.
- Stumm, W.; Morgan, J. J. (1996): Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters. 3. ed. New York, NY: Wiley (Environmental science and technology).
- Syngouna, V. I.; Chrysikopoulos, C. V. (2015): Experimental investigation of virus and clay particles cotransport in partially saturated columns packed with glass beads. In: *Journal of colloid and interface science* 440, S. 140–150. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.10.066.
- Tekerlekopoulou, A. G.; Papazafiris, P. G. D.; Vayenas, D. V. (2010): A full-scale trickling filter for the simultaneous removal of ammonium, iron and manganese from potable water. In: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (7), S. 1023–1026. DOI: 10.1002/jctb.2356.
- Tekerlekopoulou, A. G.; Pavlou, S.; Vayenas, D. V. (2013): Removal of ammonium, iron and manganese from potable water in biofiltration units. A review. In: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (5), S. 751–773. DOI: 10.1002/jctb.4031.
- Tillmanns J. (1918): Referate Trink- und Gebrauchswasser. In: *Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel*, S. 306–312.
- Tobiason, J.; Bouchard, R.; Goodwill, J.; Hargette, P.; Islam, A.; Knocke, W.; Zuravnsky, L. (2009): Characterization and performance of filter media for manganese control. Alexandria, Va., London: Water Environment Research Foundation; IWA Publishing.
- Torkshavand, Z.; Gholami, M.; Farzadkia, M.; Esrafil, A. (2014): Adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution onto modified glass beads with 3-aminopropyltriethoxysilane. In: *Iranian Journal of Health, Safety and Environment* 1 (3), S. 101–110.
- Treskatis, C. (2011): Use of glass beads in drinking water wells. In: *bluefacts - International Journal of Water-Management*, S. 110–116.
- Treskatis, C.; Danhof, M.; Herrmann, F. (2010): Vergleich ausgewählter Materialcharakteristiken von Glaskugeln und Filterkiesen für den Einsatz in Trinkwasserbrunnen. In: *DVGW - energie wasser-praxis* (1), S. 26–32.
- Treskatis, C.; Hein, C.; Herrmann, F. (2009): Brunnenalterung: Sind Glaskugeln eine Alternative zum Filterkies nach DIN 4924? In: *bbr Leitungsbau Brunnenbau Geothermie* (4), S. 36–44.
- Treskatis, C.; Klaus, R. (2011): Hydraulische Merkmale von Filterkies- und Glaskugelschüttungen im Brunnenbau. Teil 1. In: *DVGW - energie wasser-praxis - DVGW Jahresrevue* (12), S. 2–9.

- TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. TrinkwV, vom Neugefasst durch Bek. v. 10.03.2016 I 459. In: *Bundesanzeiger Verlag GmbH*.
- Umweltbundesamt (2012): Bekanntmachung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung. - 17. Änderung - (Stand: November 2012).
- Vandenabeele, J.; Beer, D. de; Germonpré, R.; Verstraete, W. (1992): Manganese oxidation by microbial consortia from sand filters. In: *Microbial ecology* 24 (1), S. 91–108. DOI: 10.1007/BF00171973.
- Voegelin, A.; Kaegi, R.; Berg, M.; Nitzsche, K. S.; Kappler, A.; Lan, V. Ml. (2014): Solid-phase characterisation of an effective household sand filter for As, Fe and Mn removal from groundwater in Vietnam. In: *Environ. Chem.* 11 (5), S. 566. DOI: 10.1071/EN14011.
- Warden, A. (1983): Qualitätskriterien für die Beurteilung und Auswahl von Filtermaterialien für die Mehrschichtfiltration. In: *bbr Brunnenbau Bau von Wasserwerken Rohrleitungsbau* (34), S. 11–18.
- WHO (2011): Manganese in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. In: *World Health Organisation*.
- Winderl C.; Anneser B.; Griebler C.; Meckenstock R. U.; Lueders T. (2008): Depth-Resolved Quantification of Anaerobic Toluene Degradation and Aquifer Microbial Community Patterns in Distinct Redox Zones of a Tar Oil Contaminant Plume. In: *Applied and Environmental Microbiology* 74 (3), S. 792–801. DOI: 10.1128/AEM.01951-07.
- Wingrich, H. (2002): Bemessung und Betrieb von Anlagen zur Grundwasseraufbereitung: Inst. für Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft (Dresdner Berichte). Dresden.
- Wolf, R. (2014): Praxis der Aufbereitung von Betriebs- und Prozesswasser. München: DIV Dt. Industrierl. (Edition gwf, Wasser Abwasser).