



**Schriftenreihe**

**Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt**

Heft

*16*

---

**Verena Salzbrenner und Volker Preuß**

**Herstellung und Verwendung von Eisenhydroxidpellets aus  
Schlämmen von Grubenwasserreinigungsanlagen**

**Cottbus 2007**

---

Herausgeber:  
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch

ISBN 3-934294-23-5

Herausgeber: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch  
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

Vertrieb: Eigenverlag des Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus  
Siemens-Halske-Ring 8  
03046 Cottbus  
Tel.: 0049-355-69-4302  
Fax: 0049-355-69-3025  
e-mail: [wassertechnik@tu-cottbus.de](mailto:wassertechnik@tu-cottbus.de)

Alle Rechte vorbehalten. Wiedergabe nur mit Genehmigung des  
Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus,  
Siemens-Halske-Ring 8, 03046 Cottbus

Cottbus 2007

ISBN 3-934294-23-5

## Vorwort

Die Wechselwirkungen zwischen dem Braunkohlebergbau und dem Wasserhaushalt des Lausitzer Bergbaureviers stehen seit Jahren im Fokus der Forschungstätigkeiten des Lehrstuhls Wassertechnik & Siedlungswasserbau der BTU Cottbus. Nach ersten Untersuchungen zum Prozessverständnis der Genese bergbaubeeinflusster Wässer konzentrieren sich die Forschungsthemen seither auf die Verfahrensentwicklung mit dem Ziel, Tagebauseen in einen nutzbaren Zustand zu versetzen und eine Gefahrenabwehr bei exponierten Wasserkörpern zu ermöglichen.

Vor diesem Hintergrund wird mit dem Heft 16 der Schriftenreihe eine Thematik aufgegriffen, welche sich als wesentliches Detail bei der Behandlung bergbaubeeinflusster Wässer durch mikrobielle Sulfatreduktion stellt. Der Hauptteil der Ausführungen wurde im Rahmen ihrer Diplomarbeit „Optimierung der Herstellung von Eisenhydroxidpellets unter Verwendung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Schlämme aus verschiedenen Grubenwasserreinigungsanlagen“ durch Verena Salzbrenner, geb. Brandes erarbeitet.

In der zeitlichen Abfolge wurde mit der Anfertigung der Diplomarbeit eine Brücke zwischen zwei Forschungsprojekten geschlagen, in die der LS Wassertechnik & Siedlungswasserbau eingebunden war. Ausgehend vom DBU-Projekt „Mikrobielle in-situ Neutralisierung schwefelsaurer Bergbauseen“ (AZ 19296) war gleichermaßen für das BMBF-Projekt „Stärkung des Entwicklungspotenzials von Bergbaufolgelandschaften durch den Schutz von Oberflächengewässern vor schwefelsauren Grundwasserzuflüssen mittels reaktiver Reinigungswände“, Teilprojekt „Entwicklung von GATE-Reaktoren für aktive reaktive Reinigungswände zur reduktiven Reinigung schwefelsaurer bergbaubürtiger Wässer, Teil B: Heterotrophe Sulfatreduktion und Kationenzugabe“ (BMBF 02-WR 0527) eine praktikable Möglichkeit zur Bereitstellung externer Eisenquellen für die Fällung mikrobiell erzeugten Schwefelwasserstoffs als Eisensulfid zu erarbeiten.

Die Ausführungen der Diplomarbeit wurden mit den im BMBF-Thema gewonnenen Erkenntnissen zur Fällung überschüssiger Sulfide durch Volker Preuß ergänzt und redaktionell überarbeitet.

Beide Forschungsthemen wurden dankenswerter Weise durch die LMBV mbH unterstützt bzw. co-finanziert.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Behandlungsverfahren für bergbaubeeinflusste versauerte Wässer .....	2
1.2	Zielstellung der Arbeit .....	4
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>6</b>
2.1	Verfahren der Agglomeratherstellung .....	6
2.1.1	Fest-Flüssig-Trennung .....	6
2.1.2	Agglomeration .....	18
2.2	Grundlagen der Behandlung schwefelsauren Oberflächenwassers .....	24
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>26</b>
3.1	Herstellung von Pellets .....	26
3.1.1	Herkunft der Eisenschlämme .....	26
3.1.2	Konditionierung und verwendete Flockungshilfsmittel .....	28
3.1.3	Entwässerungsapparaturen .....	29
3.1.4	Agglomeration .....	30
3.2	Verwendung der Pellets .....	36
3.2.1	Versuchsanlage zur reduktiven Eisenlösung .....	36
3.2.2	Versuchsanlage zur Fällung überschüssiger Sulfide .....	37
3.3	Bestimmung der analytischen Parameter .....	38
3.4	Parameter ermittelt durch Berechnungen .....	39
<b>4</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>40</b>
4.1	Prozesse zur Pelletherstellung .....	40
4.1.1	Flockung und Voreindickung .....	40
4.1.2	Entwässerung .....	42
4.1.3	Pelletierung .....	44
4.2	Reduktive Eisenlösung .....	46
4.3	Fällung überschüssiger Sulfide .....	47
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>49</b>
5.1	Verfahren zur Pelletherstellung .....	49
5.1.1	Flockung und Voreindickung .....	49
5.1.2	Ergebnisse und Bewertung der Entwässerungsversuche .....	54
5.1.3	Pelletierungsergebnisse .....	58
5.2	Reduktive Eisenlösung .....	66
5.3	Fällung überschüssiger Sulfide .....	76

---

<b>6</b>	<b>Kostenermittlung</b>	<b>79</b>
6.1	Herstellungskosten der Pellets .....	79
6.1.1	Gewählte Verfahrenskombination .....	79
6.1.2	Investitionskosten und jährliche Betriebskosten des Verfahrens .....	80
6.1.3	Ermittlung der jährlich anfallenden Pelletmengen .....	82
6.2	Verwendung der Pellets bei der mikrobiellen Behandlung von bergbaulich veränderten Wässern .....	84
6.3	Fazit der Kostenanalyse .....	86
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>88</b>
<b>8</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>92</b>
<b>9</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>93</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>95</b>
<b>11</b>	<b>Anlagen</b>	

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung	Einheit	Erläuterung
GWRA		Grubenwasserreinigungsanlage
GW		Grundwasser
EHS		Eisenhydroxidschlamm
ZP		Zetapotential
FHM		Flockungshilfsmittel
FM		Flockungsmittel
SP		Sammelprobe
RFP		Rahmenfilterpresse
MRFP		Membranrahmenfilterpresse
KFP		Kammerfilterpresse
FK		Filterkuchen
<i>SPHT</i>		Sphärizität
SRB		Sulfatreduzierende Bakterien
TR	%	Trockenrückstand
TS	%	Trockensubstanz
NP	mmol/l	Neutralisationspotential
Lf	mS/cm	Leitfähigkeit
$\Delta c$	mmol/l	Konzentrationsdifferenz
VWZ	h, d	Verweilzeit
<i>c</i>	mmol/l, mg/l	Konzentration
<i>dw</i>	mm	wirksamer Korndurchmesser
<i>V</i>	ml, l, m <sup>3</sup>	Volumen
<i>A</i>	m <sup>2</sup>	Fläche, Amplitude
<i>U</i>	cm, m	Umfang
<i>d</i>	mm, cm	Durchmesser
<i>Q</i>	m <sup>3</sup> /s	Durchfluss
<i>a</i>	1/cm	spezifische Oberfläche
$\varepsilon$		Porosität
$\rho$	g/cm <sup>3</sup> , kg/m <sup>3</sup>	Dichte
<i>r</i>	mmol/(l*h), mmol/(m <sup>2</sup> *h)	Bildungsgeschwindigkeit
<i>p</i>	bar	Druck
<i>n</i>	min <sup>-1</sup>	Umdrehung
<i>S</i>		Flüssigkeitsfüllungsgrad
<i>Q<sub>3</sub></i>		Summenlinie
<i>q<sub>3</sub></i>		Verteilungsdichte
<i>t</i>	min, h	Zeit
<i>x</i>	mm, cm	Korngröße
<i>m</i>	g, kg	Masse

## Indices

Ä	äquivalent
Fe	Eisen
0	Ausgangswert
1	Endwert
V	Volumen
S	Oberfläche
PF	Projektionsfläche
t	trocken
f	feucht
s	Feststoff
fl	Flüssigkeit
NP	Neutralisationspotential
c	kritisch



# 1 Einleitung

Braunkohle spielt im deutschen Raum eine wichtige Rolle in der Energiewirtschaft. Sie wird in Deutschland nur im Tagebau abgebaut. Von wirtschaftlicher Bedeutung sind das Rheinische, Mitteldeutsche, Helmstedter und Niederlausitzer Revier.

Im Jahr 2004 wurden in der Lausitz 59 Mio. t Braunkohle gefördert. Dies entspricht einem Anteil von 32 % der in gesamt Deutschland geförderten Braunkohle. Die Menge an abgetragenen Bodenmaterial, bergmännisch auch als Abraum bezeichnet, beläuft sich dafür auf 435,3 Mio. m<sup>3</sup> [6]. Durchschnittlich müssen für den Abbau einer Tonne Kohle rund 5 m<sup>3</sup> Abraum bewegt und 6 m<sup>3</sup> Wasser gehoben werden. Die Wasserhebung von 1,5 Mrd. m<sup>3</sup> Wasser pro Jahr erzeugte ein hohes Wasserdefizit von 13 Mrd. m<sup>3</sup> über den Zeitraum des Braunkohleabbaus. Bis 2004 wurden 5,8 Mrd. m<sup>3</sup> des Defizits, teilweise durch Flutung der Tagebauseen und in Grundwasserleitern ausgeglichen.

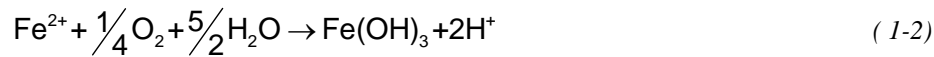
Die genannten Massenbewegungen verdeutlichen den gravierenden Eingriff in den Naturhaushalt. Das meist auf der ausgekohlten Tagebauseite abgelagerte Bodenmaterial kommt im Zuge des Transportes mit Sauerstoff in Berührung. Dies führt zur Oxidation von Mineralien, die über Jahrhunderte in der Bodenmatrix fixiert waren. Das in der Lausitz hauptsächlich aus dem Tertiär stammende Deckgebirge weist hohe Konzentrationen an den Mineralien Pyrit und Markasit, beides Eisensulfide, auf. Die Schwefelanteile im Boden belaufen sich auf 0,2 bis 1,0 %, fast ausschließlich bestehend aus disulfidischem Schwefel. Die Bindung des Minerals kann an schluffige, kohlige und sandige Komponenten erfolgen [19]. Durch den Kontakt mit Sauerstoff werden diese oxidiert.



Diese Reaktion schafft ein saures Milieu, welches die Mobilisierung von Schwermetallen begünstigt.

Der Abtrag der Braunkohle erzeugt ein enormes Massendefizit, das allein durch die Verkippung des Abraumes nicht kompensiert werden kann. Resultat ist die Entstehung einer Vielzahl von Hohlformen. Die Stilllegung ausgekohlter Tagebaue geht einher mit einer starken Einschränkung beziehungsweise dem Ende der Wasserhebung zur Trockenlegung des Gebietes, wodurch es zum allmählichen Anstieg des Grundwasserspiegels kommt. Der Aufgang des Grundwassers bewirkt die Füllung der verbliebenen Hohlformen. Das Wasser

durchströmt hierbei die belüfteten Abraummassen, löst die oxidierten Mineralien aus der Bodenmatrix und befördert sie zu den Tagebauseen. Eisen wird im sauerstofffreien Grundwasser als zweiwertiges, gelöstes Eisen in den Tagebaurestsee verspült. Dort vorherrschende oxische Bedingungen führen zum Fällen als Eisenhydroxid. In diesem Prozess nach der Gleichung



werden Protonen freigesetzt. In Bezug auf die Sulfatkonzentrationen sind Werte von >1000 mg/l in zahlreichen Restlöchern anzutreffen. Sie entsprechen dem 10 bis 20-fachen der Sulfatkonzentration in natürlichen Gewässern. Die beschriebenen Reaktionen führen zu einer lebensfeindlichen Wasserbeschaffenheit mit pH-Werten zwischen 2 und 3, wie sie in Lausitzer Bergbaufolgeseen häufig anzutreffen sind.

Insgesamt entstehen im Lausitzer und Mitteldeutschen Raum 46 neue Oberflächengewässer mit einer Wasserfläche von 25.000 ha [3]. Aufgrund der chemischen Beschaffenheit ist jedoch ein Großteil der Gewässer weder wirtschaftlich noch touristisch nutzbar. Der Einsatz von Wasserbauwerken gestaltet sich aufgrund der korrosiven Wirkung des Sulfates und des niedrigen pH-Wertes schwierig. Das Ziel der Nutzung der Gewässer sowie der ab bestimmten Füllständen entstehende Anschluss an die natürliche Vorflut machen die Wasserbehandlung notwendig. Für das Einleiten in die Vorflut des (potenziell) sauren und sulfathaltigen Wassers sind Einleitbedingungen einzuhalten.

## 1.1 **Behandlungsverfahren für bergbaubeeinflusste versauerte Wässer**

Die Behandlung kann in zwei Bereiche untergliedert werden:

- Oberflächenwasserbehandlung und
- Grundwasserbehandlung.

Als einfachste und auch praktizierte Methode erweist sich die Flutung mit Fremdwasser. Hier wird entweder Wasser direkt aus der Vorflut oder in Grubenwasserreinigungsanlagen behandeltes Wasser dem Restsee zugeleitet. Es handelt sich demnach um eine Methode zur Beeinflussung der Wasserbeschaffenheit des Seewasserkörpers. Sie ist der Oberflächenwasserbehandlung zuzuordnen. Strömt das Fremdwasser dem Tagebaurestloch zu, so steigt der Seewasserspiegel schneller als der Grundwasserspiegel an, wodurch eine Verdrängung des Grundwassers (GW) bewirkt wird. Zu dem kommt noch der Verdünnungs- und Neutralisationseffekt durch das zuströmende Wasser. Besteht nach dem Flutungsende ein

Grundwasserzu- und -abstrom für den See, so besteht die Möglichkeit der Rückversauerung durch die Säurefracht des GW. Ein größeres Problem stellt die Wasserarmut der Lausitz, mit jährlichen Niederschlägen von < 600 mm, dar. Die zur Verfügung stehenden Flutungswassermengen sind demzufolge stark begrenzt, so dass ein Füllen der Hohlformen allein durch aufsteigendes Grundwasser, auch Eigenflutung bezeichnet, dominiert [13].

Im Weiteren kann durch Zugabe von alkalischen Produkten der pH-Wert und somit das Neutralisationspotential angehoben werden. Zum Einsatz können oxidische, wie Lösch-, Brandkalk, Magnesiumbrandkalk und Natronlauge, oder carbonatische Produkte, wie Kalkstein, Dolomit, Soda, kommen. Die stattfindenden Reaktionen können wie folgt beschrieben werden:



mit Me = Ca, Mg, 2Na

Dieses Verfahren muss über längere Zeiträume hinweg durchgeführt werden, wenn mit dem Grundwasserstrom ein fortwährender Säurezustrom erfolgt. Die Beeinflussung der Wasserbeschaffenheit bezieht sich hier hauptsächlich auf die pH-Anhebung. Die Sulfatkonzentrationen bleiben meist unbeeinflusst.

Weiterhin ist es möglich, das dem Restsee zuströmende Wasser auf dem Weg dorthin zu behandeln. Hierzu werden Reaktionsräume im Grundwasserleiter geschaffen, in die Kraftwerksaschen gespült werden und durch die das Grundwasser strömt. Die Entsäuerung beruht nicht vorrangig, wie bei der Kalkung des Oberflächengewässers, auf der Abpufferung der Protonen, da sich das pH-Niveau im schwach sauren bis neutralen Bereich befindet, sondern in der Entfernung von Eisen als Siderit (Eisencarbonat). Dabei bleibt die Konzentration an Sulfat unverändert.

Im Gegenzug wird bei biologischen Verfahren die Sulfatkonzentration im Wasser auf lange Zeit verringert. Das potenziell saure Wasser wird über die von Mikroorganismen bewerkstelligte Sulfatreduktion und der anschließenden Fällung des Schwefels mit Eisen als Eisensulfid saniert. Voraussetzung für diesen Prozess sind anaerobe Umgebungsbedingungen, welche die Behandlung entweder in abgeschlossenen Reaktoren oder im Grundwasserleiter selbst zulassen. Da für die Fällungsreaktion gelöstes zweiwertiges Eisen notwendig ist, muss für eine ausreichende Verfügbarkeit gesorgt werden. Wird die Behandlung von Oberflächenwasser angestrebt, so sind additive Eisenquellen für das Verfahren zu finden, da die Eisen-

fracht des Seewassers an sich nicht ausreichend ist. Im Abschnitt 2.2 wird näher auf das biochemische Sanierungsverfahren eingegangen.

Bei den aufgeführten Behandlungsverfahren handelt es sich um eine begrenzte Auswahl. Zum großtechnischen Einsatz kommen bislang die Fremdfutung und die Bekalkung im Oberflächenwasser. Das Verfahren der biochemischen Sulfatreduktion wird derzeit an einem Referenzgewässer, dem Tagebausee Restloch (RL) 111, untersucht.

## **1.2 Zielstellung der Arbeit**

Die im Abschnitt 1.1 erwähnte additive Eisenquelle für das an der BTU Cottbus, am Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau, entwickelte biochemische Sanierungsverfahren, stellt bis dato Filterspülschlamm eines Versuchswasserwerkes dar. Dieses wird als Suspension den Versuchsreaktoren zudosiert. Problematisch erweist sich hierbei die Fixierung des Materials im Reaktor speziell für die Eisenreduktion. Die Idee des Verfahrens ist, die Fixierung des Eisenhydroxides (EH) in Form einer Filterschüttung aus körnig vorliegendem Material zu erzielen. Dabei gestaltet sich die Abschätzung der zugeführten Eisenkonzentration unkomplizierter. Frühere Untersuchungen haben die Eignung von reinen Eisenhydroxidagglomeraten bezüglich des Rücklösevermögens von Eisen unter anaeroben Bedingungen bewiesen. Zur Herstellung wurde der Schlamm getrocknet, gemahlen und letztendlich in einem Mischagglomerator unter Zugabe von Flüssigkeit pelletiert. In Hinsicht der Stabilität der Kornfraktion konnten positive Ergebnisse gewonnen werden. Die Trocknung von Schlämmen stellt jedoch ein sehr kostenintensives Verfahren dar. Aus diesem Grund soll eine Alternativverarbeitung der Schlämme untersucht werden.

Gegenstand der Diplomarbeit ist die Untersuchung einer Verfahrenskombination zur Schlammentwässerung und anschließenden Pelletierung von Nassschlämmen. Als Untersuchungsmaterialien dienen Eisenhydroxidschlämme (EHS) verschiedener Grubenwasserreinigungsanlagen im Lausitzer Revier, betrieben von der LMBV mbH oder der Vattenfall Europe AG. Für die Auswahl der Eisenquelle soll weiterhin die räumliche Entfernung zum Restloch (RL) 111 berücksichtigt werden. Dieses Gewässer dient momentan als Versuchsobjekt zur Ganzseebehandlung durch biochemische Sulfatreduktion. Ein weiterer Teil der Arbeit beinhaltet die Untersuchung des Eisenlösevermögens der Pellets. Anhand von Durchströmungsversuchen soll die Raum-Zeit-Ausbeute der reduktiven Eisenlösung mit

Tagebauseewasser des RL 111 erfolgen. Für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit sind die Herstellungskosten und Produktionsmengen der Pellets grob zu kalkulieren.

Die folgende Gliederung gibt Aufschluss über die durchzuführenden Versuche:

- i Flockungsversuche an verschiedenen Grubenwasserreinigungsanlagenschlämmen und Auswahl eines geeigneten Flockungsmittels mit entsprechender Dosiermenge
- ii Beurteilung des Entwässerungsverhaltens an zweckdienlichen Entwässerungsanlagen
- iii Auswahl eines Pelletierverfahrens und der entsprechenden Betriebsparameter
- iv Beurteilung der entstanden Agglomerate
- v Bestimmung der Geschwindigkeit der reduktiven Eisenlösung mit Durchströmungsversuchen
- vi Überschlägige Berechnung für die anfallenden Kosten der Schlammmentwässerung, der Pelletierung sowie der Seewasserbehandlung

Über den Umfang der Diplomarbeit hinaus wurde die Bindung von Schwefelwasserstoff an den Eisenhydroxid-Pellets untersucht. Dieser Behandlungsschritt ist bei einer starken Sulfatabreinigung durch mikrobielle Sulfatreduktion erforderlich, da dabei häufig die maximal in Lösung zu bringende Eisen(II)-konzentration nicht ausreichend ist, um den gesamten durch die sulfatreduzierenden Bakterien gebildeten Schwefelwasserstoff als Eisensulfid binden zu können. Als unkomplizierte Vorrichtung zur Sulfidabreinigung bietet sich die Schüttung von Adsorberpackungen an, welche durch die Eisenhydroxid-Pellets realisiert wurden. Im Fokus der Untersuchungen standen das Durchbruchverhalten der Packungen sowie eine möglichst vollständige Ausnutzung des Eisenvorrates zur Sulfidbindung.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Verfahren der Agglomeratherstellung

Für die Produktion der Pellets sind eine Reihe von vorangehenden Verfahren notwendig, da der Schlamm, der bei den geringen Feststoffgehalten auch als Schlammwasser bezeichnet werden kann, nicht unmittelbar in den Prozess der Pelletierung gegeben werden kann. Zuerst ist der Schlamm zu entwässern. Dafür sind die Konditionierung mit geeigneten Flockungshilfsmitteln und die sich anschließende Druckentwässerung zu untersuchen. Im Folgenden wird auf die genannten Behandlungsschritte einzeln eingegangen.

#### 2.1.1 Fest-Flüssig-Trennung

Die Fest-Flüssig-Trennung beschreibt die Abtrennung einer festen von der flüssigen Phase einer Suspension mit Hilfe verschiedener Kraftfelder, wie Schwerkraft, Zentrifugalkraft oder entlang eines Druckgradienten. Der Prozess findet in den verschiedensten industriellen Gebieten Anwendung. Wichtiger Bestandteil ist er unter anderem in der Abwasserbehandlung, speziell der Klärschlamm-entwässerung. Die Abtrennung der flüssigen Phase erleichtert die Weiterverwendung oder Entsorgung von Produkten. Eine optimierte mechanische Entwässerung verringert den Aufwand für eventuell folgende Trocknungsprozesse beachtlich.

Die Korngrößenverteilung einer Suspension hat erheblichen Einfluss auf den Erfolg der Entwässerung und der Auswahl des Trennapparates. Es wird unterschieden in grobdisperse ( $d > 1 \mu\text{m}$ ), kolloid-disperse ( $1\text{nm} < d < 1 \mu\text{m}$ ) und molekulardisperse ( $d < 1 \text{nm}$ ) Systeme [20]. Bei den meisten Suspensionen handelt es sich um Feststoffe polydisperser, d.h. weiter Korngrößenverteilung.

Der erste Schritt der Fest-Flüssig-Trennung ist mit dem Absetzen des Feststoffes in der Suspension realisierbar. Um die Sedimentationsgeschwindigkeit sehr feiner Partikel zu erhöhen werden Flockungs- beziehungsweise Flockungshilfsmittel verwendet. Dieser Prozess stellt eine Art der Schlammkonditionierung dar. Doch auch hier gilt die Regel der experimentellen Untersuchung bezüglich der Wirkung verschiedener Produkte. Allgemeingültige Aussagen sind aufgrund der sich stark unterscheidenden Suspensionszusammensetzungen nicht möglich. An die Schlammeindickung schließen sich in

den meisten Fällen die maschinelle Entwässerung auf Bandfilterpressen, Kammerfilterpressen oder Zentrifugen an.

### **2.1.1.1 Konditionierung**

Die Schlammkonditionierung beschreibt die chemische, physikalische, mechanische oder thermische Vorbehandlung eines Schlamm-Wasser-Gemisches durch Zugabe verschiedener Stoffe für die Erhöhung des Wasserabgabevermögens. Die Abtrennung des Feststoffes von der flüssigen Phase kann unter natürlichen Bedingungen, wie Dichteunterschieden und durch Zusatz von Aufbereitungschemikalien realisiert werden. Bei der chemischen Konditionierung werden der Suspension Flockungschemikalien zugesetzt. Sie bewirken eine Beschleunigung des Sedimentationsprozesses und eine Volumenreduzierung. Durch die Erhöhung der Sedimentationsgeschwindigkeit verringert sich die Dimensionierung der Sedimentationsapparate und folgender Prozessanlagen. Dies hat einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Kosten des Gesamtprozesses. Unter mechanischer Konditionierung ist die Zugabe von Strukturbildnern zu verstehen, wie Asche und Kohle. Bezüglich der Entwässerbarkeit von Suspensionen durch Filtrationsvorgänge haben sie eine positive Wirkung, indem sie das Flockengerüst stabilisieren, also Porenräume für die flüssige Phase bis hin zum Filtermedium bestehen bleiben. Die Feststoffanreicherung ist jedoch auch durch die noch zu gewährleistende Pumpfähigkeit begrenzt.

#### Flockungsprozess

Unter dem Begriff Flockung wird das Zusammenlagern von kolloiddispersen Partikeln in einer Suspension nach der Zugabe von Flockungschemikalien verstanden. Fein dispergierte Partikel in Lösung, die sich aufgrund der geringen Größe nur langsam bis schwer absetzen, können durch den Zusatz von Flockungsmitteln effizienter entfernt werden. Ziel ist die Destabilisierung, also die Verringerung der Abstoßungskräfte, der in der Lösung befindlichen Teilchen. Es wird im Allgemeinen zwischen Flockungs- und Flockungshilfsmitteln unterschieden. Flockungsmittel (FM), wie anorganische Metallsalze, dienen in erster Linie der Destabilisierung der Suspension und der Bildung von Mikrofloken. Die Flockungshilfsmittel (FHM), hochmolekulare natürliche oder synthetische Makromoleküle, werden zur Verbesserung der Flokenstruktur, zum Zusammenlagern der Mikrofloken eingesetzt, dienen also der Volumenvergrößerung und somit schnelleren Absetzfähigkeit der

Flocken. Hierbei kommt es zu Brückenbildungen zwischen den Feststoffteilchen [5]. Mit effektivem Flockungsprozess erhöht sich durch die gesteigerte Entwässerungsfähigkeit zum Beispiel der Wiederverwendungsgrad des Feststoffes und / oder der Lösung. In Lösung befindliche Feststoffpartikel können durch Sedimentation, Flotation, Filtration oder Zentrifugation abgetrennt werden. Voraussetzung für die Trennprozesse sind Dichteunterschiede zwischen dispergierter Phase und Dispersionsmedium. Des Weiteren besteht eine Abscheidungsgrenze bezüglich der Partikelgröße. Partikel, die Größen von  $1\ \mu\text{m}$  unterschreiten, setzen sich aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung nicht selbsttätig bzw. sehr langsam ab. Hier ist eine Zusammenlagerung der Partikel zu größeren Strukturen unbedingt ratsam. Hinsichtlich der Flockenstabilität ist für den Weitertransport des geflockten Schlammes darauf zu achten, die entstehenden auf die Flocken einwirkenden Scherkräfte gering zu halten. Bei Zerstörung der Flockenstrukturen kann es zu negativen Auswirkungen auf Folgebehandlungen kommen. Für Filtrationsprozesse ist es in Abhängigkeit der Porengröße des Filtermediums wichtig, eine bestimmte Größe der Flocken zu erreichen, damit diese das Filtertuch nicht passieren können.

#### Flockungsmittelauswahl

Grundlegend wird unterschieden zwischen anorganischen und organischen Substanzen. Die anorganischen FM, auch als Koagulierungsmittel bezeichnet, bestehen aus 2- oder 3-wertigen Metallsalzen des Aluminiums, des Eisens oder des Calciums. Ihre Wirkung besteht in der Neutralisierung der Oberflächenladung der Partikel. Anwendung finden die Koagulierungsmittel beispielsweise bei der Phosphatfällung. Sie spielen bei der Eindickung des Schlammes aus der GWRA keine Rolle, da Eisenhydroxidflocken bereits vorliegen.

Organische Flockungshilfsmittel werden nochmals unterteilt in natürliche und synthetische Stoffe. Natürliche organische FM werden aus tierischen oder pflanzlichen Produkten hergestellt. Synthetische Flockungschemikalien sind hochmolekulare Polymere. Die Hauptunterscheidungsmerkmale sind die Oberflächenladungen, anionisch, kationisch oder nicht-ionogen, die Ladungsdichte und die Molekularität. Mit zunehmender Molekularität steigt auch die Viskosität. Als Molekularität wird die Anzahl der Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) bezeichnet, die an einer Reaktion beteiligt sind [15]. Die Produkte sind in kristalliner Form und als Emulsion erhältlich. Der Vorteil der kristallinen FHM besteht in der längeren Haltbarkeit und Lagerfähigkeit. Für die korrekte Auswahl muss der Bereich, in dem das



Mittel eingesetzt wird, betrachtet werden. In der Trinkwasserbehandlung verringert sich die Auswahlmöglichkeit auf die Bandbreite der anionischen Flockungshilfsmittel, da ausschließlich diese laut § 11 der Trinkwasserverordnung (2001), bzw. der Liste für Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren zulässig sind [33]. Aufbereitungsstoffe, die für die Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch zulässig sind, werden vom Bundesministerium für Gesundheit im Bundesgesundheitsblatt bekannt gemacht. Für die Behandlung von Oberflächenwasser besteht hinsichtlich der Oberflächenladung keine Einschränkung. Ein weiteres Auswahlkriterium ist der pH-Wert der zu flockenden Suspension. Optimale Wirkungsbereiche werden vom Hersteller angegeben. Sowohl bei anionischen als auch bei kationischen FHM handelt es sich um Copolymere von Acrylamid, wobei sich die reaktiven Gruppen unterscheiden. Anionische Flockulanten weisen ein Acrylsäure-Salz und kationische ein Aminester oder Aminamid als reaktive Gruppe laut DIN 1407 und 1410 auf (Bild 2-1). Für beide Arten von Flockungschemikalien liegen die relativen Molekularmassen im Bereich von 1 bis 20 Millionen g/mol und die Löslichkeiten sind durch die Viskosität begrenzt. Ab Konzentrationen um 20 g/l bilden sich Gele [8], [9].

Welches Flockungsmittel für den zu behandelnden Schlamm am besten geeignet ist, muss empirisch ermittelt werden. Hierzu stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Es ist entscheidend, welchen Kriterien die Fest-Flüssig-Trennung entsprechen soll. Einerseits ist der Flockungsprozess an sich zu beurteilen und andererseits ist er in Bezug zu den folgenden Behandlungsstufen zu setzen.

Zusammenfassend sind die Beurteilungskriterien für den Flockungsprozess:

- Flockenbildungsgeschwindigkeit,
- Flockengröße,
- Abhängigkeiten des Energieeintrages auf die Flockenstruktur,
- Restfeststoffgehalt der flüssigen Phase und
- Schlammvolumenreduzierung.

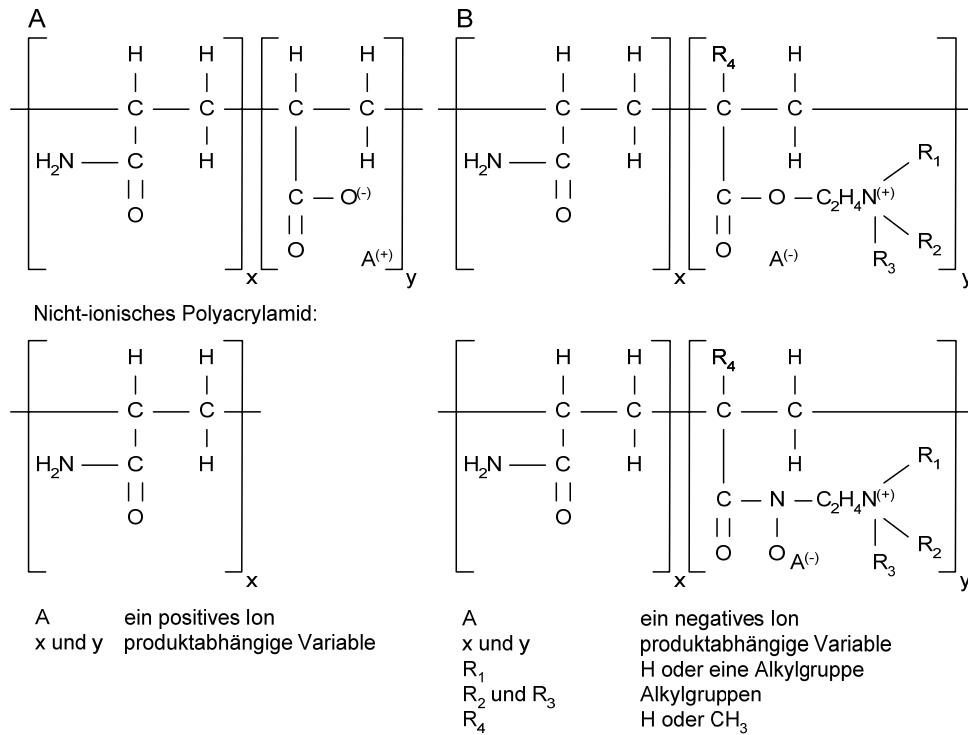


Bild 2-1: Strukturformel für anionische (A) und kationische Flockungshilfsmittel (B) [9]

Die Anforderungen an einen geflockten Schlamm sind auch stark von der nachfolgenden Entwässerungsstufe abhängig. Für Kammerfilterpressen wirken sich kleine Flocken begünstigend aus. Jedoch gibt es keine allgemeingültigen Vorschriften, wie die Beschaffenheit einer Suspension für einen speziellen Apparat sein sollte, da die Zusammensetzung der Schlämme grundverschieden ist und genaue Erkenntnisse nur durch entsprechende Vorversuche gewonnen werden können.

Ein erster Anhaltspunkt für die Vorauswahl an Flockungschemikalien kann die Oberflächenladung der Feststoffpartikel in der Suspension sein. Dispergierte Partikel weisen eine Oberflächenladung meist negativer Art auf [22]. Als Messgeräte können das Strömungspotentialmessgerät und das Zetaphoremeter genannt werden. Um das Messprinzip der Geräte genauer beschreiben zu können, wird vorausgehend kurz auf die Ladungsverteilung um ein Partikel eingegangen.

Bild 2-2 stellt die Partikeloberfläche, beziehungsweise nur ein kleinen Ausschnitt dieser, als planare Fläche dar. In der Suspension bildet sich eine Phasengrenze zwischen der Ladung, der das Partikel umgebenden Flüssigkeit und dem Partikel mit seiner Oberflächenladung an sich. Unmittelbar an die negativ geladene Partikeloberfläche schließt sich eine Schicht entgegengesetzt geladener Ionen in der Flüssigphase an. Diese Schicht wird als Sternschicht

bezeichnet. An diese fest fixierte Sternschicht schließt sich die diffuse Schicht, bestehend aus positiv, wie negativ geladenen Ionen als Ionenwolke, an. Unmittelbar an der Grenze zur Sternschicht ist der Anteil an Kationen im Vergleich zu den Anionen höher. Grund hierfür ist die Kompensation der Partikeloberflächenladung. Mit zunehmendem Abstand gleicht sich das Verhältnis aus. Für die Messung der Oberflächenladung des Partikels muss die diffuse Schicht abgeschert werden. Hierzu wird das Partikel relativ zu seiner Umgebung, entweder durch das Anlegen eines elektrischen Feldes oder gezielte Partikelströmung, verursacht durch einen in einem Messraum pulsierenden Kolben, bewegt. In diesem Moment ist das Partikel nicht mehr nach außen hin neutral und es kann das Zetapotential (ZP) abgegriffen werden. Mit zunehmender Bewegung im Fluid wird das messbare Potential bis zu einem Maximalwert, der von der Bindungsstärke der Ionen abhängig ist, gesteigert. Ein negatives Zetapotential beschreibt eine negative Oberflächenladung. In Abhängigkeit der Größe des ZP ist die Stabilität einer Suspension zu beschreiben. Sehr hohe Werte weisen auf eine stabile Suspension, was in den Abstoßungskräften zwischen den Partikeln begründet liegt, hin.

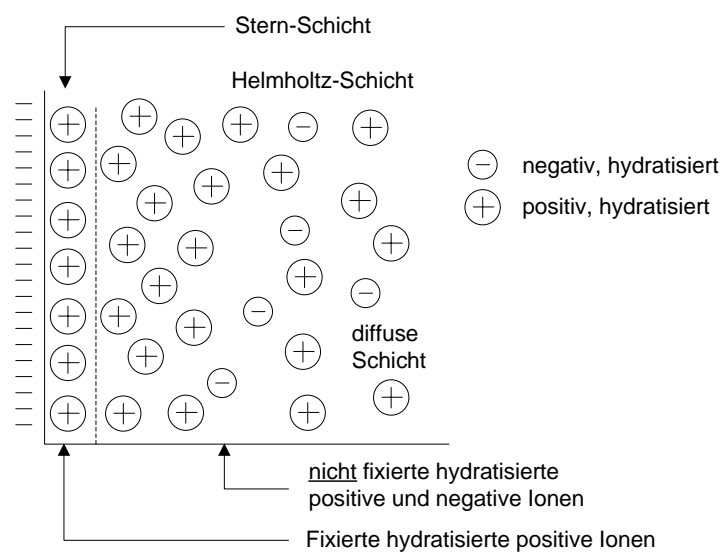


Bild 2-2: Darstellung der Partikeloberfläche eines Partikels [22]

Die Messung des ZP in einem elektrischen Feld entspricht dem Messprinzip des auf Elektrophorese basierenden Zetaphoremeters. In diesem Fall wird die Spannung nicht unmittelbar gemessen, sondern über die Wanderungsgeschwindigkeit der Einzelpartikel im elektrischen Feld ermittelt. Der Beschleunigung des Partikels wirkt die Reibungskraft in der Suspension entgegen, so dass ab einem bestimmten Punkt eine konstante Geschwindigkeit erreicht wird, die mit einer maximalen Abstreifung der diffusen Schicht verbunden ist. Die

Ebene, an der die Ermittlung des ZP erfolgt, wird Scherebene genannt und berechnet sich über die zeitbezogene zurückgelegte Wegstrecke, die Viskosität und die Dielektrizitätskonstante der Suspension.

Durch die Messung des Zetapotentials lassen sich jedoch nicht alle Flockungsvorgänge erklären. Für den Flockungsprozess ist es aus diesem Grund unerlässlich, chemische und physikalische Vorgänge wie z.B. Adsorptionsvorgänge und Flockungsmittelhydrolyse zu berücksichtigen [14].

### **2.1.1.2 Vorentwässerung / Eindickung**

Die Vorentwässerung beruht auf der Abtrennung des Feststoffes bzw. der flüssigen Phase im Erdschwerefeld. Als Anlagen können Absetzbecken mit oder ohne Krählwerk, Schräglamellenklärer oder Siebbandeindicker zum Einsatz kommen. Krählwerke dienen der weiteren Konsolidierung des abgesetzten Schlammes. Wird die geflockte Suspension in das Absetzbecken eingeleitet, so tritt als erstes Sedimentation auf. Haben sich erste Feststoffschichten auf dem Boden abgesetzt, so erfolgt eine Verdichtung des Schlammes durch das Eigengewicht. Je mächtiger diese Schicht mit der Zeit anwächst, umso stärker ist die Konsolidierung. Die Wasserfreigabe aus unteren Schlammschichten wird herabgesetzt oder verhindert. Langsam umlaufende Rührwerke, wie das Krählwerk, ermöglichen, dass auch die weiterhin im Schlamm befindliche Flüssigkeit abgegeben werden kann. Die Verwendung der beschriebenen horizontal oder vertikal durchströmten Rund- oder Längsbecken benötigt den größten Platzbedarf. Die geneigt und parallel angeordneten Sedimentationsplatten des Schräglamellenklärers bewirken eine enorme Platzersparnis. Die Suspension strömt zwischen den Lamellen entlang und der Feststoff lagert sich auf den Lamellen ab und rutscht durch sein Eigengewicht in den Schlammesammeltrichter im unteren Teil des Separators. Der Neigungswinkel ist größer gewählt als der Rutschwinkel des Feststoffes, um ein Anhaften zu vermeiden [20]. Diese Art der Feststoffanreicherung eignet sich nur für Schlämme, die nicht zu Verklebungen an der Lamellenoberfläche neigen. Es wird unterschieden zwischen Gleichstromlamellenabscheidern, bei denen das Aufgabegut im oberen Bereich, und Gegenstromlamellenabscheider, bei dem der Zufuhrstrom im unteren Teil zugeführt wird, was ein entgegengesetztes Strömen von Feststoff und Klarwasserphase bewirkt, unterschieden. Die Strömungsführung während des Abtrennprozesses darf zwischen

Zulauf, Klarlauf und Unterlauf (Feststoffabtrennung) nicht vermischt werden. Bei beiden beschriebenen Verfahren handelt es sich um statische Eindickverfahren.

Eine ebenso Platz sparende Möglichkeit zur Feststoffaufkonzentrierung bieten Seihsysteme wie Bandeindicker (Seihtische) und Filtersiebtrommeln (Seihtrommel). Erstgenannte leiten den geflockten Schlamm über ein oder mehrere übereinander angeordnete Endlossiebbänder. Störkörper bewirken ein schonendes Umlagern der Schlammschicht, um so neue Drainagewege zu schaffen. Das Klarwasser läuft durch das Siebband und wird über eine Sammeleinrichtung abgeleitet und kann gleichzeitig zur Reinigung des Siebbandes verwendet werden. Die Umlaufgeschwindigkeit des Bandes kann in den meisten Fällen über Frequenzumwandler reguliert werden. Bei Filtersiebtrommeln handelt es sich um leicht angestellte, rotierende zweiwandige Zylinder. Der innere besteht aus einem durchlässigen Material und im äußeren wird das ablaufende Filtrat aufgefangen und abgeleitet. Durch die Drehbewegung und zusätzlich installierte Schikanen wird der Schlamm hin und her bewegt, wodurch die Entwässerung begünstigt wird. Bei Flockungsmitteldosierungen zwischen 2 und 10 kgFHM/t TS können Feststoffgehalte bis 15 % erreicht werden [17]. Diese Zahlenwerte werden durch eine in einem sächsischen Wasserwerk durchgeführte Schlammeindickung mittels Bandeindickers belegt. Bei einem Flockungsmittelverbrauch von 6,8 kgFHM/t TS wird dort ein Trockenrückstand von 5,3 - 7 % erreicht.

Da für die Versuchsreihen keine dieser Entwässerungsapparaturen zur Verfügung standen, kann die Schlammeindickung nicht extra ausgewertet werden. In der zum Abschluss der Arbeit zu führenden Kostenschätzung (Abschnitt 6) für den Prozess der Schlammkonditionierung über die Eindickung, Entwässerung bis hin zur Pelletierung wird nochmals Bezug auf die erwähnten Apparaturen genommen.

### **2.1.1.3 Mechanische Entwässerung**

Der Erfolg der Entwässerung ist zum einen von der Stärke der an den Partikeln anhaftenden Flüssigkeit und zum anderen von den Kräften, welche die Abtrennung bewirken, abhängig.

Es existieren folgende Arten der Flüssigkeitsbindung an Partikeln:

- a innere Feuchtigkeit
- b Adsorptionswasser
- c Adhäsions- bzw. Haftwasser
- d Zwickelkapillarwasser
- e Zwischenraumkapillarwasser
- f Grobkapillarwasser

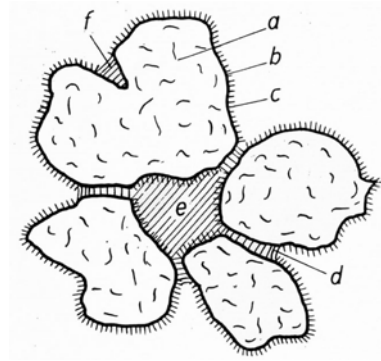


Bild 2-3: Wasserbindungsarten körnigen Gutes [28]

Die innere Feuchtigkeit (a) ist ein Maß für die innere Porosität einer Körnung und wird auch als Innenkapillarwasser bezeichnet. Dieser Wasseranteil ist nicht durch mechanische Verfahren abtrennbar. Adsorptionswasser (b) und Adhäsions- bzw. Haftwasser (c) bezeichnet den auf dem Partikel unmittelbar anhaftenden Flüssigkeitsfilm. Aufgrund der geringen Dicke, 0,1 bis 1  $\mu\text{m}$ , spielt das Adsorptionswasser eine untergeordnete Rolle. Die Adhäsionswasserschicht kann durch mechanische Kräfte teilweise entfernt werden. Zwickelkapillarwasser (d) bezeichnet das Wasser an den Kontaktstellen zwischen den Partikeln und Zwischenraumkapillarwasser (e) stellt das gesamte Porenvolumen, eingeschlossen von mehreren Partikeln, dar. Kapillarwasser kann entgegen des Erdschwerefeldes fixiert werden. Grobkapillarwasser ist ebenfalls durch mechanische Kräfte abtrennbar.

Im Folgenden wird die maschinelle Entwässerung durch die Filtration näher erläutert. Treibende Kraft bei der Filtration ist immer eine Druckdifferenz. Es wird ferner unterschieden zwischen Druckfiltration und Vakuumfiltration. Bei der Druckfiltration wird durch die Suspensionszuführung ein Druck auf das Filtermedium ausgeübt. Hierbei können sehr hohe Drücke realisiert werden. Die Vakuumfiltration, das Aufbringen eines Unterdruckes auf der Filtratseite, ist durch den Dampfdruck der jeweiligen Flüssigkeit begrenzt. Der Vorteil der Vakuumfiltration liegt darin, dass eine kontinuierliche Betriebsweise möglich ist und der Prozess zum Abtragen des Filterkuchens nicht, wie bei der Druckfiltration, unterbrochen werden muss.

### Filtration

Filtrationsvorgänge können wiederum in Oberflächenfiltration, Tiefenfiltration und Querstromfiltration unterteilt werden. Bei der Oberflächenfiltration lagert sich der Feststoff

vollständig auf der Oberfläche des Filtermediums ab. Die Porengröße des Filtermediums ist kleiner als der Durchmesser der abzutrennenden Partikel. Da sich auf dem Filtermedium eine Feststoffschicht mit zunehmender Filtrationszeit aufbaut, wird sie als kuchenbildende Filtration bezeichnet. Im weiteren Verlauf soll das sich bildende Haufwerk als Filterkuchen oder nur Kuchen bezeichnet werden. Der Kuchen wirkt zusätzlich als filtrierende Schicht für den Prozess. Aufgrund der kapillaren Kräfte zwischen den Feststoffpartikeln ist eine Entfernung des Zwischenraumwassers allein durch die Schwerkraft nicht möglich. Die Größe der kapillaren Kräfte ist von den Partikelabmaßen abhängig.

Bei der Tiefenfiltration hingegen dringt der Feststoff in das Filtermedium ein, welches von größerer Mächtigkeit ist, und wird dort durch Ablagerung in den Porenräumen zurückgehalten. Durch die zunehmende Verblockung der Poren wird die Abscheidung feiner Partikel ermöglicht. Ist die maximale Aufnahmekraft des Filtermittels erschöpft, kann Feststoff in das Filtrat gelangen [20].

Strömt die Suspension parallel zur Filtermediumsoberfläche, wird der Prozess als Querstromfiltration bezeichnet. Durch die hohe Fließgeschwindigkeit wird die Bildung einer Deckschicht weitgehend verhindert. Dennoch kann das Retentat, der Feststoffstrom, nur so weit aufkonzentriert werden, dass er noch fließfähig bleibt. Dieses Verfahren ist demnach für Prozesse, bei denen der Feststoff in möglichst hoher Konzentration zurückgewonnen werden soll, nicht empfehlenswert. Er wird überwiegend für Suspensionen verwendet, deren Partikel so klein sind, dass sie einen undurchlässigen Filterkuchen bilden würden.

Abhängig von der Feststoffphase im Haufwerk, speziell der physikalischen Eigenschaften der Partikel, existieren inkompressible und kompressible Filterkuchen. Ihre Unterscheidung beruht in der Reaktion auf Druckerhöhung. Bei steigendem Druck kommt es bei kompressiblen Kuchen zu einer Verdichtung, welche sich in einer Porenverengung und teilweise Umlagerung der Partikel äußert. Das Resultat ist ein stark ansteigender Durchströmungswiderstand und somit eine Abnahme des Filtratdurchsatzes. Für inkompressible Haufwerke hingegen steigen bei Druckzunahme proportional die Filtratdurchsätze. Der Durchströmungswiderstand und die Porosität bleiben unverändert. In dem Fall wird von einer idealen Filtration gesprochen, die jedoch in der Realität selten auftritt [1]. Während der Filtration tritt ein Druckverlust der Flüssigkeit mit zunehmender Annäherung an das Filtermedium auf. Der Druckverlust wird auf das Feststoffgerüst übertragen, so dass sich eine schlecht durchlässige, stark komprimierte Grundsicht

unmittelbar auf dem Filtermittel bildet. Mit zunehmendem Abstand wird der Filterkuchen poröser und ähnelt mehr einer eingedickten Suspension [32].

#### Diskontinuierlicher Apparat - Filterpresse

Es werden senkrecht angebrachte Filterplatten, die mit Filtertüchern bespannt sind, zu einem Plattenpaket aneinandergereiht. Auf diese Art und Weise ist es möglich eine große Filterfläche auf kleinem Raum unterzubringen. Hydraulische Anpressdrücke von bis zu 400 bar verhindern ein auseinanderrutschen der einzelnen Platten. Zentriert oder außermittig erfolgt der Zustrom der Suspension, die sich in den parallel angeordneten Platten verteilt. Nach dem Befüllen der Kammern baut sich der für die Entwässerung aufzubringende Druck allein durch die zuströmende Suspension auf. Die Bildung einer ersten Deckschicht auf dem Filtermedium bewirkt einen raschen Anstieg des Durchströmungswiderstandes. Bei Pressapparaturen wird zwischen Kammerfilterpressen und Rahmenfilterpressen unterschieden. In Kammerfilterpressen werden die Platten mit dem aufliegenden Filtermedium unmittelbar aufeinander gepresst. Die Kammer ergibt sich aufgrund der Plattengeometrie. Die Rahmenfilterpressen weisen eine separate Kammer zwischen den beiden Filterplatten auf. Die Rahmenkonstruktion wird zwischen den beiden Filterplatten eingespannt. Zusätzlich können Membranen installiert sein, die nach Beendigung der Beschickungsphase mit einem Medium, Luft oder Wasser, beaufschlagt werden und den Filterkuchen auspressen. Der Nachpressvorgang bewirkt laut ALLES [1] eine Homogenisierung der Kuchenstruktur. Bildet sich während der Filtrationszeit eine sehr ungleichmäßige Flüssigkeitsverteilung im Kuchen mit stark verdichteter Grundschicht am Filtermedium und zunehmender Porosität hin zur Kuchenmitte, so kann auf diesem Wege die Restfeuchte des Kuchens zusätzlich verringert werden. Bei dem Öffnen des Plattenpaketes sollte sich der Filterkuchen leicht durch sein Eigengewicht lösen und in die dafür vorgesehene Transportvorrichtung fallen. Hierzu sind Filterkuchendicken von mindestens 30 mm ratsam [1]. Die Zustrompumpen erzeugen Drücke in einem Bereich zwischen 6 und 25 bar. Es existieren jedoch auch Hochdruckpressen mit bis zu 60 bar, wobei bei manchen Schlämmen eine Beschickung unter niedrigeren Druckverhältnissen höhere Entwässerungsgrade liefert. Die Nachpressdrücke mittels Membranen erreichen bis 16 bar.



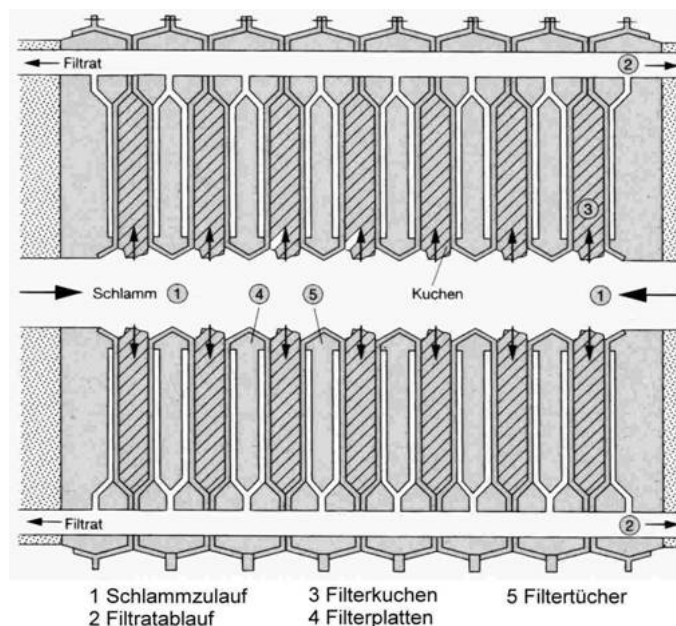


Bild 2-4: Plattenpaket einer Kammerfilterplatte [17]

### Kontinuierlicher Apparat - Bandfilterpresse / Siebbandpresse

In Siebbandpressen wird der Schlamm zwischen zwei Endlosfilterbänder, welche über zahlreiche Umlenkrollen laufen, gepresst und entwässert. In Bild 2-5 wird die Funktionsweise einer Bandfilterpresse dargestellt. Ihr vorgelagert ist in diesem Fall ein Taschenband (2), welches eine Vorentwässerung durch die Schwerkraft bewirkt. Ein herkömmlicher Bandeindicker an dieser Stelle wäre ebenso denkbar. Eine weitere Entwässerung durch das Erdschwerefeld wird in der Seihzone realisiert. Hierbei verteilt sich der Schlamm auch gleichmäßig auf dem Band. In der folgenden Keilzone (4) laufen die beiden Entwässerungsbänder langsam zusammen und es beginnt der Pressvorgang auf den Schlamm ( $p = 0,1 - 0,2$  bar). Die Länge dieses Bereiches bestimmt im Wesentlichen den Durchsatz der Anlage [12]. Das folgende Umlenken auf der Trommel (5) bewirkt eine weitergehende Entwässerung. Durch die gegeneinander gerichtete Bewegung der beiden Bänder wird der Schlamm auf Scherung beansprucht. Die ersten Umlenkungen in einer Bandfilterpresse werden als Niederdruckpresszonen bezeichnet und zum Ende der Bandführung wird der Druck nochmals erhöht. Dieser Bereich wird als Hochdruckzone bezeichnet. Übliche Betriebsdrücke liegen bei 30 bar. Unter den Bändern sind jeweils Auffangtrichter für das Filtratwasser angeordnet. Die Reinigung der Bänder erfolgt in den meisten Fällen mit Filtrat über Spritzeinrichtungen.

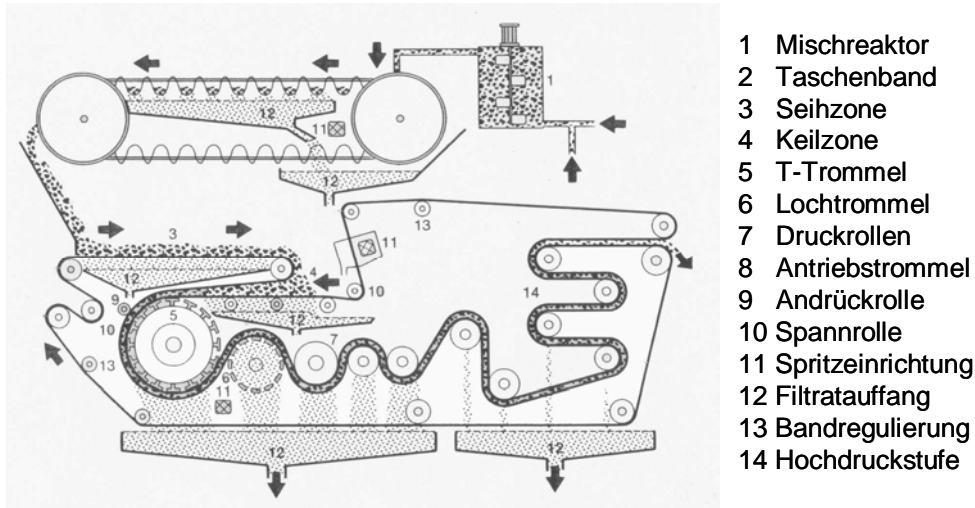


Bild 2-5: Verfahrensprinzip einer Bandfilterpresse [17]

Da die beiden Bänder ohne Verbund aufeinander liegen, kann die Abdichtung zu den Seiten nur über den Kuchen selbst erfolgen. Ausschlaggebend ist hierbei die Scherfestigkeit. Begünstigend könnte sich die Zugabe von Fasern erweisen [1].

### 2.1.2 Agglomeration

Die Agglomeration stellt die Umkehrreaktion der Zerkleinerung dar. Durch wirksam werdende Bindekräfte erfolgt eine Zusammenlagerung feiner Partikel. In vielen industriellen Prozessen fallen Produkte in zu feiner und streuender Korngrößenverteilung an, welche für die Weiterverarbeitung nachteilig sein kann. Das Überführen in gröbere Strukturen hat folgende Vorteile:

- Verbesserung des Dosier- und Fließverhaltens,
- Verringerung der Staubfähigkeit,
- enge Partikelgrößenverteilung und bewusst gesteuerte Partikelgrößen,
- Verbesserung der Transporteigenschaften usw.

Agglomerationsprozesse werden in drei Hauptgruppen unterteilt: Pressagglomeration, Aufbauagglomeration und Sintern. Die Pressagglomeration erfolgt in einem Formkanal unter der Einwirkung hoher Drücke. Durch den hohen Druck kommt es zur Wärmeentwicklung und teilweise partiellem Anschmelzen der Partikeloberfläche, so dass es zur Bildung von Festkörperbrücken zwischen den Teilchen kommt. Dieser Prozess wird als Sintern bezeichnet. Auch bei Pressagglomeraten kann es zu teilflächigen Sintervorgängen durch die Wärmeentwicklung bei starker Druckeinwirkung kommen. Bei der Aufbauagglomeration

wird das Aufgabegut, zum Beispiel durch Rührwerkzeuge, in Bewegung versetzt, so dass es zur Kollision zwischen den einzelnen Partikeln kommt.

Das Zusammenlagern beruht auf einer Vielzahl von Bindemechanismen. Die Bindung kann durch Flüssigkeiten mit niedriger oder hoher Viskosität, durch Festkörperbrücken (Sintern), durch Adhäsionskräfte unmittelbar zwischen den Teilchen oder formschlüssige Bindungen faseriger Ausgangsmaterialien entstehen. Für die Agglomeration von Eisenhydroxid-schlämmen (EHS) spielen im Folgenden die Bindungskräfte, hervorgerufen durch Flüssigkeiten niedriger Viskosität, eine Rolle und sollen vertiefend erklärt werden. Bei Partikelgrößen  $< 10 \mu\text{m}$  ist die Zugabe eines Bindemittels nicht notwendig, da die Partikel in trockener Form agglomerieren. Für andere Größen ist die Zugabe von Bindemitteln jedoch unerlässlich [23].

### 2.1.2.1 Aufbauagglomeration

Bei der Aufbauagglomeration werden Bindemittel niedriger bis hoher Viskosität verwendet. Dieser Prozess kann weiter in Roll- und Mischagglomeration unterteilt werden. Der Unterschied beider Verfahren besteht in dem Durchmischungsvorgang. Rollagglomeratoren wie Pelletiertrommeln und -teller kommen ohne Agitationsorgane aus. Sie bestehen aus einer geneigten rotierenden Trommel mit im Vergleich zum Durchmesser flacher Wandung. Durch Abrollen der grünen Keime oder schon gebildeter Agglomerate lagern sich immer neue Schichten feinen Materials an. Es erfolgt ein schalenförmiger, meist sphärischer Aufbau des entstehenden Produktes. Der Pelletiererfolg hängt von der optimalen Drehzahl, die im Bereich von 0,25 bis 0,5  $n_c$  ( $n_c$  kritische Drehzahl,  $n_c \approx 42,3/\sqrt{D}$  in  $\text{min}^{-1}$ ,  $D$  Trommeldurchmesser) ab. Ausgangspunkt für die Bildung von Pellets sind locker zusammengelagerte, das heißt sehr poröse Partikelansammlungen, auch als Keim bezeichnet. Für die Haftung der Partikel ist ein angemessener Flüssigkeitsvolumenanteil zur Bildung von Flüssigkeitsbrücken notwendig. Die Zugabe der flüssigen Phase erfolgt in den meisten Fällen fein verteilt über Düsen. Durch das stete Abrollen der grünen Keime auf trockenem Material lagern sich nach und nach Schichten an, so dass es zu einem schalenartigen Aufbau des Pellets kommt.

Mischagglomeratoren durchmischen das zu pelletierende Gut mittels Rührwerkzeugen (Bild 2-6). Das Wachstum der Agglomerate ist stark durch Koaleszenz - Zusammenlagerung, Verschmelzen von Agglomeraten - geprägt und die entstehenden Produktformen weichen stärker von der Kugelform ab als bei der Rollagglomeration. Die Produkteigenschaften

werden demnach über die Drehzahl des Agitators und die Verweilzeit im System beeinflusst. Für den Flüssigkeitseintrag werden gleiche Apparaturen wie bei der Rollagglomeration verwendet. Ob es zum Anhaften oder wieder zur Abstoßung zweier Partikel bzw. der Koaleszenz schon gebildeter Agglomerate kommt, hängt von der Dissipation der kinetischen Energie ab. Zunehmende Pelletierzeit bewirkt nicht nur ein Wachstum der Agglomerate, sondern auch eine Verdichtung, durch die Flüssigkeit an die Oberfläche transportiert wird und somit weitere Anlagerungsprozesse begünstigt werden. Wird für die Agglomeration bereits feuchtes Gut verwendet, so darf ein bestimmter Feuchtegehalt nicht überschritten werden, das heißt es darf nicht mehr Flüssigkeit als zur Füllung der Porenräume zwischen den Partikeln benötigt wird enthalten sein (Sättigungsfüllung). Tritt dieser Fall auf, so bleibt eine nicht pelletierbare Suspension erhalten. Optimal ist der Flüssigkeitsfüllungsgrad  $S$  wenig unter dem Sättigungsfüllungsgrad. Die Größe der sich bildenden Agglomerate nimmt mit zunehmendem Feuchtegehalt der Aufgabemasse zu.

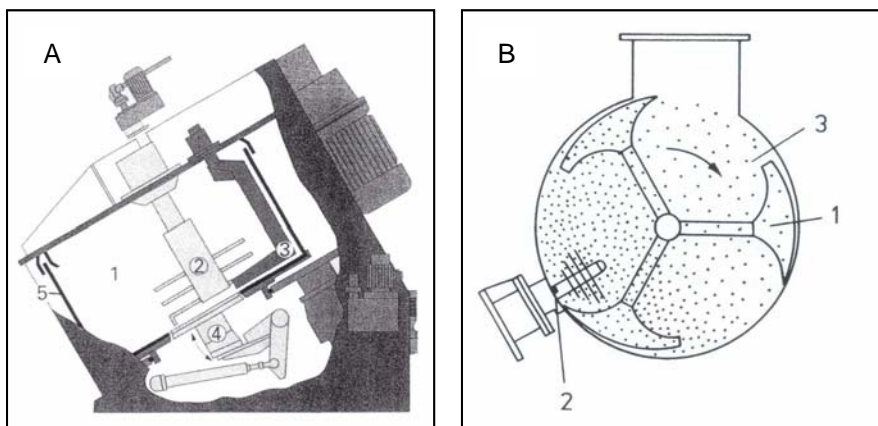


Bild 2-6: Mischagglomeratoren, A Mischer der Firma Eirich mit 1 Prozessraum, 2 exzentrisch angeordnetes Agitationsorgan, 3 Abstreifer, 4 Austragsöffnung, 5 rotierender Behälter; B Pflugscharmischer der Firma Gebrüder Lödige mit 1 pflugscharartige Agitationsorgane, 2 Messerkopf, 3 Wirbelbett [29]

### 2.1.2.2 Pelletierungszuschlagstoffe / Bindemittel

Unter Pelletierungszuschlagstoffen werden Materialien verstanden, welche die Bildung von Agglomeraten und damit das Zusammenlagern der einzelnen Partikel begünstigen. Sie erfüllen also die Bedingungen von Bindemitteln. Bei der Agglomeration von Rohstoffen und Veredlungsprodukten spielen Bindemittel eine wichtige Rolle.

Für den Agglomerationsprozess ist ein gewisser Feuchtegehalt des Aufgabegutes bzw. eine Zudosierung von flüssiger Phase notwendig, doch darf die Feuchtigkeit einen gewissen Grad nicht übersteigen, da es ansonsten zur Entstehung von großen fraktalen Agglomeraten kommt. Ein fraktales Agglomerat stellt die Zusammenlagerung von mehreren Einzelpartikeln dar. Im

ungünstigsten Fall kommt es hauptsächlich zu Ablagerungen an den Wandungen des Pelletierungsapparates. Des Weiteren fällt die Pelletierzeit sehr kurz aus. Die Kompaktierung des Materials bewirkt den Flüssigkeitsaustritt aus der Pelletoberfläche, wodurch die Partikelzusammenlagerung durch Koaleszenz begünstigt wird. Es bilden sich Zusammenballungen großen Volumens, in denen die Einzelstrukturen noch deutlich zu erkennen sind. Die Zeit zur Homogenisierung des Ausgangsmaterials ist demnach nicht gegeben.

Bei der Aufgabe von feuchtem Gut ist die Anwendung hygroskopischer Zuschlagstoffe denkbar. Sie binden einen großen Teil des im Aufgabegut vorhandenen Wassers.

Bei der Auswahl des Zuschlagstoffes sollten Aspekte wie die regionale und globale ganzjährige Verfügbarkeit des Produktes eine entscheidende Rolle spielen. Falls möglich, bietet sich die Verwendung von in Industrieprozessen anfallenden Abfällen an.

Die Verwendung von Naturfasern, wie zum Beispiel Hanf und / oder Flachs, bietet sich an. Untersuchungen am Lehrstuhl Aufbereitungstechnik der BTU Cottbus haben den Einsatz von diesen Fasern als geeignet herausgestellt und sollen deshalb Bestandteil der Fertigungstechnologie sein.

### **2.1.2.3 Beurteilung des agglomerierten Gutes**

Zur Beurteilung des entstandenen Gutes stehen zahlreiche Partikelprüfverfahren zur Verfügung, wobei die Auswahl der Untersuchung von den geforderten Produkteigenschaften abhängig ist. Die Untersuchung von Einzelpartikeln lohnt sich in der Regel erst bei Partikelabmaßen ab 5 mm [29]. Bei Partikelgrößen  $< 5$  mm wird das Partikelkollektiv untersucht. Für die Messung der Festigkeit der Agglomerate kommen

- Druckversuche,
- Biegeversuche,
- Falltests und
- Abriebtests zur Anwendung.

Bei Druckversuchen wird der Probekörper zwischen zwei Pressplatten mit einem definierten Druck beaufschlagt. In Abhängigkeit der Materialzusammensetzung werden unterschiedlich stark ausgeprägte plastische und / oder elastische Verformungen hervorgerufen. Übersteigt der aufgebrauchte Druck einen kritischen Punkt, so kommt es zum Bruch des Körpers. In

diesem Fall sind die Haftkräfte in dem Agglomerat kleiner als die beaufschlagte Kraft. Mit den heutigen Messapparaturen werden die Verformungen eines Körpers mit zunehmender Kraft genau aufgezeichnet. Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm ergibt sich für die Beanspruchung bis hin zum Bruch ein typischer Kurvenverlauf. Im Bereich 1 bis 2 (Bild 2-7) erfolgt die elastische Verformung eines Körpers nach dem Hookeschen Gesetz. Da Spannung und Dehnung sich verhältnismäßig verhalten, wird dieser Bereich auch als Proportionalbereich bezeichnet und verläuft linear. An ihn schließt sich die Phase der plastischen Verformung (ab 2) an, die dann in den Bruch (4) übergeht. Bei spröden Werkstoffen erfolgt der Bruch kurz nach dem Überschreiten der elastischen Verformung, er schließt sich unmittelbar an den linearen Bereich der Kurve an. Werkstoffe mit stark plastischem Verformungsverhalten weisen keinen markanten Spannungsabfall wie in Bild 2-7 auf.

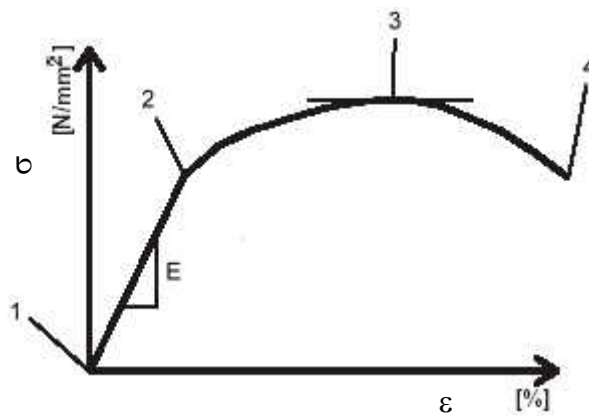


Bild 2-7: Typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm für die Druckbeanspruchung eines Körpers, der ab einer kritischen Grenze Bruchverhalten aufweist [18]

Entgegen des Beaufschlagens mit Druck werden viele Stoffe hinsichtlich ihres Verhaltens bei Belastung in Zugversuchen untersucht. Dafür ist eine bestimmte Form des Probekörpers notwendig, die es erlaubt, den Prüfling an beiden Enden fest einzuspannen. Sphäroide Erscheinungsformen sind demnach auszuschließen. Dieses Prüfverfahren bietet sich zum Beispiel für Faserstoffe an. Die graphische Auswertung erfolgt analog der Druckversuche im Spannungs-Dehnungs-Diagramm.

Im Falltest wird der Probekörper aus einer definierten Höhe fallen gelassen und die Deformation untersucht.

Abriebuntersuchungen werden in rotierenden Behältern durchgeführt. Reibungskräfte bewirken hier eine Veränderung der Partikelabmaße.

Außer der Beurteilung hinsichtlich der Krafteinwirkung können Partikelgrößenverteilung, Dichte und Porosität ermittelt werden.

Für die Analyse der Partikelgrößenverteilung kommen optische Verfahren, unterteilt in statische und dynamische Verfahren, und Siebanalysen in Frage. Optisch statische Verfahren stellen Mikroskopuntersuchungen einzelner Partikel dar und unter dynamischen Verfahren ist die Analyse eines Partikelkollektivs oder der gesamten Probe durch Videoaufnahmen zu verstehen. Die Projektionsfläche ist der Parameter den beide Verfahren liefern und aus denen weitere Parameter, wie Durchmesser, Umfang, verschiedenste Äquivalentdurchmesser und Formfaktoren berechnet werden. Formfaktoren geben die Ähnlichkeit der Produktform zu bestimmten Körpern, wie der Kugel, wieder. Ein bekannter Formfaktor nach WADELL wird als Sphärizität (SPHT,  $\psi$ ) bezeichnet und berechnet sich nach Formel

$$SPHT = \left( \frac{d_V}{d_S} \right)^2 \quad (2-1)$$

$d_V$  und  $d_S$  sind Äquivalentdurchmesser. Sie dienen der Beschreibung ungleichmäßig geformter Partikel in Bezug auf die Kugel. In Tabelle 2-1 sind einige gängige Äquivalentdurchmesser aufgelistet.

Tabelle 2-1: Übersicht der gängigsten Äquivalentdurchmesser

Äquivalentdurchmesser $d_{\lambda}$	Partikelmerkmal
$d_{PF} = \sqrt{\frac{4 \cdot A_{PF}}{\pi}}$	Durchmesser einer Kugel mit gleicher Projektionsfläche
$d_S = \sqrt{\frac{S}{\pi}}$	Durchmesser einer Kugel mit gleicher Querschnittsfläche
$d_V = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V}{\pi}}$	Durchmesser einer Kugel mit gleichem Volumen
$d$	Durchmesser entsprechend der Siebnennweite

Die benötigte Oberfläche ergibt sich aus dem CAUCHY-THEOREM, welches besagt: Der gemittelte Flächeninhalt der Parallelprojektion in der Ebene, d. h. der Projektionsfläche, konvexer Körper entspricht immer einem Viertel seiner Oberfläche.

In den meisten optischen Analyseprogrammen wird die Sphärizität mit folgender Gleichung berechnet.

$$SPHT = \frac{4 \cdot \pi \cdot A}{U^2} \quad (2-2)$$

Für Siebanalysen kommen in der Regel Siebtürme, in denen bis zu 10 Siebe mit von oben nach unten abnehmenden Siebnennweiten installiert sind, zum Einsatz. Schwingungen, einstellbar über die Amplitude, versetzen das zu klassierende Gut in Wurfbewegung, wodurch kleinere Partikel zu den Sieböffnungen transportiert werden und durch diese hindurch fallen können, bis die Siebnennweite  $d_{Sieb} < d_{Partikel}$  ist. Die Dauer des Siebvorganges spielt eine entscheidende Rolle. Je länger der Zyklus dauert, desto schärfer sind die Korngrößentrennungen, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit der Veränderung der Partikel aufgrund von Materialverlusten durch Reibung größer. Mit Hilfe der Massen der Siebrückstände lassen sich die Verteilungen berechnen und graphisch darstellen.

## 2.2 Grundlagen der Behandlung schwefelsauren Oberflächenwassers

In der Einleitung wurde bereits ein erster Bezug auf das biochemische Behandlungsverfahren genommen. Ziel dieses Prozesses ist es, die Wasserbeschaffenheit hinsichtlich der Sulfatkonzentration und des pH-Wertes zu beeinflussen. Im Zuge der Überleitung von Tagebauseewasser in die natürliche Vorflut sind zwischen den Ländern Brandenburg und Sachsen folgende Ausleitbedingungen abgestimmt worden: Die Begrenzung für Sulfat liegt im Bereich von  $\leq 250\text{--}500$  mg/l und für Eisen bei  $< 3,0$  mg/l (Eisen gesamt). Der pH-Wert soll im Bereich des Hydrogencarbonat-Puffers zwischen 6 – 9 liegen (Stand 11/2002) [21].

Die Sulfatkonzentrationen bis zu 2000 mg/l in den Tagebauseen übersteigen die Zielwerte um ein Vielfaches.

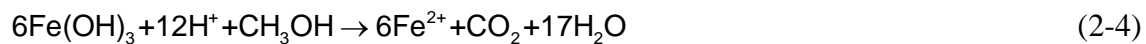
Die Reduzierung des Sulfates während der Behandlung wird durch Mikroorganismen induziert. Sulfatreduzierende Bakterien (SRB), obligat anaerobe Organismen, nutzen Sulfat als Elektronenakzeptor. Dabei entsteht Schwefelwasserstoff. Gleichzeitig werden auch Protonen verbraucht, so dass die Reaktion eine pH-Anhebung induziert. Eine Folgereaktion bewirkt unter der Anwesenheit von reduziertem Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) die Eisensulfidfällung, welche die Rückreaktion der Pyritverwitterung darstellt. Voraussetzung ist hierbei die ausreichende Menge an verfügbarem Eisen. Da der Eisengehalt des Seewassers für die Fällung der Sulfide unzureichend ist - im Mittel weisen Tagebauseen der Lausitz Eisenkonzentration zwischen 10 und 150 mg/l Gesamteisen auf - muss dem Prozess Eisen zudosiert werden. Für allein durch aufgehendes Grundwasser gespeiste Tagebauseen kann die vorhandene Eisenkonzentration



auf 1/6 der Sulfatkonzentration geschätzt werden. Alle in diesem Prozess ablaufenden Reaktionen sind auf anaerobe Verhältnisse angewiesen, was im Gegensatz zum aeroben Milieu des Seewassers steht. Zur Sauerstoff-Zehrung ist die Zugabe von gelöstem Kohlenstoff notwendig.



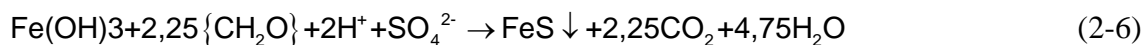
Die Eisenreduktion ist ebenfalls an anaerobe Bedingungen geknüpft. Die Reaktion verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



Mit der Gleichung



für die Sulfatreduktion ergibt sich die Bruttogleichung wie folgt:



Die Schritte Eisenlösung und Sulfatreduktion bewirken einen Protonenverbrauch, der sich im Anstieg des pH-Wertes bemerkbar macht. Eine signifikante Veränderung des Neutralisationspotentials (NP) wird jedoch erst durch die Sulfatreduktion mit Eisensulfidfällung erzielt.

Wenn die Sulfatabreinigung bis auf geringe Restkonzentrationen angestrebt wird, ist die Bereitstellung zusätzlicher Eisenquellen erforderlich, z.B. als Eisenhydroxid. Im stark reduzierenden Milieu der Prozesswässer erfolgt die Reduktion zu Fe(II), wobei die Sulfidbindung als spontane Oberflächenreaktion im Sinne einer Festphasenumwandlung ablaufen oder im Prozesswasser reduktiv gelöstes Fe(II) zu Eisensulfid gemäß Gleichung (2-7) reagieren kann.



## 3 Material und Methoden

### 3.1 Herstellung von Pellets

#### 3.1.1 Herkunft der Eisenschlämme

Für die durchgeführten Versuche war eine hohe Konzentration an Eisen im Aufgabegut wünschenswert. Als Lieferanten für Schlämme mit dieser Anforderung kommen Filterspülschlämme der örtlichen Wasserwerke, Eisenhydroxidschlämme (EHS) der Grubenwasserreinigungsanlagen (GWRA) und Sedimentablagerungen, zum Großteil bestehend aus Eisenverbindungen, in den bereits gefluteten Hohlformen des stillgelegten Braunkohletagebaus in Frage. Die Verwendung von Wasserwerksschlämmen ist jedoch aufgrund der sehr begrenzt anfallenden Mengen für den geplanten Einsatzzweck nicht attraktiv. EHS können direkt an den GWRA als Suspension geringer Feststoffkonzentration (0,01 bis 0,5 % TS) oder nach Einspülen in Tagebaurestseen als abgelagertes Sediment gewonnen werden. Durch die in Größenordnungen benötigten Schlammengen fiel die Entscheidung auf EHS aus Grubenwasserreinigungsanlagen. Durch den hohen Wassergehalt der Suspension ist eine aufwendigere Entwässerungsprozedur notwendig. An GWRA stehen in der Lausitz zum Beispiel folgende Anlagen zur Auswahl:

*Tabelle 3-1: Grubenwasserreinigungsanlagen*

Name der Anlage	Betreiber
GWRA Rainitz	LMBV
GWRA Pöbnitz	LMBV
GWRA Lichterfeld	LMBV
GWRA Schwarze Pumpe	Vattenfall
GWRA Jänschwalde	Vattenfall
GWRA Kringelsdorf	Vattenfall
GWRA Tzschelln	Vattenfall

Die einzelnen Behandlungsanlagen unterscheiden sich in ihrem Aufbau und den verwendeten Chemikalien. Zum Anheben des pH-Wertes und somit Ermöglichung der Eisenfällung wird Kalk (Weißkalkhydrat oder ungelöschter Branntkalk) in Pulverform oder als Kalkmilch dem Rohwasser zudosiert. Anhand des pH-Eh-Stabilitätsdiagrammes (Anlage 3) ist ersichtlich, dass bei pH-Werten ab neutralem Bereich und oxischen Verhältnissen Eisen als Eisenhydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) vorliegt. Des Weiteren kommen in einigen Anlagen

Flockungshilfsmittel zum Einsatz. Es handelt sich dabei ausschließlich um anionische Polyacrylamide, da das gereinigte Wasser zum Teil zu Trinkwasser aufbereitet wird. Aufgrund der Nähe zum Tagebaurestsee RL 111 und dem Vorliegen der ungeflockten Schlamm suspension ist in den Versuchen das Material der Lichterfelder Grubenwasserbehandlungsanlage verwendet worden. In anschließender Tabelle sind die Eisenkonzentrationen einiger GWRA aufgeführt.

*Tabelle 3-2: Eisenkonzentration einer Auswahl von Grubenwasserbehandlungsanlagen*

Name GWRA	$c_{\text{Eisen Zulauf}}$ mg/l	$c_{\text{Eisen Ablauf}}$ mg/l	$Q_{\text{Zulauf}}$ m <sup>3</sup> /s	$Q_{\text{EHS}}$ m <sup>3</sup> /s	Alkalie	FHM
Lichterfeld	15,8	2,48	ca. 0,6	ca. 0,03	Ca(OH) <sub>2</sub>	-
Rainitza	53	5,2	1,08	0,06	Ca(OH) <sub>2</sub>	A150
Pößnitz	33	1,4	0,6	0,1	CaO	A150

### *Grubenwasserreinigungsanlage Lichterfeld*

Die GWRA befindet sich südöstlich von Finsterwalde, südwestlich von Cottbus. Das der Anlage zuströmende Wasser entstammt den Überleitungen aus den Tagebaurestseen RL 29 und 28, welche mit Wasser aus der Schwarzen Elster gespeist werden und zu einem weiteren Teil aus Filterbrunnen des Tagebaus Klettwitz Nord. Es werden durchschnittlich 0,5 bis 1,5 m<sup>3</sup>/s (Stand 2003) [21] zugeleitet. Die Fällung des Eisens wird durch die Zugabe von pulverförmigen Weißkalkhydrat (Ca(OH)<sub>2</sub>) realisiert. Über ein Venturigerinne strömt das Wasser einem Verteilerstern zu, so dass die Zuleitung zum Absetzbecken von mehreren Stellen realisiert werden kann. Durch eine Räumbrücke wird der Schlamm vom Beckenboden abgesaugt und einem offenen Gerinne zugeführt, welches das Wasser-Schlamm-Gemisch einem Pumpensumpf zuführt. Von hier aus wird der Schlamm mit durchschnittlichen Mengen von 2200 m<sup>3</sup>/d (Stand 2003) über Rohrleitungen unterirdisch in den Tagebaurestsee RL 131 des Tagebaus Koyné verspült. Das gereinigte Wasser wird dem Bergheider See mit einem Volumenstrom von 1,2 m<sup>3</sup>/s zugeleitet. Außer den Flutungsmengen für den Restsee muss Wasser für den ökologischen Mindestabfluss folgender Fließgewässer bereitgestellt werden: Zürchler Graben, Schneidemühlgraben und Pößnitz.

Die Materialentnahme erfolgte aus dem schlammableitenden offenen Gerinne. Aufgrund des geringen Trockensubstanzgehaltes des Wasser-Schlamm-Gemisches wurde vor Ort eine Eindickung durch Sedimentation durchgeführt. Die Absetzgeschwindigkeit der Festphase war aufgrund auftretender Schwarmsedimentation sehr gering. Dieses Verhalten macht die

Anwendung von Flockungshilfsmitteln unabdingbar. Der Feststoffgehalt konnte auf diese Weise um den Faktor 10 erhöht werden.

#### *Grubenwasserreinigungsanlage Jänschwalde*

Auf dem Gelände des Braunkohlekraftwerkes Jänschwalde der Firma Vattenfall Europe AG nordöstlich von Cottbus wird eine 1999 neu errichtete Grubenwasserreinigungsanlage betrieben. Das Wasser stammt einerseits aus der Grundwasserhebung der anliegenden Braunkohletagebaue und zum anderen aus der kraftwerkseigenen Grundwasserhaltung sowie Filterrückspülwasser. Das aufbereitete Wasser wird zur Hälfte in den Wasserkreislauf des Kraftwerkes gespeist und der restliche Anteil steht für den Wasserhaushalt, d.h. die Vorflut zur Verfügung [2]. Ein mehrstraßiger Aufbau der Anlage ermöglicht in nacheinander folgenden Stufen die Enteisung und die Brauchwasseraufbereitung. Für die Brauchwasseraufbereitung ist eine Entcarbonisierung installiert. Für die Entfernung des Eisens wird dem zuströmenden Wasser CaO und Flockungshilfsmittel zudosiert. Zusätzlich sind Belüftungseinheiten für die Oxidation des zweiwertigen Eisens vorhanden. Der abgetrennte Schlamm wird in einem Speicherbecken auf dem Kraftwerksgelände gespeichert.

#### *Grubenwasserreinigungsanlage Schwarze Pumpe*

Durch den Betreiber wurden keine näheren Angaben zur Beschreibung der Anlage zur Verfügung gestellt.

Die ermittelte chemische Zusammensetzung der verwendeten Schlämme ist in Anlage 2 dargestellt.

### **3.1.2 Konditionierung und verwendete Flockungshilfsmittel**

Die in Tabelle 3-3 aufgelisteten Polyacrylamide wurden bei Flockungsversuchen mit EHS aus den o. g. GWRA getestet. Anionische FHM weisen in der Regel höhere Molekularitäten als kationische Mittel auf.

*Tabelle 3-3: Verwendete Flockungschemikalien mit ihren Produkteigenschaften*

Flockungsmittelname	Hersteller	Ladung	Molekularität	Ladungsdichte
A110	Cytec	anionisch	hoch	mittel
C491	Cytec	kationisch	hoch	schwach
Koaret PA 3230	BK Giulini	anionisch	hoch	hoch
Praestol 2515	Degussa	anionisch	hoch	schwach
Praestol 2530	Degussa	anionisch	hoch	mittel

Praestol 2415	Degussa	anionisch	niedrig	schwach
Praestol 2440	Degussa	anionisch	niedrig	mittel
Praestol 611BC	Degussa	kationisch	mittel	schwach

Als Versuchsapparaturen für die Flockung dienten Reihenrührgeräte mit Blatt- oder Flügelrührer sowie Magnetrührer und Bechergläser verschiedener Größe für die Schlammvorlage.

### 3.1.3 Entwässerungsapparaturen

Einen ersten Anhaltspunkt für das Wasserabgabevermögen des geflockten Schlammes gaben Schwerkraftentwässerungsversuche mit Analysesieben der Siebnennweite von 355  $\mu\text{m}$  auf die der Schlamm geschüttet wurde. Des Weiteren erfolgte der Einsatz einer Filterdrucknutsche, ein senkrechter abgeschlossener Zylinder, mit einem maximalen Füllvolumen von 220 ml und einer maximalen Druckluftbeaufschlagung von 4 bar. Als Filtermedium dienten zusätzlich zu feinem Drahtgewebe Filterpapier des Rückhaltebereiches 12 bis 25  $\mu\text{m}$ .

Als auf eventuell großtechnische Entwässerungsapparate übertragbare Apparatur wurde eine mobile Rahmenfilterpresse der Firma PUTSCH (Bild 3-1) verwendet. Dabei besteht die Möglichkeit des Einbaus von Kammern verschiedener Stärke sowie der Verwendung von Membranplatten für das Nachpressen des Filterkuchens. Der maximale Beschickungsdruck wird von Seiten des Herstellers mit 8 bar und der Nachpressdruck mit 6 bar angegeben. Die Filterfläche pro Kammer beträgt 0,07  $\text{m}^2$ .

Das Kammervolumen beträgt in Abhängigkeit der Kammerstärke (10 und 20 mm) 0,35 respektive 0,7 l, bezogen allein auf die Geometrie der Rahmenplatte. Bedingt durch die Form der Filterplatten, die eine konvexe Oberfläche aufweisen, ist das Kammervolumen jedoch größer. Um den Filtrattransport der Membranplatte zwischen Gummimembran und Filtermedium zu gewährleisten, wird eine Stüttschicht aus grobem, stark durchlässigem Material verwendet. Die auf Seitenholmen geführten Plattenpakete werden zwischen einer Kopf- und Endplatte durch eine hydraulische Presse mit 400 bar zusammengepresst. Der Zustromkanal zum Befüllen der Kammern ist außermittig angeordnet und fördert die zu entwässernde Suspension mittels einer durch Druckluft beaufschlagten Membranpumpe (max. 8,5 bar). Zum Abführen des Filtrates dient eine Rinne, in die das Filtrat jeder Filterplatte strömt. Nach dem Öffnen der Presse muss der Kuchen per Hand entfernt werden.

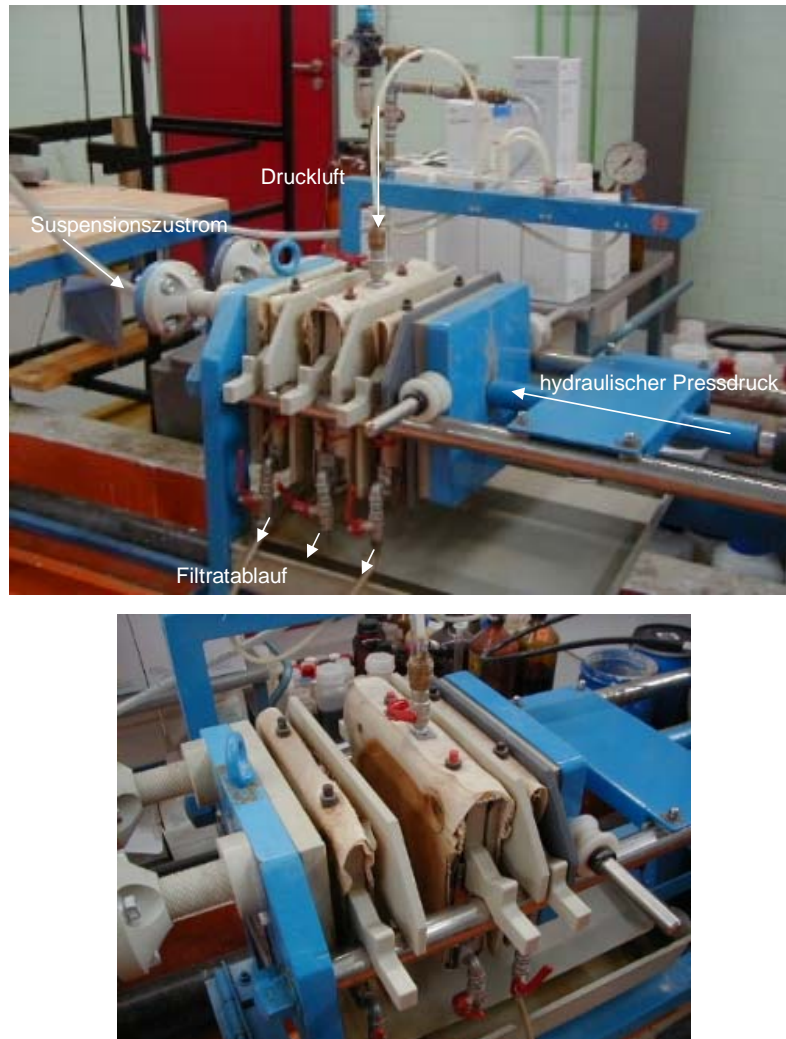


Bild 3-1: Rahmenfilterpresse der Firma PUTSCH

### 3.1.4 Agglomeration

Als mögliche Agglomerationsverfahren werden im Abschnitt 2.1.2 der Roll- und Mischagglomerator aufgeführt. Die Verwendung von erstgenannten erscheint jedoch eher ungeeignet aufgrund der Konsistenz des Aufgabegutes. Der Energieeintrag und die Durchmischung sind in einem Mischagglomerator höher und bewirken somit eine bessere Vermischung von Schlamm und Faser.

Von den zwei zur Auswahl stehenden Mischagglomeratoren, der Firma LÖDIGE und EIRICH, fiel die Entscheidung auf den Pflugscharmischer M5 / MZ der Fa. GEBRÜDER LÖDIGE mit einem Arbeitsvolumen von 4 l. Der Pflugscharmischer ist gekennzeichnet durch einen abgeschlossenen, horizontal angeordneten Zylinder als Reaktionsraum, in dem Pflugscharen auf einer horizontalen Welle und ein Messerkopf an der Wandung des Zylinders die Durchmischung des Gutes und gleichmäßige Verteilung im Reaktionsraum gewährleisten

(Bild 3-3). Die Aufgabe von Schlamm und Fasern erfolgt am Scheitelpunkt des Zylinders. Energieeintrag und somit Agglomeratbildungsgeschwindigkeit können über die Umdrehungsgeschwindigkeit der Pflugscharen anhand eines Drehzahlminderers gesteuert werden. Die exakte Drehzahl in Abhängigkeit der Einstellung für den Drehzahlminderer wurde mit einem Stroboskop ermittelt und ist in Bild 3-2 graphisch dargestellt. Die Drehzahl der Messertulpe ist mit  $3.000 \text{ U/min}^{-1}$  nicht variierbar.

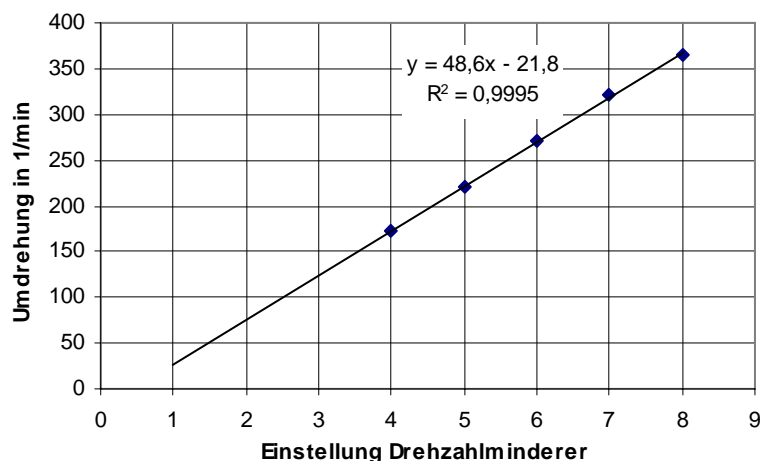


Bild 3-2: Zusammenhang zwischen der Einstellung des Drehzahlminderers mit der Umdrehung der Pflugscharen

Bei dem Pelletierprozess in diesem Labormischer handelt es sich um einen diskontinuierlichen Prozess. Zum Entleeren muss der Pelletiervorgang unterbrochen werden und durch eine Schwenkeinrichtung wird die Aufgabeöffnung um  $180^\circ$  gedreht, so dass die Entleerung des Gutes in ein Auffanggefäß erfolgen kann. Um gleiche Umgebungsbedingungen für die Versuche zu schaffen, muss der Mischer zu Beginn einer 60-minütigen Leerlaufphase unterzogen werden. Grund hierfür ist die Entstehung von Friktionswärme durch die rotierenden Agitationsorgane. In der Studienarbeit [30] wurde nachgewiesen, dass nach angegebener Laufzeit eine Temperaturerhöhung auf  $35^\circ\text{C}$  bei maximaler Drehzahl stattfindet. In niedrigen Drehzahlbereichen erreicht die Temperaturerhöhung demnach geringere Werte. Für die Pelletierungsversuche wurde eine konstante Temperatur, die nach 30 bis 40 min Leerlaufphase  $25^\circ\text{C}$  betrug, für alle Durchführungen beibehalten. Bei schwankenden Temperaturen würde sich die Viskosität des Bindemittels ändern, so dass die Ergebnisse nicht unmittelbar vergleichbar wären.



*Bild 3-3: Pflugscharen und Messertulpe des Mischagglomerators*



*Bild 3-4: Pflugscharmischer der Firma GEBRÜDER LÖDIGE*

#### **3.1.4.1 Hanf als Pelletierungszuschlagstoff**

Die Hanffasern (Bild 3-5) stammen aus dem faserverarbeitenden Gewerbe der Firma BADISCHE NATURFASERAUFBEREITUNG. Sie weisen eine mittlere Faserlänge von 2,0 mm auf und die einzelnen Fasern sind miteinander verfilzt. Analysen der hygroskopischen Eigenschaften haben folgendes Wasserbindevermögen für die Hanffasern ergeben: 1,0 g Hanf ist in der Lage 9,2 g Wasser zu binden. Dies entspricht dem Mittelwert von untersuchten Faserlängen von 2,0 bzw. 6,0 mm [34]. Für Hanf- und Flachsfasern wird von SCHENK [26] eine Reindichte von 1,43 bis 1,52 g/cm<sup>3</sup> angegeben.





Bild 3-5: 20 g Hanffasern links und Mikroskopaufnahme einer Hanfprobe rechts

### 3.1.4.2 Partikeluntersuchung

#### Korngrößenanalyse

Für die Beurteilung der Partikel bezüglich ihrer Korngrößenverteilung diente die Siebanalyse nach DIN 66 165 mit dem Siebturm AS control 200 der Firma RETSCH. Es besteht die Möglichkeit der Verwendung von 10 Sieben verschiedener Siebnennweiten. Die veränderlichen Parameter zur Siebung sind außer der Maschenweite der Analysesiebe die Siebzeit ( $t$ ) und die Amplitude ( $A$ ). Die Amplitude sollte so gewählt werden, dass die Probe gleichmäßig über das Sieb verteilt wird und jedes Partikel zu einer Maschenöffnung transportiert werden kann. Mit zunehmender Siebzeit wird die Trennschärfe zwischen den einzelnen Kornfraktionen erhöht, doch muss ebenso beachtet werden, dass bei zu hoher Beanspruchung der Agglomerate Abriebverluste entstehen und das Endergebnis verfälscht werden kann. In Tabelle 3-4 sind die verwendeten runden Prüfsiebe ( $D \times H$  200 x 50 mm) mit ihren Maschenweiten aufgelistet.

Die Darstellung des Sieberfolges erfolgt graphisch mit Hilfe der Verteilungssumme  $Q_3$  und Verteilungsdichte  $q_3$ . Die Verteilungssumme, auch Durchgangskennlinie bezeichnet, bezieht sich auf die in der Gesamtmasse enthaltenen Teilchen mit Korngrößen die kleiner oder gleich

der gewählten Partikelgröße sind. Es handelt sich demnach um eine relative Zahl, die dimensionslos ist.

*Tabelle 3-4: Prüfsiebe nach Maschenweite für Siebung bei  
t = 10 min und A = 1,5 mm*

Siebnummer	Maschenweite [mm]
1	16,0
2	12,5
3	10,0
4	8,0
5	6,3
6	5,0
7	3,15
8	2,0
9	1,25

Die Verteilungsdichte ist eine Häufigkeitsverteilung der Menge in Abhängigkeit der Korngröße. Mit  $\Delta Q = Q(x_2) - Q(x_1)$ , dem Mengenanteil in der Kornklasse  $x_1 \dots x_2$  berechnet sich die Verteilungsdichte wie folgt:

$$q(x_1, x_2) = \frac{\Delta Q(x_1, x_2)}{\Delta x} = \frac{m_i}{\Delta x} \quad (3-1)$$

Der Nenner stellt die Klassenbreite  $\Delta x = x_2 - x_1$  dar.

### Dichtebestimmung

Ein weiterer zu untersuchender Parameter ist die Dichte der Pellets. Hierzu dient die Präzisionswaage der Firma SARTORIUS mit dem Dichtebestimmungsset YDK 01. Für die Bestimmung wird eine Tauchflüssigkeit, in den meisten Fällen Ethanol, verwendet.

Es gilt das Archimedische Prinzip:

Ein in eine Flüssigkeit eingetauchter Körper erfährt eine nach oben gerichtete Auftriebskraft. Der Betrag dieser Kraft ist gleich dem Volumen der durch den Körper verdrängten Flüssigkeit.

In die Waage wird eine Rahmenkonstruktion eingebaut, an der ein Tauchsieb in der Flüssigkeit hängt. Über diese Konstruktion wird die Masse des auf dem Tauchsieb aufliegenden Probekörpers gemessen. Bei hochporösen Materialien ist darauf zu achten, dass sich keine Lufteinschlüsse im Partikel befinden, doch ist die Kontrolle dieser Bedingung

schwierig. Für die bessere Benetzbarkeit des Festkörpers wird aus diesem Grund Ethanol als Tauchflüssigkeit verwendet.

Mit der Gleichung

$$\rho_S = \frac{m_t \cdot \rho_{Fl}}{m_t - m_f} \quad (3-2)$$

erfolgt die Berechnung der Festkörperdichte. Die Formel ist auf ein bis zwei Nachkommastellen hinreichend genau [11]. Als Korrekturfaktor ist die Temperaturabhängigkeit der Tauchflüssigkeitsdichte zu berücksichtigen. Weiterhin ist darauf zu achten, dass der Probekörper äußerlich frei von Luftblasen ist.

#### Bestimmung des Formfaktors

Um die oberflächenbezogene Eisenlösegeschwindigkeit zu späterem Zeitpunkt berechnen zu können, werden Messungen bezüglich der Partikelform durchgeführt. Hierzu existieren zwei unterschiedliche Meßmethoden.

Das Bildauswertesystem Quantimet der Firma LEICA ermittelt anhand eines Mikroskopbildes die Projektionsfläche eines jeden Partikels über eine Graustufenregulierung. Über die Projektionsfläche und den Umfang des Partikels wird die Rundheit des Kornes berechnet. Sie ist für die Kugel gleich eins und nimmt mit zunehmender Ungleichförmigkeit zu.

Die Sphärizität, berechnet mit der Bildauswertung des Camsizers, verhält sich umgekehrt. Hier nimmt der Wert mit der Abweichung von der Kugelform ab, ist also stets kleiner eins. Die Umrechnung der Werte ineinander ist möglich. Für die Beurteilung der hergestellten Pellets wurde die Sphärizität verwendet. Die Partikel werden manuell in einen senkrechten, mit Wasser gefüllten Plexiglasbehälter mit quadratischer Grundfläche gegeben. Während der Sedimentationsphase erfolgte die Aufzeichnung mit einer Kamera. Auch hier liefern die Projektionsfläche und der berechnete Umfang den Wert der Sphärizität.

#### Partikelfestigkeit

Für die Stabilitätskontrolle wurden Druckbelastungsversuche an dem Partikeluntersuchungsgerät der Firma ZWICK ROELL durchgeführt. Der Festkörper wird zwischen zwei ebenen Platten eingespannt und ein automatischer Vortrieb fährt in der voreingestellten Geschwindigkeit nach unten. Die hierbei auf das Partikel wirkende Kraft wird aufgezeichnet

und in einem Diagramm über der Dehnung aufgetragen. Die Messung wird bei dem Überschreiten einer maximalen Kraft oder nach einer bestimmten Weglänge, die ebenfalls vorher definiert werden muss, abgebrochen.

## 3.2 Verwendung der Pellets

### 3.2.1 Versuchsanlage zur reduktiven Eisenlösung

Die Untersuchung der Eisenlösegeschwindigkeit wird mit Batchversuchen in einer REV-Fluidzirkulationsanlage ermittelt. Es besteht die Möglichkeit des Einbaus vier voneinander unabhängig betriebener Reaktoren. Die Versuchstemperatur wird mit 10 °C über den gesamten Versuchsabschnitt konstant gehalten. Da aufgrund des geringen Durchflusses weitestgehend Sammelproben von mehreren Tagen untersucht werden müssen, wurden die Ablaufbehälter 8 und 9 (Bild 3-6) ebenfalls im Klimaschrank platziert, damit eventuelle Umsatzreaktionen durch Mikroorganismen eingeschränkt oder verhindert werden. Weiterhin werden die Parameter pH, Redoxspannung und Leitfähigkeit (Bild 3-6) am Ablauf jeder Versuchszelle automatisch aufgezeichnet. Es kommen zwei Versuchszellen als jeweils eigenständige Systeme zum Einsatz. Der Unterschied zwischen ihnen besteht in der Partikelgröße der Eisen-Hanf-Pellet-Filterschüttung.

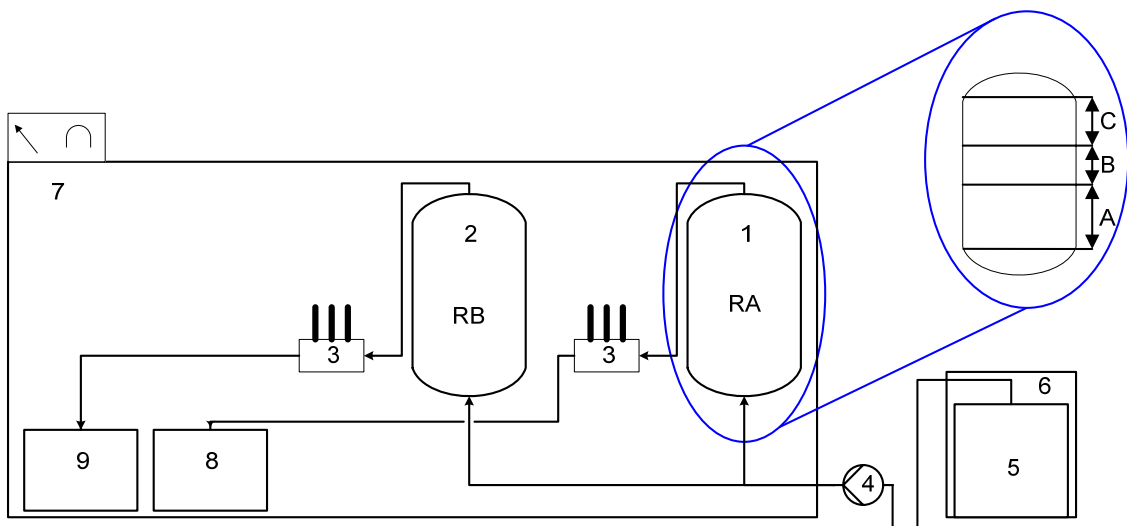


Bild 3-6: Schema der Versuchsanlage des Eisenlöseversuches mit 1, 2 den Versuchsreaktoren A und B, 3 Messblöcke für pH, Lf und Redox, 4 Schlauchpumpe, 5 Vorlagebehälter für Seewasser, 6 Kühlbehälter für die Temperierung der Vorlage, 7 klimatisierter Versuchsschrank, 8 Ablaufbehälter für Reaktor 1, 9 Ablauf für Reaktor 2, A und C Sandschüttung, B Pelletschüttung

Abmaße der Versuchsreaktoren und Kennwerte für die verwendeten Filterschüttungen sind in

Tabelle 3-5 aufgelistet. Die Mischungsverhältnisse von Eisenhydroxid zu Hanffasern sind bei beiden mit 20:1 identisch. Da die Menge an Pellets nicht ausreichend für die vollständige Füllung des Reaktorvolumens ist, wird der Rest mit Sand der Quarzwerke OTTENDORF OKRILLA der Körnung 0,71 bis 1,25 mm ergänzt (Bild 3-6 Bildausschnitt). Vor dem Einsatz als Filterschüttung wird er gewaschen, um Verschmutzungen zu entfernen. Die Pelletfilterschüttung (Bild 3-6 Bildausschnitt B) befindet sich zwischen der oberen (C) und unteren (A) Sandschüttung. Die Durchströmungsrichtung verläuft aufwärts gerichtet und um eine Vergleichmäßigung der Strömung am Einlauf zu erzielen, ist die Sandschicht im unteren Bereich mächtiger als über der Pelletschüttung.

*Tabelle 3-5: Angaben über die Reaktorgrößen und die Schichthöhen der Filterschüttung bezogen auf Bild 3-6*

Parameter	Dimension	Pelletgrößenklassen	
		3,15<d<5,0 mm	6,3<d<8,0 mm
Höhe Reaktorzelle	mm	115	115
Durchmesser Reaktorzelle	mm	81	81
Schütthöhe Pellets (B)	mm	21	22
Schütthöhe Sand (A)	mm	59	59
Schütthöhe Sand (C)	mm	35	34

### 3.2.2 Versuchsanlage zur Fällung überschüssiger Sulfide

Zur Erprobung von schüttfähigem Eisenhydroxid-Material diente eine Filtersäule mit einem Durchmesser von 105 mm und einer nutzbaren Betthöhe von ca. 300 mm. Diese wurde in die Ablaufleitung eines Festbettreaktors zur mikrobiellen Sulfatreduktion (Großsäule) integriert und mit Probenahmestellen vor und nach dem Filterbett versehen (Bild 3-7). Die Durchströmungsrichtung verläuft aufwärts gerichtet und um eine Vergleichmäßigung der Strömung am Einlauf zu erzielen, ist eine Sandschicht unterhalb der Pelletschüttung angeordnet.

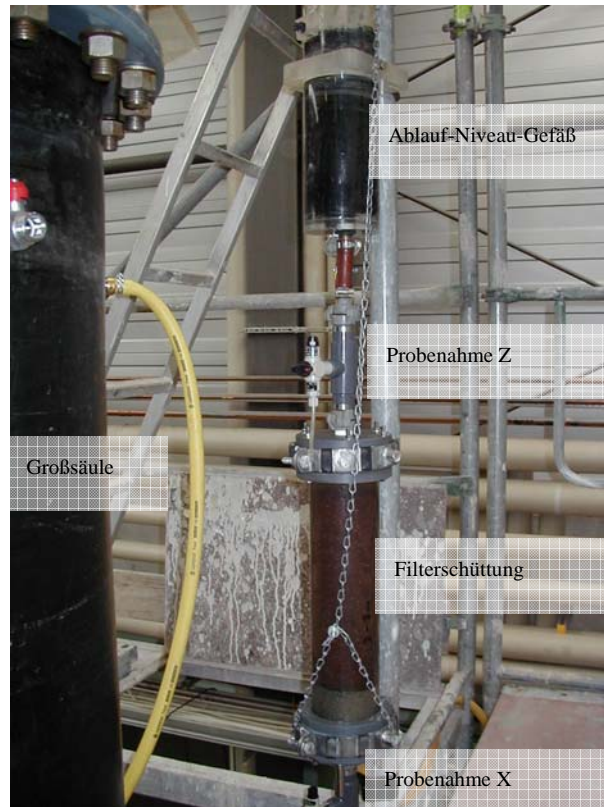


Bild 3-7: Versuchsaufbau zur Sulfidabreinigung

### 3.3 Bestimmung der analytischen Parameter

Für die Bestimmung der Parameter Leitfähigkeit (Lf), pH-Wert und Redoxpotential (Redox) wurden Handanalysengeräte mit Einstabmessketten verwendet. Die Messungen erfolgten gemäß DIN 38 404 Teil 5 (pH), DIN 38 404 Teil 6 (Redox) und DIN EN 27 888 (Lf).

Die Beurteilung der Inhaltsstoffe der Ausgangsschlämme und der Agglomerate erfolgte durch Röntgenfluoreszenzanalysen für folgende Elemente: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb und Hg. Diese Untersuchungen wurden ausschließlich für Feststoffe durchgeführt. Die Bewertung der Ablaufproben hinsichtlich der Konzentration von Mangan, Aluminium und Eisen erfolgte durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) nach DIN 38 406 Teil 22 (Fe, Mn) und DIN 38 406-25 (Al). Zusätzlich zu den Fe-Gesamt Konzentrationen wurden Messungen bezüglich Eisen(II)-Ionen in gelöster Form nach DIN 38 406 Teil 1 photometrisch durchgeführt.

Einschätzungen des Kohlenstoffverbrauchs wurden durch infrarot-spektrometrische Messverfahren nach DIN 38 409 Teil 51 realisiert.

### 3.4 Parameter ermittelt durch Berechnungen

Das Neutralisationspotential beschreibt den Säurestatus eines Wassers [27] anhand der Kationensäuren und der Säurekapazität, die Aussage über das Pufferungsvermögen gibt.

$$NP \approx K_{S_{4,3}} - 3 \cdot cAl^{3+} - 2 \cdot cFe^{2+} - 2 \cdot cMn^{2+} \quad (3-3)$$

Das NP wird in mmol/l angegeben. Je negativer der Wert für das Neutralisationspotential ist, desto mehr Säure beinhaltet das Wasser.

Die Berechnung der Eisenbildungsgeschwindigkeit kann einerseits volumenbezogen und andererseits mit Bezug auf die Partikeloberfläche erfolgen. Für beide Werte wird die Konzentrationsänderung  $\Delta c$  für Eisen in gelöster Form in einem Zeitabschnitt benötigt. Sie ergibt sich aus der Differenz der Konzentration am Anlagenzu-  $c_0$  und -ablauf  $c_1$ . Die volumenbezogene Stoffänderungsgeschwindigkeit ergibt sich aus dem Verhältnis von  $\Delta c$  zu der Verweilzeit  $VWZ$  des Mediums im Reaktor nach der Gleichung (3-4):

$$r_{Fe} = \frac{\Delta c \cdot Q}{V} = \frac{\Delta c}{VWZ} \quad (3-4)$$

Die Verweilzeit beschreibt den Durchsatz zum Anlagenvolumen  $V$ . Wird das Anlagenvolumen durch die Partikeloberfläche  $A_S$  ersetzt, so errechnet sich nach Gleichung (3-5) die oberflächenbezogene Eisenbildungsrate.

$$r_{Fe} = \frac{\Delta c \cdot Q}{A_S} = \frac{\Delta c \cdot Q}{a_S \cdot V_S} \quad (3-5)$$

Da es sich bei dem Schüttungsmaterial um unregelmäßig geformte Partikel handelt, muss die spezifische Oberfläche  $a_S$  über den äquivalenten Kugeldurchmesser, der sich aus der Sphärizität  $SPHT$  und dem wirksamen Korndurchmesser  $d_w$  ergibt (Gleichung (3-6)), berechnet werden. Der wirksame Korndurchmesser ergibt sich üblicherweise aus der Sieblinie  $(d_{90} + d_{10})/2$ . Aus der Korngrößenanalyse der Pellets ist jedoch für jede Schüttungen nur eine Korngrößenklasse der Siebanalyse entnommen worden. Als wirksamer Korndurchmesser wird der mittlere Partikeldurchmesser der Bildauswertung mit dem Camsizer verwendet.

$$a_S = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{SPHT \cdot d_w} \quad (3-6)$$

## **4 Versuchsdurchführung**

Die Versuchsdurchführung beinhaltet den verfahrenstechnischen Prozessablauf von der Schlammkonditionierung für die Eindickung, über die Entwässerung in einer Rahmenfilterpresse (RFP) bis hin zur Produktion der Pellets in einem Mischagglomerator. Vor dem Einsatz der Eisenschlamm-Hanfaser-Agglomerate als Filterschüttung sind diese auf ihre Produkteigenschaften hin zu untersuchen. An die technische Produktion der Pellets schließt sich die Untersuchung der Eisenbildungsgeschwindigkeit sowie der Sulfidfällung mittels Durchströmungsversuchen an.

### **4.1 Prozesse zur Pelletherstellung**

#### **4.1.1 Flockung und Voreindickung**

Erste Versuche zur Auswahl von Flockungshilfsmitteln wurden am Schlamm des Experimentalwasserwerkes durchgeführt. An diesem Material erfolgte auch die Untersuchung der Oberflächenladung der Partikel der Suspension mittels Zetaphoremeter. Schwankungen in der Oberflächenladung für Suspensionen ergeben sich durch pH-Wert-Verschiebungen, wodurch die Erfassung von dissoziierten Gruppen unterschiedlich ist. Der Eisenschlamm wurde mittels Natronlauge (NaOH) beziehungsweise Salzsäure (HCl) auf die pH-Werte von 12, respektive 2 gebracht. Dieses Vorgehen repräsentiert die Oberflächenladung in Abhängigkeit des pH-Milieus der Suspension.

Es erfolgten empirische Flockungsversuche. Die verwendeten Flockungskemikalien sind im Abschnitt 3.1.2 aufgelistet. In Abhängigkeit der Feststoffgehalte war eine Verdünnung der Ausgangsschlämme nötig. Die Suspensionen der Anlagen von Lichterfeld und Schwarze Pumpe (ohne FHM) fallen mit geringen Feststoffkonzentrationen  $< 0,1\%$  an, der durch Absetzen der Schlammflocken geringfügig (0,5 bis 2,0 % TS) gesteigert werden kann. Für die Flockung ist keine weitere Verdünnung erforderlich. Hingegen ist es nicht möglich, die Schlamm dispersion, stammend aus der Jänschwalder Aufbereitungsanlage, mit einem Trockenrückstand von 23,84 % unmittelbar zu flocken. Ausgehend von der Schlammzusammensetzung in den verschiedenen GWRA (Anlage 2) sind die Untersuchungen wie folgt durchgeführt worden. Die Flockulation erfolgte immer nach dem



gleichen Prinzip. 100 bis 300 ml Schlammsuspension wurden in einem Becherglas mit einem Flügelrührer oder einem Magnetrührer durchmischt (Bild 4-1). Es konnten maximal 6 Proben gleichzeitig untersucht werden. Dieser Versuchsaufbau entspricht der Jar-Test-Methode. Nach der Zugabe des Flockungsmittels schlossen sich eine maximal 30-sekündige Schnellrührphase (zwischen 200 und 400  $\text{min}^{-1}$ ) und anschließend eine Langsamrührphase (50 bis 100  $\text{min}^{-1}$ ) bis zu einer Minute an. Im ersten Teil wird die gleichmäßige Verteilung des Polymers in der Probe gewährleistet und im zweiten wird durch den geringen Energieeintrag die Bildung von Makroflocken ermöglicht. Eine optische Einschätzung des Flockungsprozesses, bei der die Merkmale zur Flockengröße, die Trübung des Überstandswassers und das sich durch Sedimentation bildende Schlammvolumen begutachtet werden, lieferten einen ersten Anhaltspunkt zur Auswahl der optimalen FHM-Konzentration. Ziel ist es, ein möglichst schnelles Absetzen, eine sichtbare Trenngrenze zwischen flüssiger Phase und Schlammphase und eine gute Flockenstruktur zu erzielen. Bild 4-1 verdeutlicht den Versuchsaufbau der Rührkolonne. Die Umdrehung der Rührer ist in allen Proben identisch. Hierdurch wird die Untersuchung bei gleichen Prozessbedingungen und unterschiedlichen Flockungsmittelkonzentrationen möglich.



Bild 4-1: Fotografische Darstellung des Flockungserfolges mit anionischem (obere Reihe) und kationischem FHM (untere Reihe) mit zunehmender FHM-Konzentration (v.l.n.r.: 0,6, 1,19, 2,98, 4,16 und 6,55 kg FHM / t TS)

Für die Flüssigkeitsabtrennung in Entwässerungsapparaten ist das Wasserabgabevermögen des lockeren Haufwerkes von entscheidender Bedeutung. Um eine Aussage diesbezüglicher Parameter treffen zu können, wurde der geflockte EHS auf ein Analysensieb als Filtermedium

der Maschenweite 355 µm gegeben. Diese Handhabung beschreibt in vereinfachter Art und Weise die Vorgänge bei der Schlammeindickung mit Siebbandeindickern. Die Entwässerungsdauer betrug drei Minuten und im Anschluss wurde der Trockenrückstand (TR) bei 105 °C im Trockenschrank bei Gewichtskonstanz ermittelt.

#### **4.1.2 Entwässerung**

Erste Experimente zur Druckentwässerung wurden in der Filterdrucknutsche durchgeführt. Druckluft, die von oben auf die Suspension drückt, bewirkt die Entwässerung der flüssigen Phase durch den sich bildenden Filterkuchen und das Filtermedium. Sinkt die Flüssigkeitsphase bis zur Kuchenoberfläche ab, so wirkt die Kapillarkraft in dem Feststoffgerüst der weiteren Entwässerung entgegen. Im Falle kompressibler Filterkuchen, die stark zur Bildung von Schrumpfrissen beim Eintritt von Gas in die Haufwerksporen neigen, ist die Entwässerung mit einem Gasdifferenzdruckverfahren ungeeignet [35]. Es muss demnach der Abbruch des Filtrationsverfahrens vor dem Erreichen der Gasphase auf der Kuchenoberfläche gewährleistet sein. Da es sich bei der Drucknutsche um einen abgeschlossenen Behälter handelt und optisch der Abbruchzeitpunkt nicht ermittelt werden konnte, wurde der Versuch nach dem ersten Luftdurchtritt durch den Kuchen beendet. Dieses Verfahren kam nur zur Anwendung bei der Entwässerung des Eisenschlammes des lehrstuhleigenen Experimentalwasserwerkes für den ersten Eignungstest der Pelletierung mit Hanffasern. Ein Liter Schlamm suspension wurde geflockt und der eingedickte Schlamm ohne das Überstandswasser wurde entwässert. Die Entwässerungszeiten zwischen 30 und 50 min, bei einem Druck mit 1,0 bar, bewirkten Filterkuchen mit dem maximalen Feststoffgehalt um 30 %.

Für die kleintechnischen Druckentwässerungsversuche kam die Rahmenfilterpresse (RFP) der Firma PUTSCH mit maximal zwei Kammern, der Kammerstärken 10 oder 20 mm, zur Anwendung. Dies entspricht einem Kammervolumen von 0,35 l respektive 0,7 l, bezogen auf die Geometrie der Rahmenplatte. Aufgrund der konvexen Form der Filterplatten ergibt sich jedoch ein größeres Kammervolumen. Bei Verwendung der Membranplatte zum Nachpressen des FK mit Druckluft, steigt das Kammervolumen nochmals an. Die Durchlässigkeit des Filtermediums wird mit ca. 120 l/dm<sup>3</sup> Luft nach DIN EN ISO 9237 angegeben.

Um vergleichend eine Aussage über das Entwässerungsverhalten des Originalschlammes - ungeflockt - zu geflocktem Schlamm zu erhalten, wurde dieser mit einem Feststoffgehalt von

≈ 1 % direkt entwässert. Als Vorlagebehälter diente ein 30 l Fass, in dem der EHS mittels Blattrührer durchmischt wurde. Eine Membranpumpe fördert die Suspension intervallartig zur Filterpresse. Der maximal zu beaufschlagende Druck der Pumpe wird herstellerseitig mit 8,5 bar angegeben. Mit zunehmender Beschickungsdauer steigt der Druck durch die Erhöhung des Filtrationswiderstandes auf diesen Wert an. Mengemäßig wurde das Filtrat über eine Waage der Firma SARTORIUS BP 12000-S, mit einer Anzeigegenauigkeit von 0,1g, erfasst.

Nachdem die Untersuchungen zur ungeflockten Suspension abgeschlossen waren, wurde ausschließlich mit geflocktem Schlamm der Flockungshilfsmittelkonzentrationen zwischen 5 und 7 kg FHM / t TS gearbeitet. Bei dem verwendeten FHM handelt es sich um das Produkt A110, ein anionisches Polyacrylamid der Firma CYTEC. Aufgrund der Forderung nach mächtigeren Kammerstärken ist anfangs mit der Stärke von 2 cm, die dann auf 1 cm herabgesetzt wurde, gearbeitet worden. Feststoffmessungen der Ausgangsdispersion mit einer TS-Waage lieferten eine Aussage über die benötigte FHM-Menge. Der Flockungsprozess erfolgte in dem Beschickungsgefäß mit einer zwei- bis dreiminütigen Einmischphase (Schnell- und Langsamrührphase). Im Anschluss sedimentierte der Schlamm für 10 min in dem Behälter, so dass die Entnahme des geklärten Überstandswassers manuell erfolgen konnte. Für die Beschickung der Rahmenfilterpresse wurden verschiedene Drücke aufgewandt. Der Druck wurde von 4 bar auf 8 bar gesteigert. Ein Versuch mit allmählicher Drucksteigerung während der Filtration sollte Aufschluss über eventuell abweichende Entwässerungsergebnisse liefern. Zum Abschluss der Filtration war das Nachpressen mittels druckluftbeaufschlagter Membran (maximal 8 bar) möglich. Anschließend wurde die RFP geöffnet, der Filterkuchen entfernt und von ihm der Feststoffgehalt bestimmt. Vor dem neuen Beschickungsvorgang wurden die Filtertücher mit Wasser gereinigt.

In Tabelle 4-1 sind die durchgeführten Versuche mit zugehörigen Prozessbedingungen aufgelistet. Schwankungen in den Schlammvolumina ergeben sich durch die manuelle Abtrennung des geklärten Überstandswassers. Die Filterfläche entspricht, wie im Abschnitt 3.1.3 erwähnt, pro Kammer 0,07 m<sup>2</sup>. Es kamen entweder eine oder zwei Kammern zum Einsatz. Ab Versuch Nummer 6 wurden ausschließlich Rahmenplatten der Stärke 10 mm verwendet. In den Versuchen 2, 3, 4, 7 und 9 erfolgte durch die Membranplatten die Nachpressung.

Tabelle 4-1: Übersicht über Entwässerungsversuche in der Rahmenfilterpresse

Nr.	TS <sub>Anfang</sub> %	SV <sub>Anfang</sub> l	SV <sub>Eindickung</sub> l	c <sub>FHM</sub> - kg/tTS	t <sub>Filtration</sub> min	p bar	A <sub>Filter</sub> m <sup>2</sup>	TS <sub>FK</sub> %
1	1,3	k.A.	k.A.	ohne	48	6	0,14	15
2	0,9	30,0	30,0	6,7	181	6	0,14	16
3	1,1	30,0	19,3	5,9	90	6	0,14	15
4	1,2	25,0	17,5	5,8	70	5	0,14	13
5	1,1	7,0	5,7	6,0	60	6	0,07	18
6	1,4	20,0	12,5	5,0	60	8	0,14	24
7	1,4	26,5	14,7	6,0	30	8	0,14	31
8	1,7	27,0	12,5	5,0	60	8	0,14	29
9	1,7	37,0	22,0	5,0	84	8	0,14	32
10	1,7	15,0	7,7	5,1	40	8	0,07	30

### 4.1.3 Pelletierung

Das Ziel des praktischen Versuchsabschnittes der Pelletierung ist es, für die Agglomeratbildung die notwendige Fasermenge zu ermitteln und ein Verhältnis bezüglich des Kuchenfeststoffes anzugeben. Die Vorgabe der möglichst geringen Menge an Hanf ist aus wirtschaftlichen Gründen zu beachten. Für die Verwendung als Filterschüttung sind die Parameter Korngrößenverteilung, Kornoberfläche, Porosität, Dichte und das Verhalten bei Druckbeanspruchung zu beurteilen.

Ein erster Test zur Funktionsfähigkeit der Pelletierung mit Hanffasern wurde mit Filterspülschlamm des Experimentalwasserwerkes durchgeführt. Dabei wurden 323 g mit der Drucknutsche entwässerter Schlamm mit einem Feststoffgehalt von rund 35 % in den Pelletiermischer vorgelegt. Die Zugabe der Fasern erfolgte so lange, bis die Bildung von Pellets beobachtet wurde. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Pflugscharen betrug  $365 \text{ min}^{-1}$  und damit den höchstmöglichen Wert. Nachdem sich das Verhältnis von Schlamm zu Faser von 9:1 als zu hoch herausstellte, wurde es bis auf 4,5:1 verringert. Die Dauer des Pelletiervorgangs wurde nicht berücksichtigt.

Die im Folgenden beschriebenen Experimente beziehen sich auf den EHS der GWRA Lichterfeld.

Die im Abschnitt 3.1.4 beschriebene Reaktortemperatur von 25 °C wurde für alle Versuche zur Vergleichbarkeit beibehalten. Die zu pelletierenden Schlammengen betragen anfangs 250 g und wurden dann auf 300 bzw. 400 g für die bessere Auslastung des Reaktionsraumes erhöht. Eine manuelle Zerkleinerung des in großen Bruchstücken anfallenden Filterkuchens erleichterte die Dosierung in den Mischer. Der Filterkuchen wurde stets als erstes in den Mischer gebracht. Aufgrund der unterschiedlichen Entwässerungsergebnisse auf der Filterpresse ergaben sich Unterschiede in den Feststoffgehalten des Aufgabegutes von bis zu 14 %. Die Umdrehungen der Pflugscharen wurden von anfangs 365 über 270 auf 172 min<sup>-1</sup> verringert. Tabelle 4-2 stellt eine Auswahl durchgeführter Experimente dar.

Tabelle 4-2: Übersicht durchgeführte Versuche mit Schlammaufgabemengen von 400 g

Bez.	TS <sub>S</sub> %	S:F x:1	t min	TS <sub>Pellet</sub> %	U min <sup>-1</sup>	d <sub>50</sub> mm
1	18	5	4	31	365	4,47
2	18	5	9	32	365	3,52
3	18	6	3	k.A.	365	5,21
4	18	5	5	k.A.	365	5,39
5	27	13	6	33	270	3,52
6	27	13	8	31	270	3,63
7	27	13	11	31	172	4,06
8	27	16	4	31	270	3,56
9	28	16	5	31	172	3,77
10	27	20	4	31	270	3,27
11	27	20	4	33	270	4,36
12	30	20	4	32	172	3,79

Nach dem Entleeren des Mixers wurde von den grünen Pellets der Feststoffgehalt bestimmt. Nach einer zirka einwöchigen Trocknungsphase bei Raumtemperatur wurde die Korngrößenverteilung der einzelnen Chargen ermittelt. Die verwendeten Analysensiebe mit ihren Siebnennweiten und die Siebparameter sind im Abschnitt 3.1.4.2 aufgelistet. Zur späteren Berechnung der Eisenlösungsrate mit Bezug auf die Partikeloberfläche sind Kornformuntersuchungen an zwei Partikelmessgeräten, dem Camsizer und dem Bildauswerteprogramm Quantimet 600, durchgeführt worden. Die Auswertung erfolgte für jeden einzelnen Probekörper.

Für die Dichtebestimmung wurden Einzelpartikel oder Partikelkollektive von Siebchargen mit niedrigen (10:1) und hohen (20:1) Schlamm zu Faser Verhältnissen ausgewählt.

Die Beurteilung des Verhaltens der Pellets bei Druckbelastung wurde aufgrund des zeitlichen Aufwandes auf eine Charge mit einem S/F-Verhältnis von 8:1 begrenzt. Wegen der Verwendung der Agglomerate als mit Flüssigkeit durchströmter Filterschüttung erfolgten Untersuchungen an trockenen wie feuchten Probekörpern.

Um einen optischen Eindruck der Verteilung der Fasern im Agglomerat zu erhalten wurden diese mit einem Schleifstein angeschliffen und anhand mikroskopischer Bilder ausgewertet.

## **4.2 Reduktive Eisenlösung**

Für die Ermittlung der Eisenlösegeschwindigkeiten wurden die beiden Pelletchargen der Korngrößenklassen  $3,15 < d < 5,0$  und  $6,3 < d < 8,0$  mm in zwei Versuchskolonnen als Filterschüttung, eingebettet zwischen eine obere und untere Sandschicht, eingebracht. Im Weiteren wird der Reaktor mit dem Material kleinerer Korngröße als A und der zweite als B bezeichnet. Im Anschluss daran erfolgte die Ermittlung des tatsächlichen Füllvolumens der Anlage. Der aus der Grubenwasserreinigungsanlage Lichterfeld zu Pellets verarbeitete Schlamm weist eine mit 2,4 mmol/g hohe Pufferkapazität auf. Grund dafür ist die Verwendung von Weißkalkhydrat zum Fällen des Eisens als Eisenhydroxid. Bei der Durchströmung der Filterschüttung wurde zu Beginn die pH-Anhebung allein durch die Lösung der alkalischen Bestandteile bewirkt. Aus diesem Grund sind 16 l Tagebauseewasser des RL 111 zum Abbau der Pufferkapazität durch die Versuchszelle geleitet worden. Mit dem Schüttgewicht von 59 g und den Säurekapazitäten der Pellets mit 2,4 mmol/g und des Restseewassers mit -8 mmol/l errechnet sich überschlägig das benötigte Wasservolumen. Kinetische Effekte sind dabei nicht berücksichtigt.

Nach dem Spülvorgang wurde der eigentliche Versuchsablauf zur Ermittlung der Eisenbildungsgeschwindigkeit gestartet. Für die Ausbildung anaerober Reaktionsbedingungen werden 200 µl Methanol, was einer Überschussdosierung entspricht, je Liter Vorlagenvolumen zudosiert. Für eine Kontrolle der zeitlichen Veränderung der Konzentration im Vorlagebehälter, zum Beispiel durch biologische Aktivität, sind Versuchsreihen durchgeführt worden. In zwei von drei Reaktionsflaschen wurde ein Liter Tagebauseewasser mit 200 µl Methanol versetzt und die dritte beinhaltete destilliertes Wasser mit Methanol. Die Lagerung der Flaschen wurde bei Temperaturen um 10 °C geschlossen und offen realisiert. Die Kohlenstoffkonzentrationen sind über 24 Tage verteilt untersucht worden.

Entscheidenden Einfluss auf das Eisenlösevermögen hat die Verweilzeit des Restseewassers im Reaktor. Bedingt durch die Schütthöhen von 21 respektive 22 mm für die Pelletschüttung sind sehr geringe Durchsätze notwendig, die nur über einen diskontinuierlichen Pumpvorgang realisierbar sind. Die Ermittlung der Raum-Zeit-Ausbeute erfolgte während des gesamten Versuchsablaufes bei zwei verschiedenen Volumenströmen. Zu Beginn betrug der stündliche Volumenstrom zirka 10 ml (II) und wurde dann auf 6,5 ml (III) verringert (Bild 4-2). Im Versuchsabschnitt Nummer I wird der Spülvorgang dargestellt. In diesem Abschnitt erfolgte eine teilweise kontinuierliche Anlagenbeschickung.

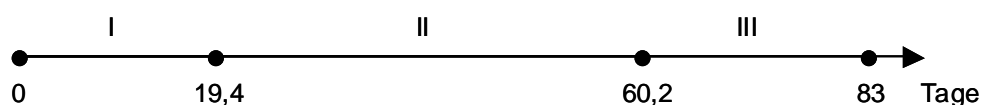


Bild 4-2: Zeitstrahl für den Verlauf des Durchströmungsversuches zur Eisenrücklösung

Die Probenahme erfolgt am Anlagenablauf. Um ähnliche Beschaffenheiten wie im Reaktor selbst beizubehalten, wurde das Ablaufwasser in geschlossenen Auffangvorrichtungen in Form von Urinbeuteln gesammelt. Hierdurch sollte die Ausbildung von aeroben Verhältnissen eingedämmt werden. Einmal wöchentlich erfolgte ein großer Analysensatz, der folgende Parameter beinhaltete:  $K_{S4,3}$ , Eisen-, Aluminium- und Mangankonzentration und Kohlenstoffmessung (TOC, TIC, DOC, DIC) des Ablaufes aus System A und B und des Zulaufstroms. Die photometrische Bestimmung des gelösten Eisens mit Phenantrolin wurde mehrmals pro Woche, jedoch meist nach einem kompletten Bettvolumenaustausch, ermittelt. Messungen bezüglich des pH-Wertes, des Redoxpotentials und der Leitfähigkeit wurden kontinuierlich über die fest installierten Messblöcke und durch Handmessungen bei den Probenahmen durchgeführt.

### 4.3 Fällung überschüssiger Sulfide

Für diese Versuche wurden gezielt Chargen unterschiedlicher Körnungen ausgesiebt. Die Charakterisierung des verwendeten Filtermaterials (Pellets) erfolgte aus der Korngrößenverteilung über den wirksamen Korndurchmesser nach Gleichung (4-1).

$$d_w = \frac{d_{90} + d_{10}}{2} \quad (4-1)$$

Weiterhin wurde der mittels RFA bestimmte Eisengehalt der Pellet-Packung zur Bilanzierung des Schwefelrückhalts herangezogen.

Zur Erfassung des Durchbruchs der Sulfid-Front wurden tägliche Messungen der Sulfid- und Eisenkonzentrationen in Zu- und Ablauf durchgeführt. Einmal wöchentlich erfolgte die Bestimmung der Hauptinhaltsstoffe in Zu- und Ablauf.

Die Durchströmung der Packung (Filtergeschwindigkeit) war durch die Beaufschlagung des Sulfatreduktionsreaktors bestimmt. Innerhalb der jeweiligen Versuchsreihen wurden diese konstant gehalten. In der Folge der Versuchsreihen war ein Anstieg der Filtergeschwindigkeiten zu verzeichnen.

Untersucht wurden drei Kornfraktionen der selbst gefertigten Eisenhydroxid-Pellets sowie ein handelsübliches Adsorber-Granulat (FerroSorp<sup>®</sup>Plus) des Anbieters HeGo-Biotec (Tabelle 4-3).

*Tabelle 4-3: Bezeichnungen der Versuche zur Sulfidabreinigung*

<b>Versuchs-Nummer</b>	<b>Material</b>	<b>Kornklasse</b>	<b>wirksamer Korndurchmesser</b>
Versuch 1	Pellets	0,17 – 5,0 mm	2,70 mm
Versuch 2	Pellets	5,0 – 12,5 mm	6,65 mm
Versuch 3	Pellets	2,0 – 6,3 mm	4,05 mm
Versuch 4	FerroSorp <sup>®</sup> Plus	2,0 – 4,0 mm	2,45 mm



## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Verfahren zur Pelletherstellung

#### 5.1.1 Flockung und Voreindickung

##### Messung des Zetapotentials

Bei dem EHS der GWRA ist von einem neutralen bis alkalischen pH-Arbeitsbereich durch die Fällung mit Kalk auszugehen. Für dieses Milieu sind Werte für das Zetapotential im negativen Bereich (-15 bis -20 mV) messbar. Die Proben 1 und 2 (Bild 5-1) wurden in einem pH-Bereich von 2 bis 12 untersucht. Hierzu erfolgte die Anhebung des pH-Wertes auf 12 respektive 2 vor Beginn der Messreihe. Durch Zudosieren von Säure bzw. Base wurde der pH-Wert in bestimmten Intervallen verändert. Problematisch erweist sich der Bereich kleiner pH 4, da dass Eisen in Lösung geht und für die Oberflächenladung als partikuläre Substanz nicht mehr zur Verfügung steht.

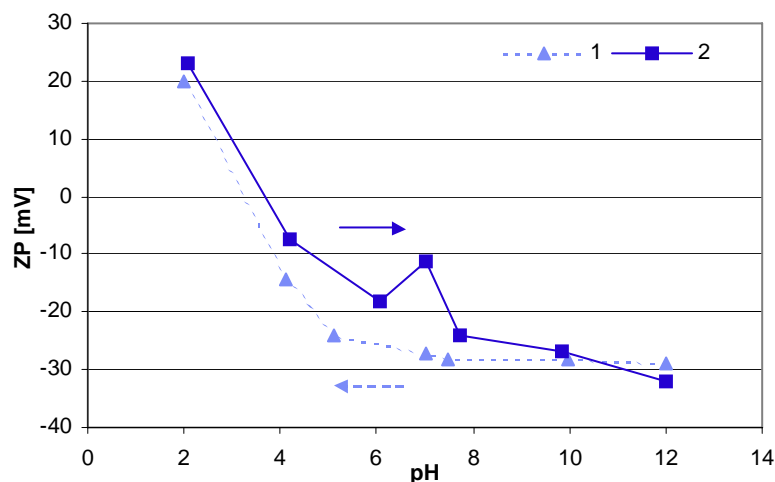


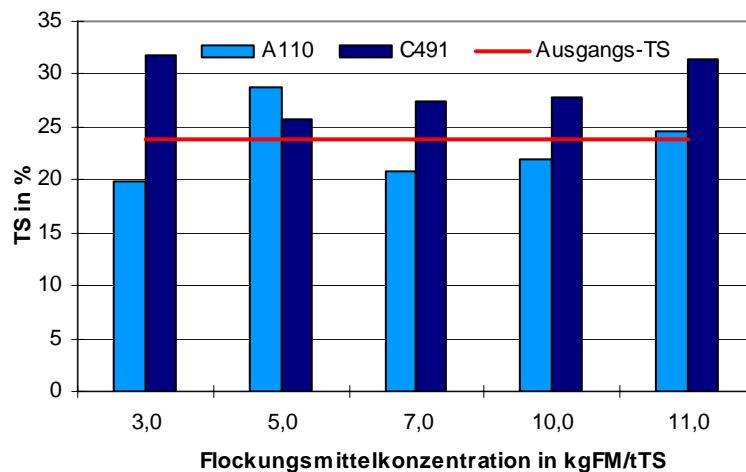
Bild 5-1: Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes, für 1 beginnend von pH 12 zu pH 2 und umgekehrt für 2

Diese potentiell negative Oberflächenladung weist auf die Anwendung positiv geladener Polymere hin. Die Versuche haben jedoch gezeigt, dass anionische FHM identische Flockungserfolge erzielen. Grund hierfür könnte das Zusammenspiel verschiedener Mechanismen für die Flockenbildung sein. Es spielen nicht wie angenommen nur ladungsneutralisierende Anlagerungsprozesse eine Rolle, sondern ebenfalls physikalische Prozesse aufgrund der langkettigen Flockungshilfsmittelmoleküle. Es ist demnach von einer

Brückenbindung zwischen den Polymeren und den Partikeln auszugehen. Die Aussagen, die mit elektrokinetischen Messungen erzielt werden, sind für die Auswahl eines geeigneten Flockungsmittels demnach nicht aussagekräftig und zu dem aufgrund der stark veränderlichen Spezies (Bild 5-1) sehr zeitaufwendig. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen für die EHS in dieser Richtung nicht weiter vertieft.

### Flockungsexperimente

Im Abschnitt 4.1.1 wurde darauf eingegangen, dass der EHS aus der GWRA Jänschwalde verdünnt werden muss. Bei der Vermischung des Originalschlammes mit dem FHM entsteht eine zähflüssige Masse, die sich mit den verwendeten Rührwerken nicht mischen lässt. Es ist in Frage zu stellen, ob unter diesen Bedingungen die gleichmäßige Verteilung des FHM möglich ist. Ursache für den abweichend hohen Trockensubstanzgehalt, vergleichend zu den anderen Anlagen, ist die Kreislaufführung des Schlammes durch eine zusätzlich installierte Entcarbonisierung des zu reinigenden Wassers.



*Bild 5-2: Entwässerung im Erdschwerefeld des EHS aus Jänschwalde mit anionischem und kationischem FHM*

Die Verdünnung des EHS ist nicht sinnvoll, da der Feststoffgehalt nach der Flockung im Vergleich zur Ausgangssuspension von zirka 24 % (als rote Line Bild 5-2 dargestellt) unwesentlich, beziehungsweise nicht gesteigert, sondern sogar vermindert wird. Entwässerungsversuche in der Filterdrucknutsche haben zudem gezeigt, dass die Druckentwässerung ohne Flockung zu zufrieden stellenden Ergebnissen führen kann. Mit einer Filtrationszeit größer einer Stunde und 4 bar Druckbeaufschlagung wurde ein Feststoffgehalt von > 40 % erzielt. Trotz dieses guten Ergebnisses, wurde die Nutzung des

Schlammes ausgeschlossen. Ursache hierfür ist der mit 6,24 Masseprozent geringe Eisengehalt (Anlage 2).

Für die beiden EHS der GWRA Lichterfeld und Schwarze Pumpe sind Flockungsprozesse zur Abtrennung von Flüssigkeit und damit zur Steigerung des Feststoffgehaltes sinnvoll. Die Angaben für Schwarze Pumpe beziehen sich ausschließlich auf den in der Behandlungsanlage ungeflokt anfallenden Schlamm. Anhand Bild 5-3 ist keine eindeutige Tendenz für die zu verwendende Flockungsmittelkonzentration ersichtlich. Zur genaueren Einschätzung sollten weitere Versuchsreihen durchgeführt werden. Für anionische FHM könnte die Eignung einer niedrigen Konzentration von 3,0 kg FHM / t TS angenommen werden, doch sollte auch dies für konkrete Entwässerungsversuche genauer untersucht werden. Das durch die Zugabe von Flockungshilfsmittel und der daraus bedingten Flockenbildung erhöhte Wasserabgabevermögen ist jedoch bei allen Konzentrationen feststellbar.

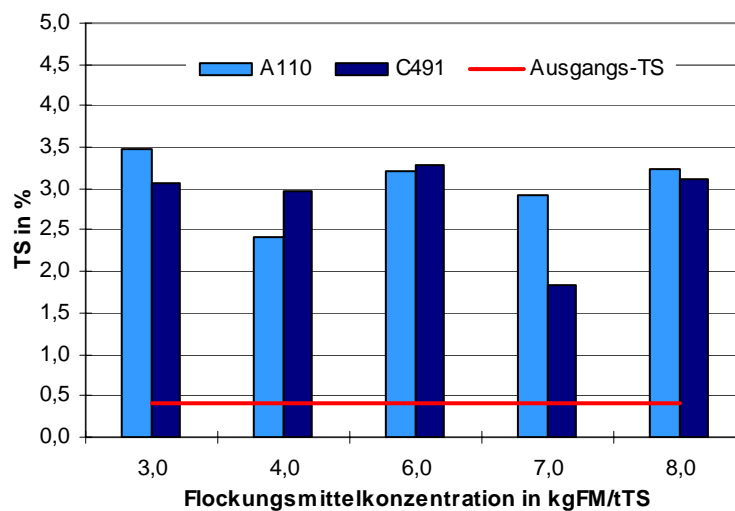


Bild 5-3: Entwässerung im Erdschwerefeld des EHS aus Schwarze Pumpe mit anionischem und kationischem FHM

Die erzielten Resultate für Schlamm aus Lichterfelde sind in Bild 5-4 dargestellt. Die rote Linie stellt auch hier den Feststoffgehalt der Suspension vor Zugabe des Flockungshilfsmittels dar. Es ist eine Steigerung um den Faktor 3 bis 4 bezüglich des Feststoffgehaltes zu verzeichnen. Tendenziell ist eine Zunahme des Feststoffgehaltes mit zunehmendem Polymerverbrauch zu erkennen. Das Maximum für kationenaktive FHM wird bei einem Flockungshilfsmittelgehalt von  $\approx 6$  kg FHM / t TS erreicht. Für FHM negativer Oberflächenladung scheint das Maximum der zur erzielenden Feststoffkonzentration mit  $\approx 8$  kg FHM / t TS noch nicht erreicht zu sein. Mit steigender Konzentration nimmt jedoch die

Trübung des Überstandswassers zu. Um ebenso eine zufrieden stellende Reinigung des Wassers zu erreichen, ist die Flockung bei höheren Konzentrationen nicht weiter untersucht worden. In dem Bereich von 6,0 bis 8,0 kg FHM / t TS unterscheidet sich das Wasserabgabevermögen nicht wesentlich, so dass im Weiteren in diesem Konzentrationsbereich gearbeitet wurde.

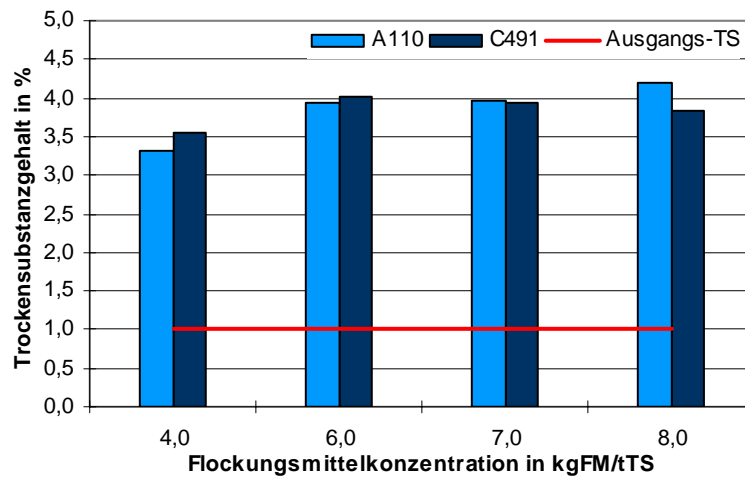


Bild 5-4: Entwässerung im Erdschwerefeld des EHS aus Lichterfeld mit anionischem und kationischem FHM

Prinzipiell ist die Eignung von positiven wie negativen Flockungshilfsmitteln nachgewiesen worden. Entscheidungskriterien für die Festlegung des FHM sind zum einen der erhöhte Preis für kationische Flockungsprodukte, verursacht durch den höheren Acrylamidanteil, und die Genehmigungsfähigkeit. Bei der Verwendung des gereinigten Wassers für die Trinkwassergewinnung ist die Anwendung von kationenaktiven Substanzen unzulässig. Der Preis für positiv geladene FHM steigt mit zunehmender Beladung der Polymere. Für das Produkt C491 ist aufgrund der geringen Beladung von 10 % jedoch kein Mehrpreis erforderlich.

Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Ladungsformen besteht in der Haltbarkeit der Flockungshilfsmittellösungen. Anionische Polymere sind bis zu einer Woche lagerfähig, da sich ihre chemische Zusammensetzung nicht verändert. Kationische FHM verlieren ihre Wirksamkeit durch Hydrolyse schon nach kurzer Zeit. Dies betrifft hauptsächlich stark verdünnte Ansätze mit 0,01 bis 0,05 % Wirkstoff (persönliche Mitteilung von Dr. Otto, Firma HEGO BIOTEC).

Aufgrund des preislichen Vorteils und der Genehmigungsfähigkeit der anionischen Produkte werden diese für den Schlammbehandlungsprozess bevorzugt.

Bezüglich des zu erzielenden Feststoffgehaltes nach der Konditionierung und Eindickung im Erdschwerefeld in einer großtechnischen Anlage, zum Beispiel mit dem Einsatz von Seihtischen, ist die Erhöhung auf Werte von 6 bis 8 % TS möglich. Diese Werte werden durch die Eindickung von stark eisenhaltigen Filterspülschlämmen in einem sächsischen Wasserwerk bestätigt. Durch Störkörper wird der Schlamm auf dem Siebband mehrmals umgewälzt, wodurch neue Drainagekanäle entstehen in denen das Filtrat ablaufen kann.

Ein weiterer Aspekt für die Qualität der Flockung ist die Absetzgeschwindigkeit der Flocken, das heißt auf welches Maß sich der Schlamm bezogen auf das Volumen reduzieren lässt. Wird für die Voreindickung des Schlammes anstelle eines Siebbandeindickers ein Absetzbecken mit Krählwerk oder mit geneigten Lamellen verwendet, so ist die Absetzgeschwindigkeit der Hauptparameter für die Auslegung der Anlage. Übliche Untersuchungsmethode im Labormaßstab ist die Aufnahme der Schlammvolumenänderung über die Zeit in einem skalierten Messgefäß, wie Imhofftrichter oder Messzylinder. Wegen der schlechten Durchmischung während der Flockungsmittelzugabe in einem hohen schmalen Gefäß wurde der Schlamm in einem separaten Messbecher geflockt und anschließend in einen Messzylinder umgefüllt. Das Ergebnis stellt Bild 5-5 dar. Die Untersuchungen wurden nur für den Lichterfelder Schlamm durchgeführt, da er die erste Wahl aus den untersuchten EHS darstellt.

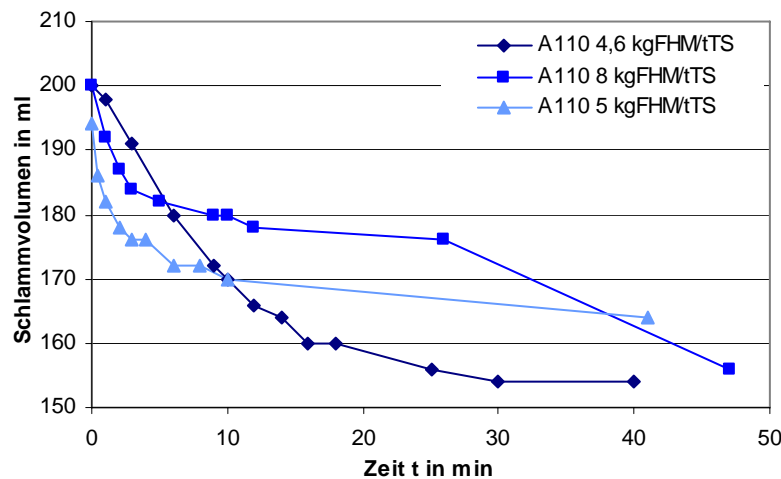


Bild 5-5: Absetzverhalten des Schlammes Lichterfelde in Abhängigkeit verschiedener Flockungsmittelkonzentrationen von A110

Im ersten Zeitabschnitt bis 10 Minuten sedimentiert der Schlamm mit der FHM-Konzentration von 5 kg FHM / t TS am schnellsten. Die Schlammvolumina unterscheiden sich jedoch bei den angegebenen Konzentrationen nach 40 bis 50 Minuten nicht stark.

Problematisch bei der Sedimentation in einem schmalen Messzylinder sind die Wandeinflüsse auf die Sedimentationseigenschaften. Es konnte beobachtet werden, dass sich der Schlamm bei leichten Drehbewegungen des Messzylinders noch stärker verdichten ließ, ohne diese Beeinflussung das Schlammvolumen jedoch deutlich höher lag. Die optimale Flockungsmittelmenge bezogen auf das zeitliche Absetzvermögen des Schlammes liegt etwas unter der Menge, die bei der Entwässerung auf dem Sieb ermittelt wurde. Grund hierfür könnten größere Flockenstrukturen bei höheren Flockungsmittelanteilen sein, wodurch sich die Flockenagglomerate bei der Sedimentation gegenseitig behindern.

Zusammenfassend sind für die Schlammentwässerung Flockungshilfsmittelkonzentrationen von 5 bis 8 kg FHM / t TS in Abhängigkeit des verwendeten Eindickapparates zu empfehlen.

### **5.1.2 Ergebnisse und Bewertung der Entwässerungsversuche**

Die Entwässerungsexperimente auf der Drucknutsche erwiesen sich aufgrund des geringen Druckes von maximal 4 bar als nicht aussagekräftig. Die Filtrationszeiten lagen dementsprechend weit über einer Stunde.

#### Druckentwässerung des ungeflockten EHS aus Lichterfeld

Zu Beginn des Filtrationszyklus war das Filtrat sehr feststoffreich, was auf sehr geringen Rückhalt durch das Filtermedium schließen lässt. Die Qualität verbesserte sich zwar mit zunehmender Zeit bezüglich des Feststoffgehaltes, was auf die Bildung eines Filterkuchens hinweist, der zusätzlich als Tiefenfilter dient, doch die bräunliche Farbe durch das Eisenhydroxid behielt das Filtrat bis Versuchsende (ca. 50 min) bei. Der entstandene Filterkuchen wies eine sehr inhomogene Struktur auf (Bild 5-6). Unmittelbar an den Filtertüchern bildete sich eine lederartige, stark komprimierte, demnach schlecht durchlässige Schicht, was nach TILLER [32] die Annahme eines stark kompressiblen Filterkuchens bestätigt. Zur Mitte hin nahm die Porosität und somit der Wassergehalt so stark zu, dass beim Öffnen der Presse Schlamm suspension aus dem Filterkuchen austrat. Der Feststoffgehalt des stark verdichteten Kuchenabschnittes betrug rund 15 %. Um unter diesen Voraussetzungen ein homogenes Haufwerk zu erzielen, wären höhere Filtrationsdrücke und längere -zeiten ratsam, jedoch ist der Prozess bezüglich der geringeren Durchsätze und steigenden Kosten unwirtschaftlich. Weiterhin würde sich die Verwendung einer schmalen Kammer, die eine geringere Kuchenstärke ergibt, positiv auf den Prozess auswirken. Für

Entwässerungsvorgänge im großtechnischen Maßstab ist jedoch eine Kuchenstärke von mindestens 3 cm gefordert. Ab dieser Mächtigkeit kann davon ausgegangen werden, dass der FK selbsttätig beim Öffnen in die Auffangvorrichtung fällt [1]. Der Versuch an ungeflocktem EHS hat demnach gezeigt, dass für die Filtration eine vorgeschaltete Flockung unerlässlich ist.



*Bild 5-6: Filterkuchen des entwässerten EHS aus Lichterfeld ohne Zugabe von Flockungsmittel*

#### Druckentwässerung von konditioniertem Eisenhydroxidschlamm

Die für die ersten Entwässerungsversuche verwendeten Kammerstärken von 2 cm erwiesen sich als ungeeignet. Es handelt sich bei Hydroxidschlämmen um eine relativ schwer beziehungsweise langsam entwässerbare Matrix. Durch die stark komprimierte Schicht, die bei ungeflocktem sowie geflocktem Schlamm am Filtermedium auftritt, entsteht ein Bereich mit hohem Filtrationswiderstand. Das heißt, der aufzuwendende Druck, um Wasser aus dem Kuchen zu transportieren, ist sehr hoch. Zudem kommt bei steigendem Druckniveau die immer stärkere Verdichtung des Materials hinzu, was die Durchlässigkeit für die flüssige Phase weiterhin verringert. Je mächtiger ein FK ist, umso längere Wege muss das Filtrat durch den stetig kompakter werdenden Kuchen hin zum Filtermedium zurücklegen. Der Zeitaufwand ist demnach ein höherer als bei Kuchen geringer Mächtigkeit. Die maximalen Druckverhältnisse an der Experimentalrahmenfilterpresse sprechen gegen die Verwendung der Kammerstärke von 2 cm.

Bei den im Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Druckverhältnissen von 4 bis 6 bar für die ersten Entwässerungsversuche stieg der Filtrationswiderstand so schnell an, dass der Filterkuchen unabhängig der Filtrationszeit sehr inhomogen blieb. Die Feststoffgehalte lagen zwischen 12 und 18 %. Anfänglich wurde der geflockte Schlamm mitsamt dem geklärten Überstandswasser zur Filterpresse gepumpt. Während der Beschickungsphase wurde der

Rührer ausgeschaltet, um eine Flockenzerstörung zu verhindern. Hierbei konnte beobachtet werden, dass mit zunehmender Versuchszeit eine Schlammeindickung im Vorlagenbehälter stattfand. Der Feststoffgehalt nahm von rund 1 % auf 3 bis 4 % im Ansatzbehälter zu. Demzufolge wird zuerst das klare Überstandswasser mit gewissen Schlammanteilen durch die Membranpumpe gefördert, bis die eigentliche Befüllung mit eingedicktem Schlamm erfolgt. Dieser Vorgang wirkt sich durch die Verlängerung des Filtrationsvorganges nachteilig auf den Trennprozess aus. Es besteht keine Notwendigkeit die nahezu feststofffreie Flüssigphase zusätzlich zu filtrieren. In Erkenntnis dessen, ist das geklärte Wasser über der geflockten Schlammschicht bis zu dieser abgeschöpft und quantitativ erfasst worden. Mit dieser Handhabung ist der Vorgang des Eindickens besser abgebildet, doch stellen die TS-Gehalte von 3 bis 4 % nicht das Höchstmaß der Eindickung dar. Mit Siebbändern ist eine Erhöhung des Feststoffgehaltes auf bis zu 8 % möglich. Ein weiterer Vorteil des Flüssigkeitsabzuges stellt das verringerte Beschickungsvolumen für die Presse dar.

Im Abschnitt 3.1.3 wurde darauf hingewiesen, dass sich das Kammervolumen nicht allein aus der Rahmengenometrie ergibt, sondern aufgrund der Geometrie des mit Filtertuch bespannten Filterrahmens größer ist. Das tatsächliche Volumen zwischen zwei Filterplatten ohne Nachpressvorrichtung und mit schmalen Rahmen beläuft sich auf etwa 0,54 l. Berechnungsgrundlage war der Feststoffgehalt im Schlammaufgabevolumen und der Trockenrückstand des Filterkuchens. Idealisierend wurde der 100 %ige Durchsatz des Feststoffes angenommen.



*Bild 5-7: Filterkuchen des entwässerten geflockten EHS aus Lichterfeld in der Rahmenplatte links und einzelne Bruchstücke rechts*



Mit der Angabe des Kammervolumens und der Feststoffdichte, ermittelt mit einem Gay-Lussac Pyknometer, ist die Berechnung des überschlägigen Kuchengewichtes für eine Dichte von 2,5 bis 2,8 g/cm<sup>3</sup> möglich. Die Masse des FK ist eine ausschlaggebende Größe für die Auslegung des Pelletiermischers.

Bei der Druckerhöhung auf 8 bar ab Versuch Nummer 6 waren die Kuchenstrukturen (Bild 5-7) nahezu homogen. Fließfähige Suspension im Kucheninneren trat nicht auf. Die stark komprimierte Schicht direkt am Filtertuch war jedoch noch zu erkennen.

Für die Auslegung einer großtechnischen Membran- oder Kammerfilterpresse sind die Ergebnisse nur bedingt übertragbar. Es ist davon auszugehen, dass mit höherem Druck höhere Feststoffgehalte für den FK erreichbar sind. Nach ALLES [1] ist die unendliche Drucksteigerung bei kompressiblen Filterkuchen jedoch nicht unweigerlich mit einer Verbesserung der Entwässerbarkeit einhergehend, sondern führt zum Absinken der Durchsatzleistungen beziehungsweise geringer werdenden Durchsatzsteigerungen. Demgegenüber steht das Nachpressen bei Drücken bis 16 bar mittels druckluftbeaufschlagter Membran, die die Restfeuchteabsenkung positiv beeinflusst und zu einer Homogenisierung der Kuchenstruktur beiträgt. Bezug nehmend auf den im sächsischen Wasserwerk druckentwässerten Schlamm mit TS-Gehalten bis 38 % kann davon ausgegangen werden, dass mit dem hier vorliegenden EHS identische Feststoffgehalte erreicht werden können.

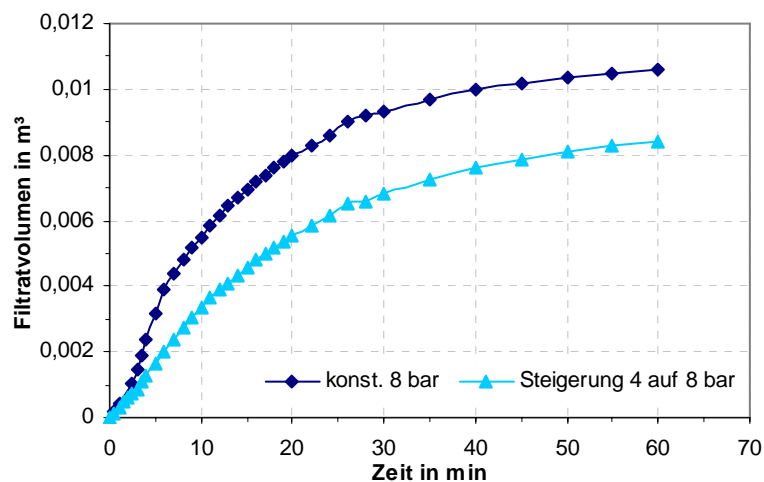


Bild 5-8: Vergleich des Filtratvolumens bei konstanten Druckverhältnissen von Beginn an und bei zeitverzögerter Drucksteigerung

Zudem wurde versucht, durch einen zeitlich verzögerten Druckanstieg die Filterleistung und somit die Entwässerung zu verbessern. Hierdurch wurde jedoch weder in der Filtrationszeit, noch mit dem Feststoffgehalt eine Verbesserung erreicht. Bild 5-8 verdeutlicht den

Unterschied in Bezug auf das abgegebene Filtratvolumen. Beim Verlauf der Kurve für konstante Druckverhältnisse von 8 bar über den gesamten Versuchszeitraum ist ein höherer Filtratvolumendurchsatz zu erkennen als bei einer Drucksteigerung von anfänglich 4 auf 8 bar. Die Feststoff- und Flockungsmittelmenge können als annähernd gleich betrachtet werden. Unterschiede ergaben sich hinsichtlich des Trockenrückstandes der Filterkuchen, der bei konstanten Druckverhältnissen um 5 % höher bei 29 % lag.

Die Auslegung einer großtechnischen Filtrationsanlage ist mit diesen Untersuchungen nicht möglich. Eine erste Orientierungshilfe können sie dennoch geben. Das Beschickungsvolumen beläuft sich bei der Verwendung von 5 kg FHM / t TS und einem Filtrationsdruck von 8 bar auf 12 bis 14 m<sup>3</sup> Schlamm auf den Kubikmeter Kammervolumen je Stunde. Diese Angabe bezieht sich auf 2 bis 3,5 % TS des eingedickten, geflockten Schlammes.

### 5.1.3 Pelletierungsergebnisse

Mit dem Vortest zur Funktionsfähigkeit der Pelletierung mit Nassschlamm wurde kein optimales Schlamm / Faser-Verhältnis ermittelt, doch wurde gezeigt, dass die Pelletierung grundsätzlich möglich ist. Bild 5-9 zeigt, dass der Faseranteil der Agglomerate bei einem Schlamm / Faser-Verhältnis von 4,5:1 zu hoch ist. Es sind deutlich einzelne Fasern erkennbar.



*Bild 5-9: Pellets aus Filterspülschlamm des Experimentalwasserwerkes*

Die Angaben beziehen sich auf einen Ausgangs-TS von rund 35 %. Für die Folgeuntersuchungen ist weiterhin die Beurteilung des Pelletierungserfolges hinsichtlich der

Höhe des Energieeintrages durch die Pflugscharen zu berücksichtigen. Der Vorversuch wurde bei dem maximalen Energieeintrag mit  $365 \text{ min}^{-1}$  durchgeführt. Es ist zu klären, ob das Verhältnis von Schlamm zu Faser mit der Verringerung der Umdrehungsgeschwindigkeit gesteigert werden kann.

Im Abschnitt 4.1.3 wurde die Zerkleinerung des Filterkuchens per Hand beschrieben. Bei der Verwendung eines großtechnischen Pflugscharmischers der Firma LÖDIGE ist eine vorgeschaltete Zerkleinerung nicht notwendig. Die Installation mehrerer Messerköpfe bewerkstelligt eine ausreichende Zerkleinerung (persönliche Mitteilung von Hr. Deumelandt, Firma LÖDIGE). Voraussetzung ist allerdings eine ausreichende Anlagenauslastung bzw. ein minimaler Reaktionsraumfüllungsgrad. Die verwendeten Schlammengen von 250 bis 400 g für die Pelletierungsuntersuchungen des Lichterfelder Schlammes stellen eine sehr geringe Auslastung des Reaktionsraumes - unter 10 % - dar. Grund dafür ist die begrenzt zur Verfügung stehende Schlammmenge. Das eigentliche Nutzvolumen, auch auf großtechnische Anlagen bezogen, liegt zwischen 25 und 70 % des Reaktorvolumens. Auf den Labormischer übertragen ergibt sich ein Nutzvolumen von 1,5 bis 4,5 l, welches nur gering beansprucht wird. In weiteren Versuchen sollte der Einfluss des Füllgrades auf das Pelletierergebnis untersucht werden.

Bei der Versuchsbeschreibung für die Pelletierung wird weiterhin auf schwankende Feststoffgehalte des Ausgangsmaterials eingegangen. Die Schwankungen kommen durch abweichende Entwässerungsergebnisse auf der RFP zustande. Agglomerationsversuche mit dem weniger stark eingedickten Schlamm ergaben ein kleines Verhältnis von Schlammmenge zu Fasermenge (Bild 5-11), was die Forderung nach einem möglichst geringen Faseranteil nicht erfüllt. Nach kurzer Pelletierzeit wurde das Koaleszieren der Agglomerate beobachtet. Das weist auf einen zu hohen Energieeintrag hin, wodurch die Verdichtung der grünen Keime beschleunigt wird und Wasser an die Partikeloberfläche dringt. Dies ist Voraussetzung für die fortschreitende Materialanlagerung. Die Einstellung der Umdrehungsgeschwindigkeit auf  $365 \text{ min}^{-1}$  erweist sich als zu hoch. Außerdem vermischen sich der Schlamm und die Fasern nur unzureichend, wodurch Ablagerungen im Reaktionsraum mit großem Faseranteil verursacht wurden (Bild 5-10). Im Folgenden wird die Zusammenlagerung von einzelnen Pellets zu einem großen Verbund, in dem jedoch die Einzelstrukturen noch erkennbar sind, als fraktales Agglomerat bezeichnet.



Bild 5-10: Bildung fraktaler Agglomerate durch Koaleszenz links und Faserablagerungen im Reaktionsraum rechts bei geringen Feststoffgehalten und maximaler Umdrehungsgeschwindigkeit (365 U/min)

Ausgangsmaterialien mit Feststoffgehalten  $\leq 20\%$  erweisen sich als sehr schlecht pelletierfähig. Aus dieser Erkenntnis heraus wurde in den Versuchen der Schlamm im Trockenschrank bei 30 bis 40 °C auf Trockensubstanzgehalte um 25 % angetrocknet. Die Annahme der Verringerung der Fasermenge mit abnehmendem Wassergehalt des druckentwässerten Schlammes wurde bestätigt. Bild 5-11 stellt die Abhängigkeit des Schlamm zu Faser Verhältnis vom TS des Filterkuchens dar. Mit weiter zunehmendem TS sinkt die erforderliche Masse an Hanf. Die Werte sind durch Mittelung mehrerer Messwerte berechnet worden, jedoch ohne Berücksichtigung verschiedener Pelletierzeiten und Umdrehungsgeschwindigkeiten. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde zur schonenderen und gleichmäßigeren Einmischung der Fasern auf 270 bzw. 221  $\text{min}^{-1}$  herabgesetzt. Gleichzeitig sollte dadurch die Verdichtung der Agglomerate, also die Koaleszenz, verringert werden.

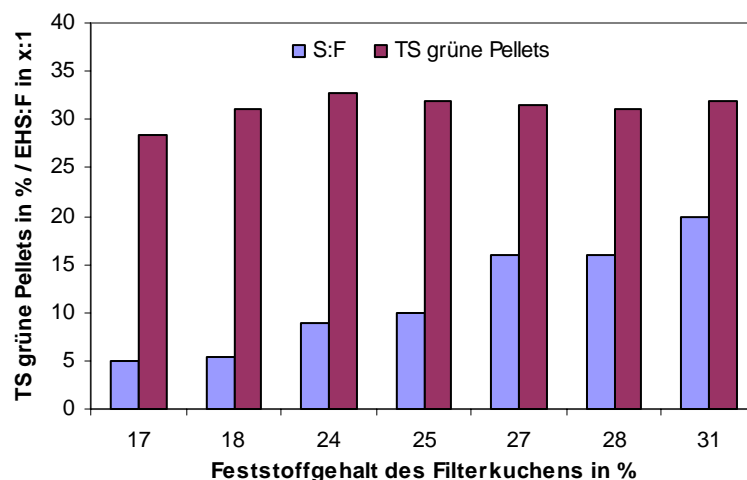
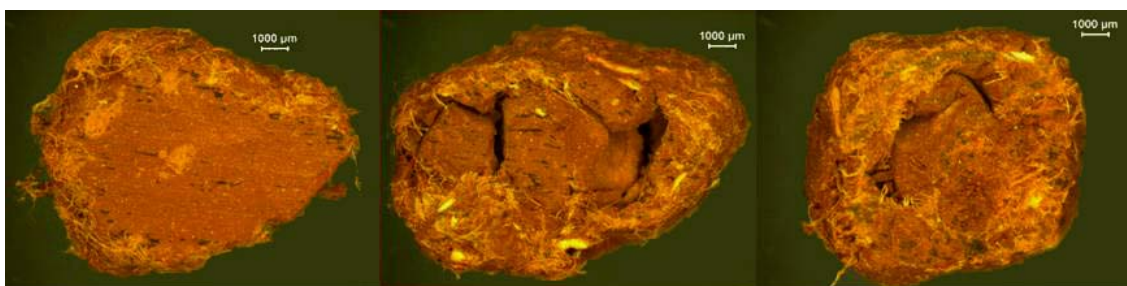


Bild 5-11: Fasermengenanteil, angegeben in Schlammmenge zu Fasermenge (S:F), in Abhängigkeit des Ausgangs-TS des Filterkuchens

Bezüglich der Feststoffgehalte der grünen Pellets ergab sich kein Zusammenhang mit dem Kuchenfeststoff. Bei allen Proben bewegte sich der TS um 30 %. Gemessen wurde er unmittelbar nach dem Pelletiervorgang. Als grüne Pellets werden die entstandenen, noch feuchten Agglomerate bezeichnet.

Der Vermischungserfolg von Schlamm und Faser wird in Bild 5-12 dargestellt. Bei allen drei Aufnahmen ist eine Hauptfaserschicht im Randbereich des Kornes ersichtlich. Im Innern sind ausschließlich Schlammbestandteile zu erkennen, die entweder als geschlossener homogener Kern oder in Bruchstücken mit großer Porosität auftreten.

Es deutet darauf hin, dass der Zusammenhalt des Schlammmaterials durch den „Fasermantel“ gewährleistet wird. Der hohe Hohlraumvolumenanteil im Pellet könnte durch die Bildung von Schrumpfrissen bei der Trocknung entstanden sein. Eine weitere Möglichkeit besteht in dem Zusammenlagern von schon körnig vorliegenden Kuchenstücken. Durch das Antrocknen des Schlammes zur gezielten Beeinflussung des Feststoffgehaltes vor Aufgabe in den Pelletiermischer, könnten sich an einigen Stellen stark angetrocknete Oberflächen auf dem zerkleinerten Gut gebildet haben, die bei der kurzen Verweilzeit im Mischraum nicht wieder vollständig angelöst werden. Die Anschliffe wurden für drei verschiedene Partikelgrößenklassen durchgeführt ( $3,15 < d < 5,0$ ,  $5,0 < d < 6,3$  und  $6,3 < d < 8,0$  mm).



*Bild 5-12: Mikroskopaufnahmen der Schlamm- und Faserverteilung im Agglomerat*

Bis auf den kleineren Schlammvolumenanteil im Inneren des Kornes durch die abnehmende Partikelgröße weisen alle das gleiche Faserverteilungsmuster auf.

Die entstandenen Partikelformen reichen von kugelähnlich über stark abgeflacht und länglich bis hin zu sehr unregelmäßigen Formen. Ursache für die unregelmäßige Form können die Art und Weise des Durchmischens, die Höhe des Energieeintrages, die Konsistenz des vorliegenden Schlammes und der verwendete Zuschlagstoff sein. Die Partikel unterliegen keiner Rollbewegung. Sie werden in einem mechanischen Wirbelbett, erzeugt durch das Abheben des Gutes von der Wandung und durch Schleuderbewegungen in den Reaktorraum,

immer wieder neu vermischt. Der Anlagerungsprozess basiert auf der Teilchenkollision. Aufgrund der Gestalt des zerkleinerten Filterkuchens ist die Bildung von ideal kugelförmigen Partikeln unwahrscheinlich.

Im Anschluss an den Pelletierprozess wird das Produkt für zirka eine Woche bei Raumtemperatur getrocknet. Hierfür wurden die Pellets flächig ausgebreitet. Anschließend wurde die Partikelgrößenverteilung der einzelnen Chargen mit dem Siebturm AS Control 200 der Firma RETSCH untersucht. Zu Beginn wurden die Siebzeiten, bei konstanter Amplitude von 1,5 mm, von 5 min bis 15 min variiert. Bei einer Siebzeit von 5 min war es möglich, nach der Entnahme des Siebes aus dem Siebturm, durch Schütteln einzelne Partikel abzutrennen. 15 Minuten erwiesen sich als zu lang, da Abrieb in Form von fein verteiltem Staub auf den Sieben beobachtet werden konnte. Die Siebung ist anschließend für 10 Minuten mit genannter Amplitude durchgeführt worden. Fraktale Agglomerate wurden für die Ermittlung des mittleren Durchmessers herausgenommen. Unabhängig von den Betriebsparametern wie Pelletierzeit, Umdrehungsgeschwindigkeit, Fasermengenanteil und Feststoffgehalt des Aufgabegutes liegt der Median zwischen 3,18 und 4,93 mm. In Bild 5-13 und Bild 5-14 werden beispielhaft die Summenlinien für die Chargen 1 bis 4 und 10, 11, 12 (nach Tabelle 4-2) gezeigt. Sie bilden ein Beispiel für die Ähnlichkeit bei stark abweichenden Filterkuchenfeststoffen. Die weiteren zu Tabelle 4-2 gehörigen Korngrößenanalysen befinden sich in Anlage 4.

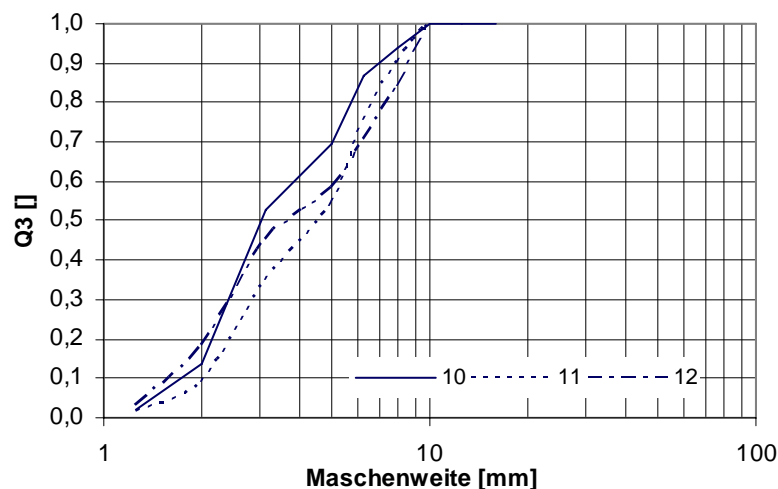


Bild 5-13: Siebdurchgangslinie der Pelletcharge mit einem Schlamm/Faser-Verhältnis von 20:1, Ausgangs-TS ca. 30 %

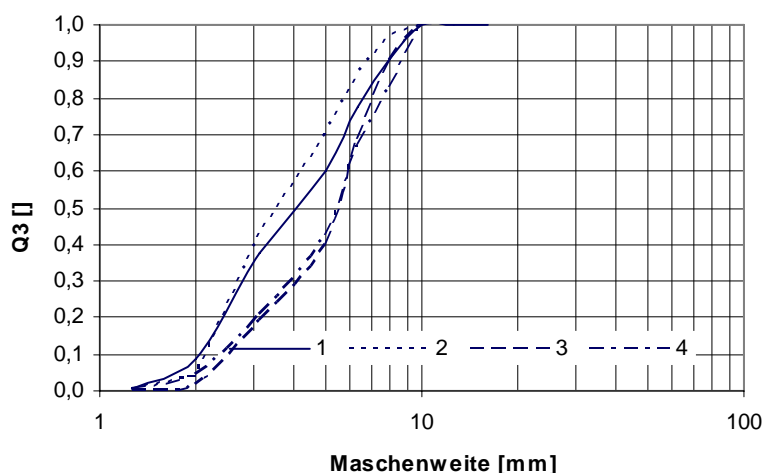


Bild 5-14: Siebdurchgangslinie der Pelletcharge mit einem Schlamm/Faser-Verhältnis von 5:1, Ausgangs-TS ca. 18 %

Die Dichtemessungen ergaben innerhalb einer Pelletcharge bezogen auf die verschiedenen Korngrößenklassen nur geringfügige Unterschiede (Tabelle 5-1). Dichteuntersuchungen wurden für die Siebrückstände der Siebe mit 3,15, 5,0 und 8,0 mm Siebnennweite durchgeführt. Pro Siebcharge erfolgten mindestens zwei Messungen. Mit abnehmender Fasermenge ist infolge des Zuwachses an Schlamm eine Zunahme der Dichte zu verzeichnen. Der EHS hat eine Reindichte von  $2,78 \text{ g/cm}^3$ .

Tabelle 5-1: Dichte in Abhängigkeit des S/F-Verhältnisses

S:F	Korngrößenbereich [mm]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
10:1	3,15<d<5,0	1,69
	5,0<d<6,3	1,68
	8,0<d<10,0	1,77
13:1	3,15<d<5,0	2,04
	5,0<d<6,3	2,00
	8,0<d<10,0	2,18
16:1	3,15<d<5,0	2,04
	5,0<d<6,3	2,07
	8,0<d<10,0	2,15
20:1	3,15<d<5,0	2,03
	5,0<d<6,3	2,15
	8,0<d<10,0	2,13

Für die im Anschluss folgenden Durchflussversuche wurden Agglomerate mit dem geringsten Faseranteil (S:F mit 20:1) verwendet. Die Dichte wird als Mittel aller untersuchten

Partikelgrößen mit  $2,1 \text{ g/cm}^3$  angegeben. Diese Größe geht in die Berechnung der Schüttdichten und Schüttvolumina ein.

Die schon beschriebene Partikelform von kugelhähnlich über abgeflacht bis hin zu ungleichförmig wird durch die Bestimmung der Sphärizitäten bestätigt. Zu dem Zeitpunkt der Untersuchungen stand fest, dass für die Durchströmungsversuche ausschließlich Pellets der Partikelgrößen von  $3,15 < d < 5,0$  und  $6,3 < d < 8,0$  mm verwendet werden sollen. Die Messungen erfolgten demzufolge nur für diese zwei Partikelgrößenklassen. Mit der Tabelle 5-2 und dem Bild 5-15 sind die Partikelformen hinreichend beschrieben. Die geringe Abweichung für den Wert der Sphärizität der größeren Pellets könnte in den verschiedenen Messmethoden begründet liegen.

Tabelle 5-2: Sphärizität der Pellets

Partikelgröße mm	Sphärizität Mikroskop	Sphärizität Camsizer
$3,15 < d < 5,0$	0,77	0,77
$6,30 < d < 8,0$	0,74	0,78

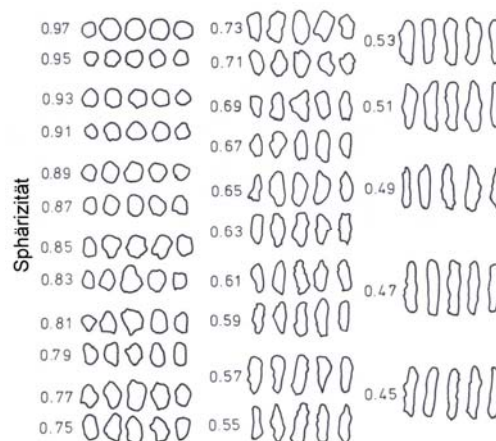


Bild 5-15: Übersicht der Sphärizitäten für einige Kornformen [23]

Die Verwendung der Pellets als Filterschüttung macht die Beurteilung des Einzelkornes und der Gesamtschicht hinsichtlich ihres Stabilitätsverhaltens erforderlich. Für die Aussage über das Verhalten bei Druckbelastung sind Untersuchungen an einem Partikelfestigkeitssystem der Firma ZWICK-ROELL durchgeführt worden. Hierzu wurden Agglomerate in trockenem Zustand und für 24 Stunden in Wasser befindliche Probekörper untersucht. Die Partikel weisen ein stark plastisches Verhalten auf. Mit zunehmendem Druck erfolgt ein Zusammenpressen des Kornes, so dass der Pressling eine tablettenähnliche Gestalt annimmt. Bei trockenen Agglomeraten wird, wie in Bild 5-16 gezeigt, teilweise das Aufreißen des



„Fasermantels“ beobachtet. Das Spannungs-Dehnungsdiagramm weist nicht den in Bild 2-7 dargestellten typischen Verlauf für eine Beanspruchung bis zum Bruch auf. Für die Agglomerate steigt die Kraft über der zurückgelegten Wegstrecke kontinuierlich an. Ursache für das Verformungsverhalten sind die Hanffasern, die eine sehr stabile Hüllschicht bilden. Beim Überschreiten einer kritischen Kraft ist zu vermuten, dass die Fasern nicht reißen, sondern ihre Verbindung mit dem Schlamm in der Art aufgelöst wird, dass die Fasern herausgezogen werden. Untersuchungen für Pellets, die ausschließlich aus EHS bestehen sind nicht durchgeführt worden. Für diese ist bei Beanspruchung ein abweichendes Verhalten, wie ein Auseinanderbrechen des Kornes in viele Einzelteile zu erwarten. Die feuchten Pellets reißen nicht, sondern verformen sich ausschließlich. Die hier aufzubringenden Kräfte für eine Deformation um 10 % der Kornhöhe, sind im Vergleich zum trockenen Zustand deutlich geringer.



*Bild 5-16: Rissbildung am Agglomerat nach der Druckbeanspruchung*

Die Berechnungen für die realisierbaren Filterschütthöhen der Partikelgrößenklassen  $3,15 < d < 5,0$  und  $6,3 < d < 8,0$  mm basieren auf der Untersuchung der feuchten Pellets. Für die maximal zulässige Verformung ist ein Wert von 10 % der Kornhöhe definiert worden, was einer Kraftbeanspruchung von 5 N respektive 10 N der größeren Kornfraktion entspricht. Mit den vorhandenen Angaben für die Filterschüttung des Reaktors A und B, sowie den ermittelten mittleren Durchmessern der beiden Korngrößenklassen ergibt sich die Schütthöhe für die kleine Kornfraktion mit 36 m und entsprechend 27 m für die große Kornfraktion. Die Berechnungsgrundlagen sind in Anlage 5 zu finden. Auftriebskräfte fanden keine Berücksichtigung in den Berechnungen. Die in der Praxis üblichen Filterschüttmächtigkeiten werden durch die berechneten Werte um ein Vielfaches überschritten. Bei der Verwendung von 2 bis 3 m Filterstrecke bestehen demnach keine Bedenken bezüglich der Stabilität der Partikel.

Da die Druckbeanspruchungstests an Agglomeraten nur mit geringem Schlamm/Faser-Verhältnissen durchgeführt wurden, sind die Angaben durch wiederholte Messungen von

Agglomeraten mit höheren Schlammanteilen zu überprüfen. Die Untersuchung eines Partikelkollektivs als Schüttung wäre ebenfalls denkbar.

## 5.2 Reduktive Eisenlösung

Für die Berechnung der auf die Partikeloberfläche bezogenen Eisenlösegeschwindigkeit musste die Kornoberfläche vor Versuchsbeginn ermittelt werden. Mit den Angaben in Tabelle 5-3 für die Sphärizität, dem mittleren Korndurchmesser und für das Schüttvolumen ergibt sich die Oberfläche für die Schüttungen nach Gleichung (3-5) und (3-6) für die Reaktoren A und B mit 0,11 m<sup>2</sup> respektive 0,08 m<sup>2</sup>. Zusammen mit der Masse der Pelletschüttung errechnet sich die Oberfläche für 1 kg Pelletmaterial mit 1,9 beziehungsweise 1,4 m<sup>2</sup>. Die unterschiedlichen Korngrößen mit denen die Eisenbildungsgeschwindigkeit ermittelt wurde, haben das Ziel die Abhängigkeit der Lösegeschwindigkeit auch von der wirksamen Oberfläche zu untersuchen.

Tabelle 5-3: Schüttgutparameter

Parameter	Einheit	Pelletgrößenklassen	
		3,15 < d < 5,0 mm	6,3 < d < 8,0 mm
Leervolumen Reaktorzelle	l	0,593	0,593
Füllvolumen exp. ermittelt je System*	l	0,320	0,320
Füllvolumen berechnet Reaktorzelle	l	0,303	0,302
Schüttmenge Pellets	g	59	59
Dichte Pellets	g/cm <sup>3</sup>	2,1	2,1
Schüttdichte Pellets	g/cm <sup>3</sup>	0,55	0,50
Schüttvolumen Pellets	cm <sup>3</sup>	108,21	113,37
Schüttporosität	-	0,42	0,34
Porosität Pellet	-	0,32	0,42
TS Pellet	%	86,6	87,1
Sphärizität	-	0,77	0,69
Mittlere Korngröße (Camsizermessung)	cm	0,433	0,788
Pelletvolumen	cm <sup>3</sup>	61,98	75,07
Dichte Sand [10]	g/cm <sup>3</sup>	2,65	2,65
Schüttdichte Sand	g/cm <sup>3</sup>	ca. 1,45	ca. 1,45
Schüttvolumen Sand	cm <sup>3</sup>	479,22	474,07
Porosität Sandschüttung	%	ca. 45	ca. 45

\* beinhaltet auch das Schlauchvolumen

Die im Abschnitt 4.2 beschriebene Spülprozedur für den Abbau des Puffervermögens der Agglomerate betrug 19,39 Tage. Insgesamt wurden rund 17 l Tagebauseewasser in diesem Zeitabschnitt durch die Filterschüttungen geleitet. In Bild 5-17 und Bild 5-18 sind, gekennzeichnet durch die graue Linie, die Veränderungen des pH-Wertes in diesem Abschnitt abgebildet. Für die Versuchszelle A ist ein Anstieg innerhalb des Spülintervalls zu erkennen, was auf das Lösen von alkalischen Bestandteilen hinweist. Die Verschiebung des pH-Wertes, ausgehend von 2,65 für das Seewasser, zum neutralen Bereich ist für System A deutlicher zu beobachten als bei System B. Da die chemische Zusammensetzung der beiden Filterschüttungen identisch ist, ist ein Einfluss der unterschiedlichen Oberflächen zu vermuten.

Die Unterteilung des Gesamtversuchs in 4 Teilbereiche kennzeichnet folgende Prozessbedingungen: Im ersten Abschnitt erfolgte die Spülung des Systems. Als Spülmedium kam Seewasser des RL 111 ohne den Zusatz von Methanol zum Einsatz. Die Einstellung des Durchflusses wurde zufällig gewählt. Ein Teil, rund 7 l pro System, wurde zu Beginn in kontinuierlichem Betrieb über die Filterschüttung geleitet. Die Beschickungen für die restlichen 9 l erfolgte diskontinuierlich.

Mit dem zweiten Versuchsabschnitt begann die Methanoldosierung (0,2 ml/l), die bis zum Ende des Gesamtversuches beibehalten wurde. Durchgesetztes Volumen in 41 Tagen beträgt rund 9 l pro System, was einem gemittelten stündlichen Durchsatz von 9,12 ml entspricht. Ein diskontinuierlicher Pumpvorgang von vier Pumpzyklen pro Stunde sorgte für die Beschickung der Anlagen.

Der dritte Abschnitt kennzeichnet keine gewollten Änderungen in den Versuchsbedingungen. Durch das Ansaugen von Luft sind beide Systeme belüftet worden. Dies wirkte sich nachteilig auf den Reduktionsprozess des Eisens aus.

Für die letzte Versuchsperiode ist der Durchfluss im Mittel auf 5 ml/h herabgesetzt worden. Die Verminderung diente zum einen der schnelleren Einstellung der vor der Havarie herrschenden Redoxverhältnisse, sowie der Bestimmung der Eisenlösungsrate bei höherer Reaktorverweilzeit.

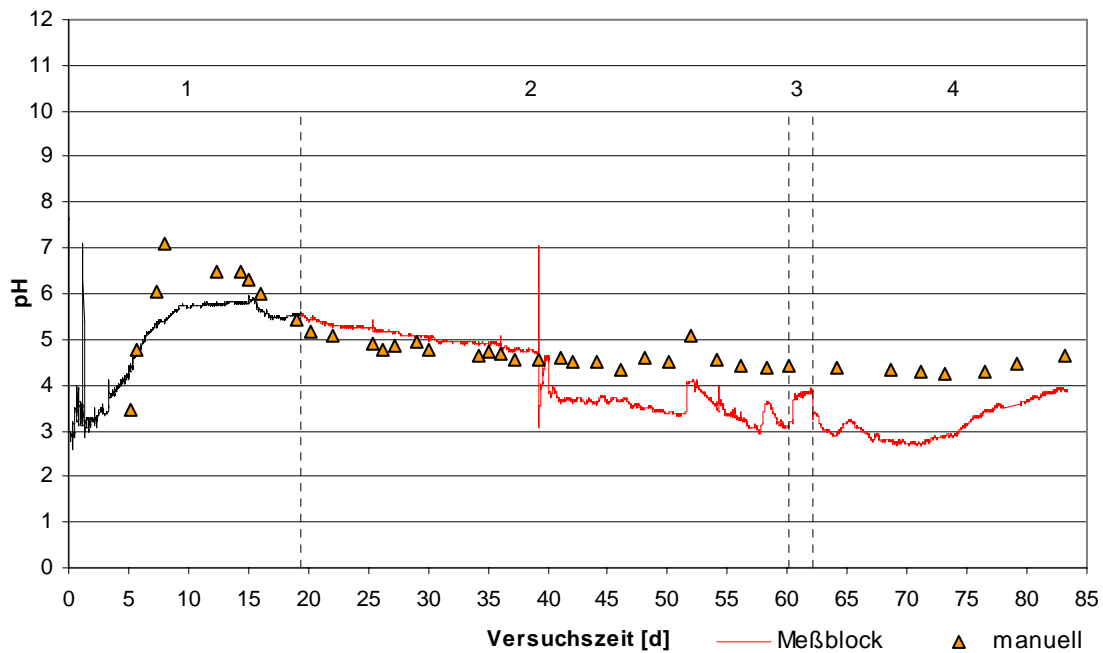


Bild 5-17: Verlauf des  $pH$ -Wertes von Reaktor A über die gesamte Versuchsdauer mit dem Vergleich der automatischen Aufzeichnung (Messblock) und der Kontrolle am Anlagenablauf mit dem Handmessgerät von WTW

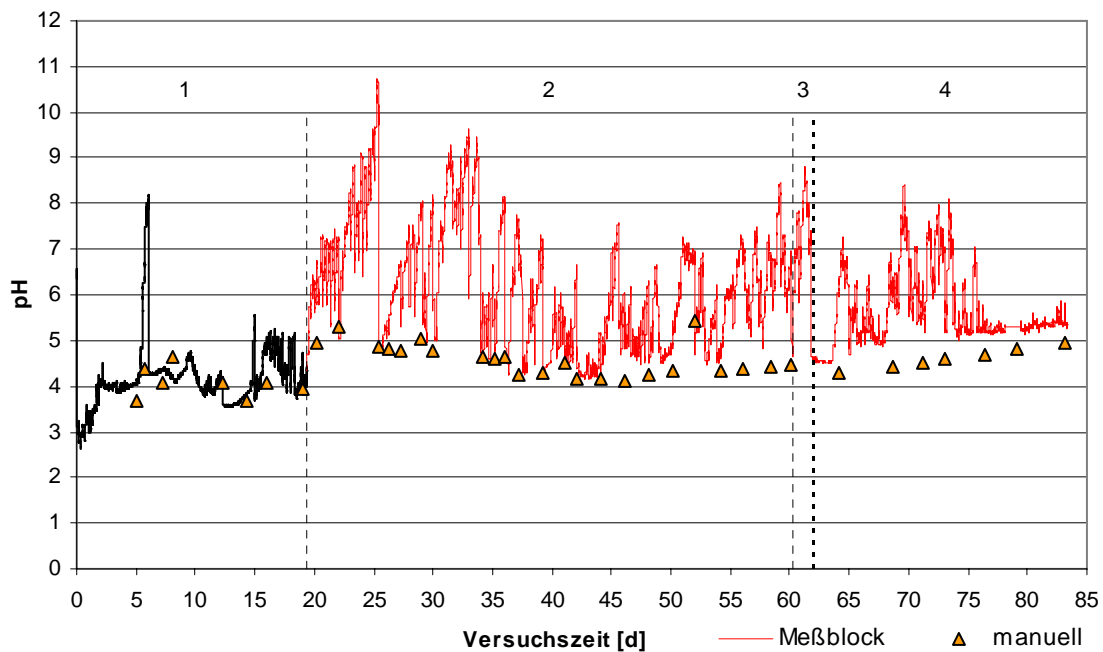


Bild 5-18: Verlauf des  $pH$ -Wertes von Reaktor B über die gesamte Versuchsdauer mit dem Vergleich der automatischen Aufzeichnung (Messblock) und der Kontrolle am Anlagenablauf mit dem Handmessgerät von WTW

### Substratdosierung

Die Dosierung von Methanol erfolgte direkt in den Vorlagenbehälter. Von dort wird das Seewasser in die Zellen gepumpt. Aufgrund der längeren Standzeit erfolgten Untersuchungen

zur Konzentrationsveränderung. Verluste durch Verdunstung können durch die Verwendung eines abgeschlossenen Behälters ausgeschlossen werden. Die im Seewasser vorhandenen Mikroorganismen verursachen jedoch eine Abnahme des verfügbaren Kohlenstoffs bevor das Wasser die Reaktoren erreicht. Den Proben wurde Methanol in der gleichen Konzentration zudosiert, wie sie für die Beschickung der Filterschüttung (0,2 ml/l) notwendig sind. Ausgehend von der Sauerstoffsättigung im Seewasser mit 10 mg O<sub>2</sub>/l errechnet sich die benötigte Methanolkonzentration für die Sauerstoffzehrung mit 0,208 mmol/l (Gleichung (2-3)). Die stöchiometrische Gleichung (2-4) gibt für die Reduktion von 6 mol Fe<sup>2+</sup> einen Verbrauch von 1 mol Methanol an. Hiermit ergibt sich ein Gesamtbedarf von 1,208 mmol/l Methanol, was rund 50 µl/l Methanol entspricht. Für die Versuche wird mit einem 4-fachen Überschuss (200 µl/l) gearbeitet.

In der Untersuchung über einen Zeitraum von 24 Tagen ergab sich im Seewasser eine deutliche Abnahme an gelöstem Kohlenstoff. Als Referenzprobe wurde ein Ansatz mit destilliertem Wasser und Methanol verwendet. Hier blieb die Konzentration über den gesamten Zeitraum konstant. Das gemessene Konzentrationsniveau lag jedoch mit rund 40 mg/l (Bild 5-19) unter der gemessenen Anfangskonzentration (um 60 mg/l) im Restseewasser (RL 111). Durch das geringe Probenvolumen von 0,2 ml auf einen Liter Wasser könnte diese Abweichung auf einen Dosierfehler zurückgeführt werden. Die Absenkung des verfügbaren gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) auf 25 bis 30 mg/l (Bild 5-20) unterschreitet die benötigte Menge von 35 mg/l. Es ist demnach zu gewährleisten, dass die Standzeit des Wassers im Ansetzbehälter so kurz wie möglich ist oder dass die Kohlenstoffzugabe über eine Dosierstation nach Bedarf ergänzt wird.

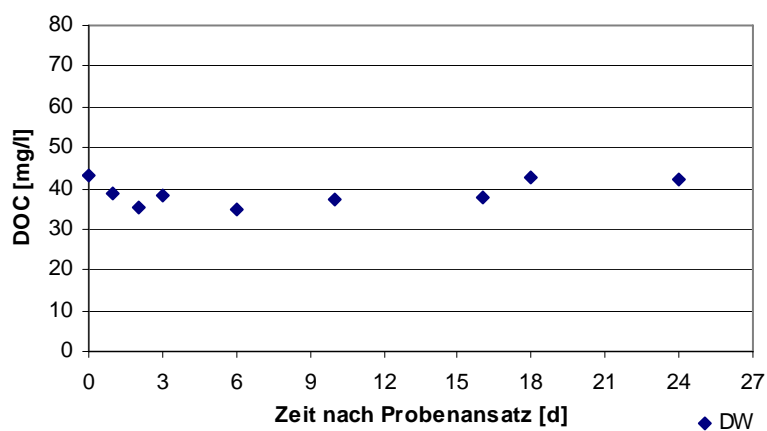


Bild 5-19: Veränderung der Kohlenstoffkonzentration in dem Flaschenansatz von destilliertem Wasser (DW) und Methanol

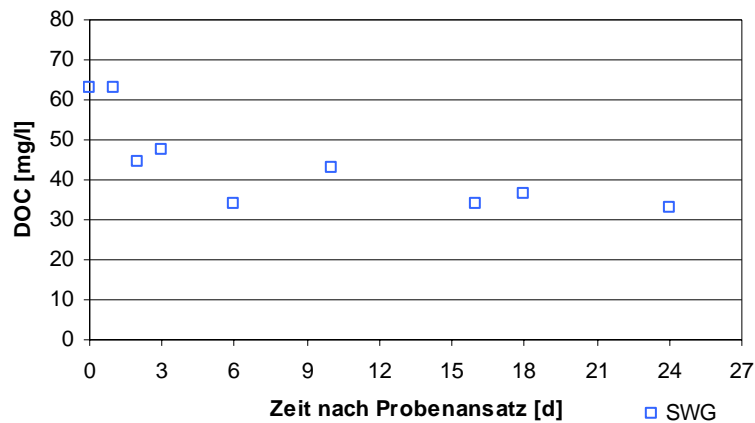


Bild 5-20: Veränderung der Kohlenstoffkonzentration in dem Flaschenansatz von Tagebaurestseewasser und Methanol in geschlossener Form (SWG)

Für die Versuchsabschnitte 2 bis 4 ist die Konzentration an DOC im Vorlagebehälter ebenfalls kontrolliert worden. Aufgrund eines Messfehlers, verursacht durch das DOC-Analysengerät, lieferten die Messungen erst ab dem 50. Versuchstag verwertbare Ergebnisse. Die Lagerzeit der Vorlage von drei Tagen ist in den meisten Fällen nicht überschritten worden. Bild 5-21 stellt die Abnahme über vier Tage dar. Die Konzentration von 35 mg DOC/l wird nicht unterschritten, aber nähert sich diesem Wert an. Eine Nachdosierung würde das Risiko der Unterschreitung verringern.

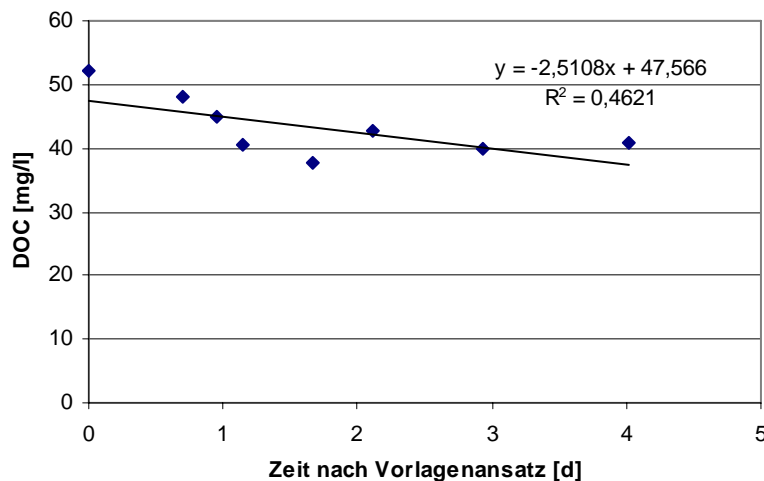


Bild 5-21: Messung der Kohlenstoffkonzentration im Vorlagebehälter über die Lagerdauer von maximal 3,5 Tagen

Für die Betrachtung des Umsatzes an Kohlenstoff (Anlage 6) erfolgt die Berechnung der Zulaufkonzentration anhand der Geradengleichung in Bild 5-21. Mit der stöchiometrischen Gleichung (2-4) ist die benötigte Kohlenstoffmenge für die Eisenreduktion zu errechnen. Sie stellt einen Anteil des gesamten verbrauchten Kohlenstoffs von maximal 35 % dar. Hieraus

wird deutlich, dass nur ein Bruchteil des zugegebenen Kohlenstoffs für die Eisenreduktion benötigt wird. Es ist zu vermuten, dass der restliche Anteil für die Ausbildung der anaeroben Verhältnisse und für die Reduktion von Sulfat verwendet wird. Ob an einigen, gering durchströmten Bereichen Sulfatreduktion stattfindet, lässt sich erst bei der Begutachtung der Filterschüttung feststellen. In einer vorangegangenen Arbeit ließen sich beim Öffnen der Reaktoren Bereiche mit schwarzer Verfärbung, was auf Eisensulfide hinweist, erkennen. Die Voraussetzung für die Bildung von Eisensulfid ist die Reduktion des Sulfates.

#### Auswertung der Eisenbildungsgeschwindigkeit

Mit der Zugabe von Kohlenstoff setzt der Prozess der Ausbildung anaerober Verhältnisse in den Versuchsreaktoren nach Gleichung (2-3) ein. Das Redoxpotential von 20 bis 25 mV stellt den Bereich dar, in dem die Reduktion von dreiwertigem zu zweiwertigem gelöstem Eisen stattfindet. Diese Bedingungen werden schon in dem Spülzyklus erfüllt. Die Zehrung des Sauerstoffs könnte durch das Lösen von organischem Kohlenstoff der Hanffasern bewerkstelligt werden, da keine weitere Quelle vorhanden ist. Der Verlauf des Redoxpotentials in den beiden Zellen ist in Anlage 6 (Bild A6- 1 und Bild A6- 2) zu finden.

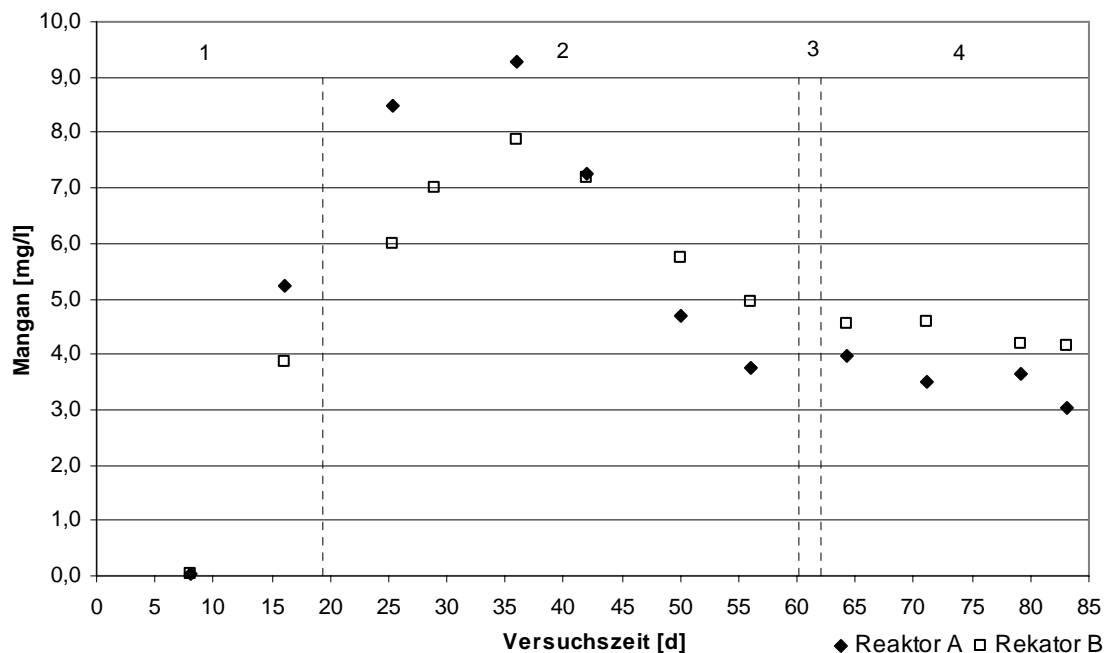


Bild 5-22: Mangankonzentration für die Reaktoren A und B

Trotz der für die Eisenreduktion günstigen Milieubedingungen steigt die Konzentration an  $\text{Fe}^{2+}$  zu Beginn nur langsam an. Die Manganreduktion als Konkurrenzreaktion ist ein Grund für die Begrenzung. In Bild 5-22 wird die höchste Mangankonzentration in der ersten Hälfte

des zweiten Versuchsabschnittes erreicht. Im Vergleich mit dem Bild 5-23 und Bild 5-24, steigt die Eisenkonzentration bis zum 35. Tag nur langsam an. Ein Maximalwert wird während der gesamten Versuchsdauer nicht erreicht. Zum Ende des zweiten Untersuchungsabschnittes, mit dem stündlichen Durchfluss von 9,12 ml/h, ist für die Zelle A eine abnehmende Eisenkonzentration und bei Zelle B eine stagnierende Konzentration zu verzeichnen. Das gleich bleibende Konzentrationsniveau könnte die Erschöpfung der Eisenlösung bei diesem Durchsatz bedeuten. Um eine gezielte Aussage zu treffen, wäre eine längere Laufzeit unter diesen Bedingungen notwendig. Die Ursache für das Absinken in System A könnte durch Verschieben der Milieubedingungen verursacht worden sein. Mit dem Einsetzen der Abnahme der Fe-Konzentration ist in Bild 5-17 auch ein Anstieg des pH zu verzeichnen. Mit zunehmendem pH wird die Eisenlösung verringert. Äußere Einflüsse sind in diesem Zusammenhang auszuschließen, so dass die Veränderung eventuell in der Schüttung vorliegt.

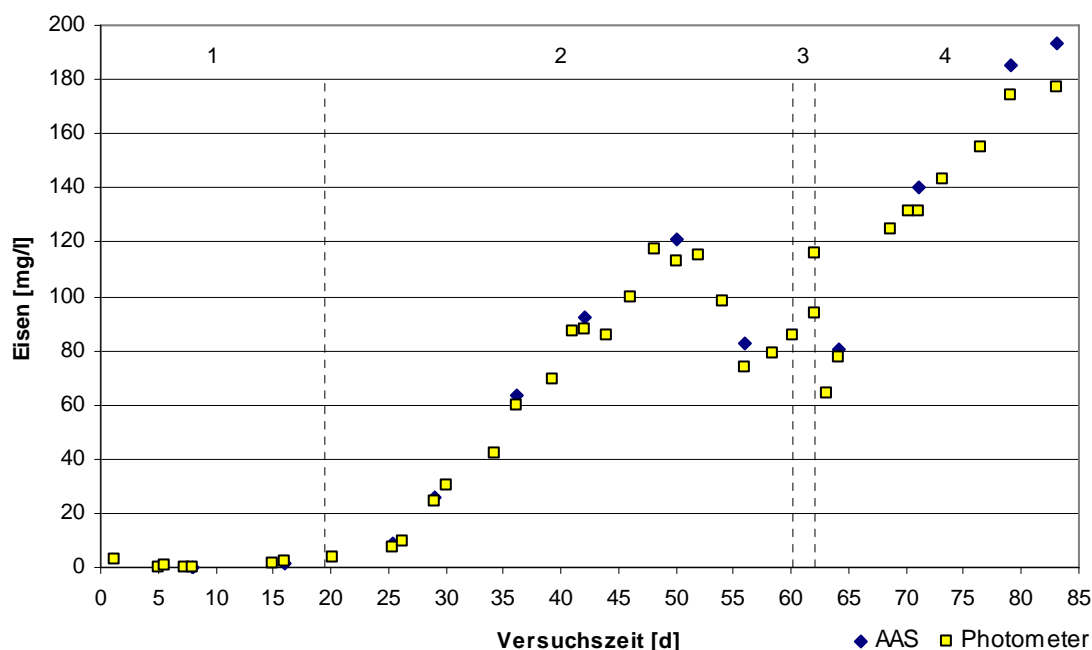


Bild 5-23: Verlauf der Eisenkonzentration im Versuchsreaktor A

Die durch das Ansaugen von Luft verursachte Störung des Redoxpotentials wirkt sich negativ auf die Eisenlösung aus. Die Untersuchungen der Proben ergaben einen starken Rückgang an gelöstem Eisen im Anlagenablauf, der in Bild 5-23 und Bild 5-24 dargestellt ist. Die zwei unterschiedlichen Eisenkonzentrationen beruhen auf verschiedenen Meßmethoden. Eine Abbildung bezüglich der kumulativen Eisenmenge, welche die Differenz zwischen gelöstem



und mit dem Seewasser zuströmenden Eisengehalt beschreibt, ist in Anlage 6 zu finden. Im vierten Versuchsbereich erhöht sich die Eisenkonzentration schnell. Durch den verringerten Durchfluss auf ca. 5 bis 6 ml/h erfolgt ein Anstieg der Verweilzeit, was die Ausbildung anaerober Verhältnisse beschleunigt. Der stetige Anstieg ab Versuchsstunde 70 lässt bis zur Stunde 83 keinen Maximalwert für die Eisenlösung erkennen. Es ist davon auszugehen, dass die Konzentration bei gegebenen Versuchsbedingungen weiterhin ansteigt. Bei Schlämmen in flüssiger Form wurden unter vergleichbaren Bedingungen maximale Eisenkonzentrationen um 300 mg/l (5,35 mmol/l) erzielt. Mit dem geochemischen Modell PhreeqC ist diese Obergrenze für die Eisen(II)-löslichkeit bestätigt worden [24].

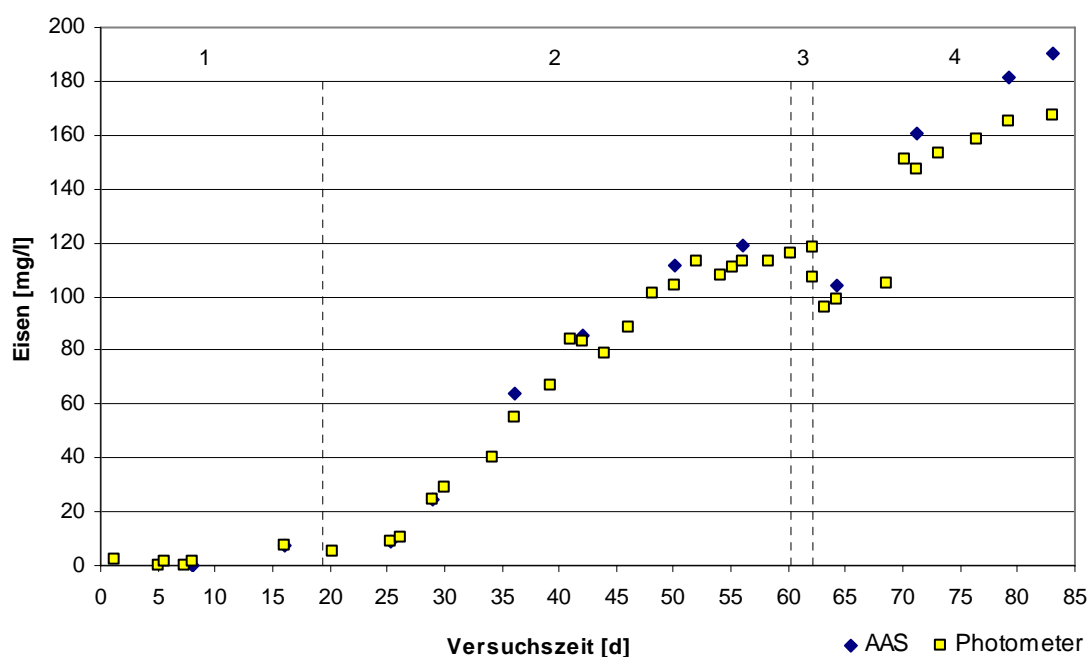


Bild 5-24: Verlauf der Eisenkonzentration im Versuchsreaktor B

Bei der reduktiven Lösung von Eisen werden dem Wasser Protonen entzogen, was sich im pH-Wert widerspiegelt, der mit Beginn des geringeren Durchsatzes stetig ansteigt. Die Säure wird in eine andere Form, das zweiwertige Eisen, überführt.

Die anfängliche Entsäuerung in Bild 5-25 ist auf die Lösung der alkalischen Bestandteile in den Pellets zurückzuführen. Bei optimalem Reaktionsverlauf ergibt sich keine Änderung für NP. In Bild 5-26 wird der angestrebte Arbeitsbereich zum Versuchsende nach 70 bis 75 Tagen erreicht. Aussagen über den weiteren Verlauf können nicht getroffen werden, doch ist zu vermuten, dass dieses Niveau beibehalten wird. Findet neben der Eisenreduktion jedoch auch in einigen Teilbereichen des Versuchsreaktors Sulfatreduktion statt, so wäre ein Anstieg

des Neutralisationspotentials des Anlagenablaufs im Vergleich zum NP des Restseewassers zu verzeichnen.

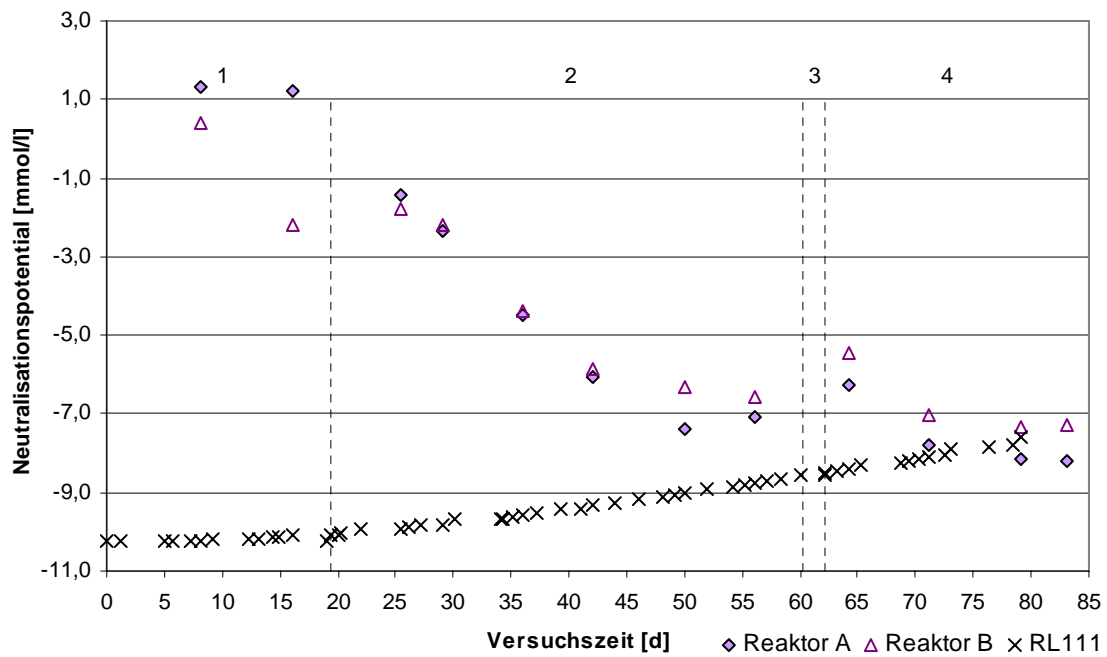


Bild 5-25: Verlauf des Neutralisationspotentials der Reaktoren A und B mit der Annäherung an das NP des Restseewassers RL 111

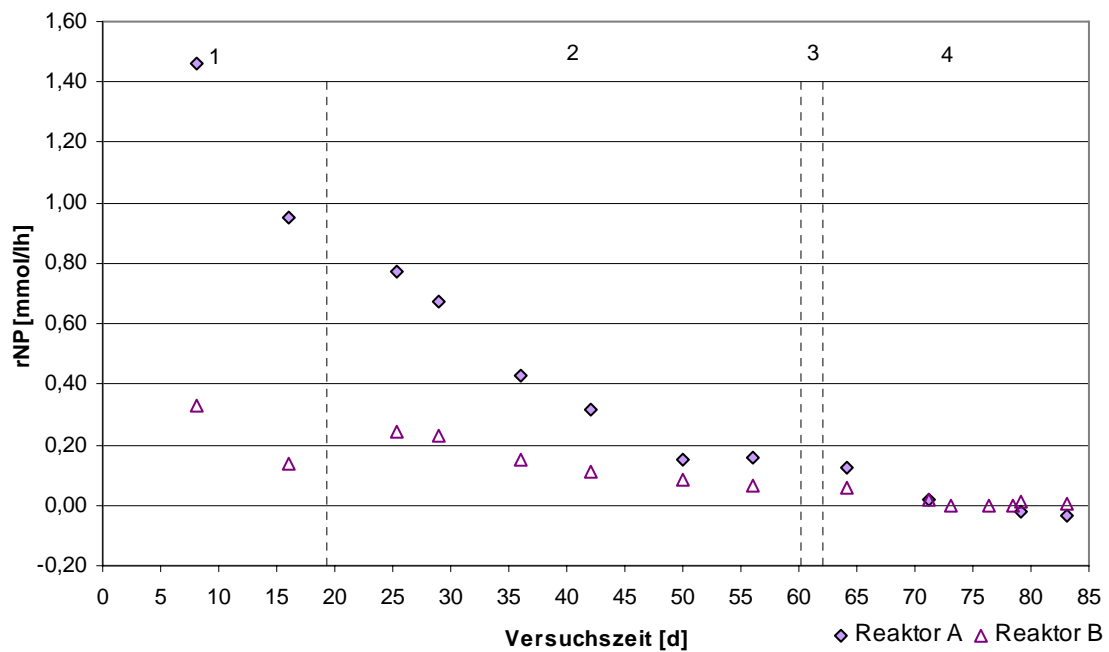


Bild 5-26: Verlauf der Änderungsgeschwindigkeit  $r_{NP}$  des Neutralisationspotentials für beide Versuchsreaktoren

Die Bewertung der Raum-Zeit-Ausbeute und der oberflächenbezogenen Eisenlösungsrate soll ausschließlich auf den Eisenvorrat in den Pellets bestimmt werden. Es wird davon

ausgegangen, dass die mit dem Restseewasser zuströmende Eisenmenge, hauptsächlich aus dreiwertigem Eisen bestehend, vollständig reduziert wird. Die Differenz von gemessener Gesamteisenkonzentration und zuströmender Eisenfracht ergibt die vorliegende Menge an gelöstem Eisen für die Pellets. In Bild 5-27 und Bild 5-28 sind die Bildungsraten für die beiden Reaktoren über den Versuchsverlauf aufgetragen. Für das System A ergeben sich keine nennenswerten Unterschiede zwischen der oberflächen- und volumenbezogenen Eisenbildungsgeschwindigkeit.

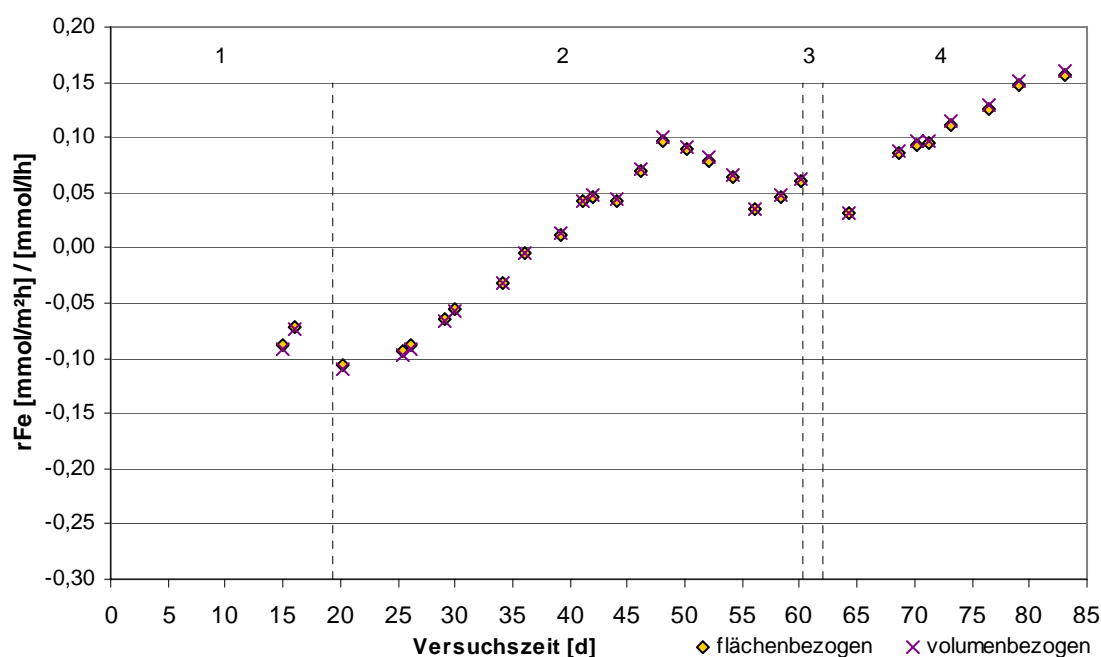


Bild 5-27: Eisenbildungsrate  $r_{Fe}$  des Versuchsreaktors A bezogen auf die Oberfläche der Eisen-Hanf-Pellet-Filterschüttung, sowie auf das Schüttvolumen

Die nach 83 Stunden erzielte Eisenlösegeschwindigkeit beträgt die volumenbezogene Rate 0,16 mmol/(l\*h). Dies entspricht dem 10-fachen der Löserate für Eisenschlämme, die als Suspension verwendet wurden (0,018 bis 0,01 mmol/(l\*h)) [24].

Bei dem Vergleich von Bild 5-27 und Bild 5-28 ist eine leicht höhere oberflächenbezogene Eisen(II)-Lösungsgeschwindigkeit für den Reaktor B zu verzeichnen. Die Annahme der Steigerung der Reduktionsrate mit einem Zuwachs an verfügbarer Partikeloberfläche wird für eine Versuchszeit von 83 Stunden nicht bestätigt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass sich noch keine konstanten Versuchsbedingungen eingestellt haben und die weitere Entwicklung der Eisen(II)-Bildungsgeschwindigkeit in diese Aussage mit einbezogen werden müsste. Weiterhin besteht die Möglichkeit der längeren Einarbeitungsphase für den Reaktor A. Die volumenbezogenen Umsatzraten unterscheiden sich für die Filterschüttungen kaum.

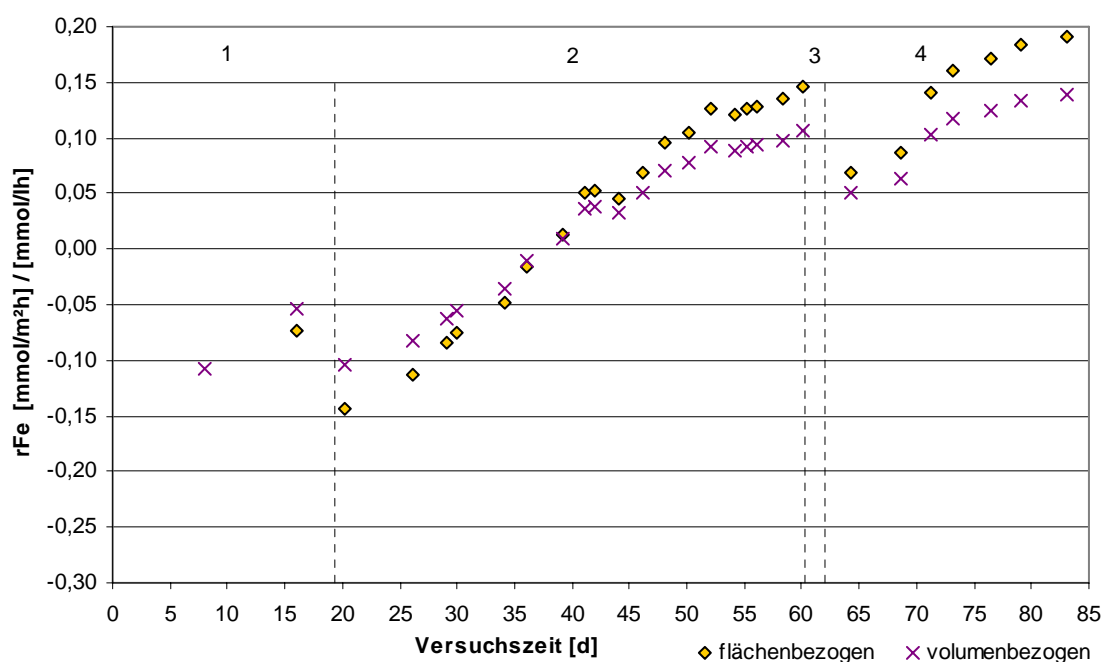


Bild 5-28: Eisenbildungsrate  $r_{Fe}$  des Versuchsreaktors B bezogen auf die Oberfläche der Eisen-Hanf-Pellet-Filterschüttung, sowie auf das Schüttvolumen

### 5.3 Fällung überschüssiger Sulfide

Die wesentlichen Ergebnisse der durchgeführten Versuche sind in Tabelle 5-4: sowie in Bild 5-29 dargestellt.

Tabelle 5-4: Charakteristische Parameter der Sulfidfällungsversuche

Parameter	Dimension	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
wirksamer Korndurchmesser	[mm]	2,70	6,65	4,05	2,45
Kornoberfläche	[m <sup>2</sup> ]	ca. 4,2	ca. 1,7	ca. 3,1	ca. 5,7
Filtergeschwindigkeit	[m/h]	0,47/0,25	0,24	0,31	0,36
durchgesetztes Wasservolumen	[m <sup>3</sup> ]	1,59	1,05	1,32	3,75
ausgetauschte Bettvolumina	[l]	1748	1152	1325	3747
Eisendepot	[mmol]	2640	3085	3745	12482
akkumulierte Stoffmenge an Sulfid	[mmol]	2100	2040	3910	14900
Fe/S-Verhältnis	[1]	1,26	1,51	0,94	0,82
Wirkungsgrad für FeS	[%]	79	66	106	123
Wirkungsgrad für Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	[%]	58	50	80	92

In Folge der unterschiedlichen Kornklassen ergeben sich hinsichtlich der Sulfidabreinigung bei den durchgeführten Versuchen deutliche Unterschiede. Die Ursachen liegen neben den verfügbaren Kornoberflächen auch im Anteil der Korndiffusion sowie Dispersion begründet.

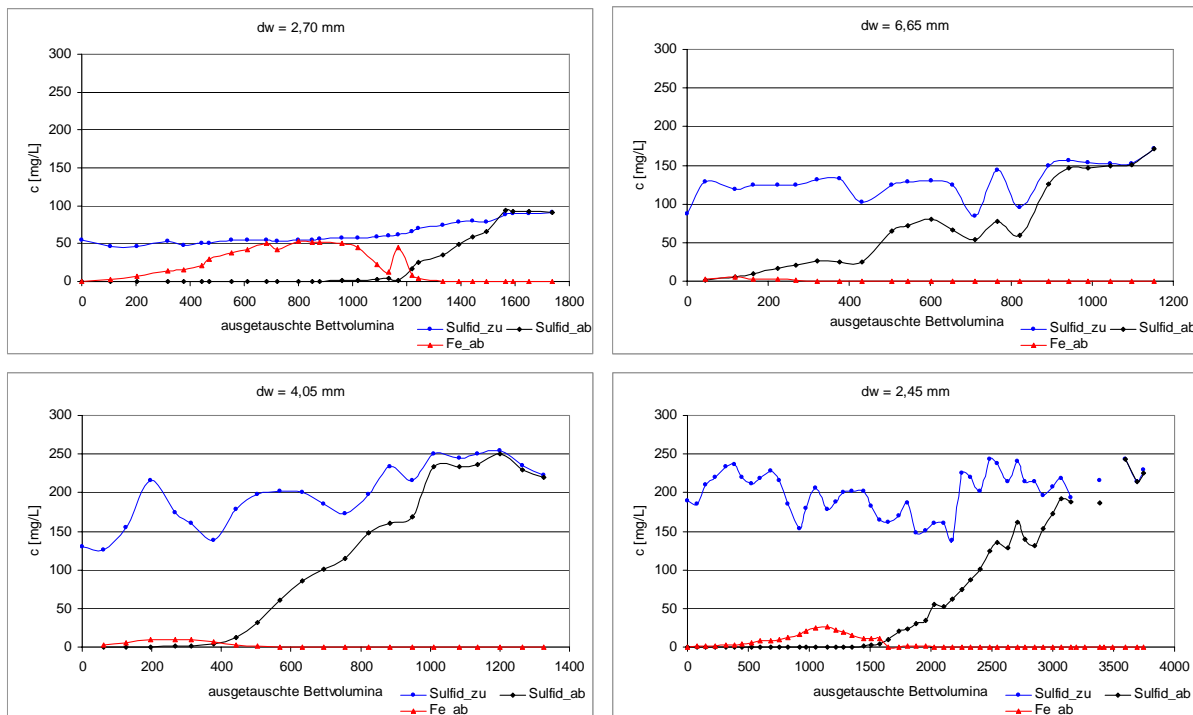
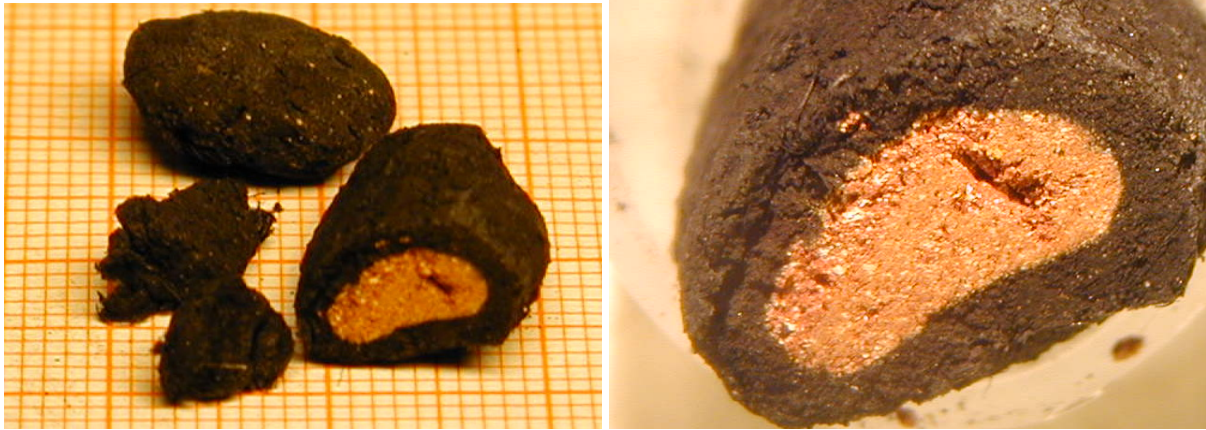


Bild 5-29: Sulfiddurchbruch bei unterschiedlichen Adsorptionsmaterialien

Mit allen verwendeten Adsorber-Materialien konnte anfangs eine vollständige Sulfidabreinigung erzielt werden. Der sich anschließende Sulfid-Durchbruch setzte nach unterschiedlich langer Filterlaufzeit ein und unterschied sich weiterhin in der Breite der Durchbruchskurve. Vorteilhaft wirken sich diesbezüglich möglichst eng klassierte Körnungen aus, da sowohl das Strömungsprofil der Packung als auch das Sulfidbindevermögen der Einzelpartikeln nur geringe Variabilitäten aufweisen.

Der Stofftransport in die Pellets hinein kann nur durch Diffusion erfolgen. Deshalb blieb bei den größeren Pellets innerhalb der Versuchsdauer mehr Material ungenutzt (s. Bild 5-30). Während das kleinere Pellet in Bild 5-30: links unten mit etwa 6 mm Durchmesser vollständig durch Sulfideinlagerung verfärbt wurde, sind bei dem größeren Pellet mit etwa 12 mm Durchmesser Eindringtiefen von ca. 2,5 mm vorhanden. Einfluss auf die Eindringtiefe wird aber auch von der Sulfidkonzentration im Wasser ausgeübt.



*Bild 5-30: Ansicht und Schnittdarstellungen im Versuch 2 verwendeter Pellets*

Bei sehr kleinen Adsorber-Partikeln erfolgt eine unerwünschte reduktive Freisetzung von Eisen(II). Diese muss minimiert werden, da somit der Erfolg des mikrobiellen Entsäuerungsverfahrens gemindert werden würde.

Aus den bisher untersuchten Materialien leitet sich ab, dass die Kornklasse 2,0 bis 6,3 mm den gestellten Anforderungen am besten gerecht wird. Entsprechend der Durchbruchcharakteristik der Filterschüttung muss die sukzessive Ergänzung mit frischem Adsorber-Material und die Entfernung des verbrauchten Altmaterials vorgenommen werden. Durch eine wechselnde Kaskadenschaltung mehrerer Filter kann die maximale Beladung des Adsorber-Materials zweckmäßig ohne Sulfiddurchbruch realisiert werden.

## 6 Kostenermittlung

Für die Herstellung von Agglomeraten sind überschlägig die Produktionskosten zu ermitteln. Die Auslegung der verfahrenstechnischen Anlage wird für ein konkretes Beispiel durchgeführt. Als Produktionsstätte ist die in Lichterfeld betriebene Grubenwasserreinigungsanlage gewählt worden. Die Kalkulation erfolgt für eine fest installierte Anlage an diesem Standort. Da an diesem Standort eine Auslastung der Produktionsanlagen im Dreischicht-System auf Grund der anfallenden EHS-Mengen nicht möglich ist, stellen diesbezügliche Betrachtungen eine Übertragung auf andere GWRA dar. Entsprechende Kapazitäten sind im Lausitzer Revier vorhanden (persönliche Mitteilung Dr. Rolland, Vattenfall Europe Mining AG).

Am Beispiel einer möglichen Behandlung des Tagebaurestsee 111 durch mikrobielle Sulfatreduktion erfolgt überschlägig die Ermittlung der benötigten Pelletmenge, die zur reduktiven Eisenlösung notwendig ist. Als Ergebnis sollen die durch den Einsatz von Pellets verursachten anteiligen Kosten je behandelten Kubikmeter Wasser berechnet werden.

### 6.1 Herstellungskosten der Pellets

#### 6.1.1 Gewählte Verfahrenskombination

In Bild 6-1 ist ein Schema für die Reihenfolge der einzelnen Anlagenkomponenten abgebildet. Das Absetzbecken (1) für den Dünnschlamm ist auf dem Gelände der GWRA bereits vorhanden und wird in die Kalkulation nicht mit einbezogen. Von dort aus wird der Dünnschlamm mit Feststoffgehalten von rund 0,3 % über eine Pumpe zum Bandeindicker (6) gefördert. Unmittelbar vor der Aufgabe auf das Siebband wird der Schlamm mit FHM versetzt, so dass sich die Entwässerungseigenschaften aufgrund der Bildung von größeren Flockenstrukturen verbessern. Das Ansetzen der Flockungshilfsmittellösung erfolgt in einem Rührbehälter (3). Vom Bandeindicker wird der Schlamm in einen Zwischenspeicher (8) geleitet. Das Fassungsvermögen des Beckens beträgt zirka 15 m<sup>3</sup>. Dieses Volumen ergibt sich aus der Zwischenspeicherung des Schlammes zwischen zwei Tagen. Als Betriebszeit für die Kammerfilterpresse werden 10 Stunden veranschlagt. Die Beschickung der MKFP erfolgt unmittelbar vom Zwischenspeicherbecken über eine Pumpe. Als Pumpentyp werden Exzentrerschneckenpumpen oder Kolbenpumpen vorgeschlagen. Sie gewährleisten einen

schonenden Transport der Flocken. Da der eingedickte Schlamm im Speicherbecken kontinuierlich gerührt wird, besteht die Gefahr der Flockenzerstörung. Das Nachflocken unmittelbar vor dem Eintritt in die MKFP (10) könnte die Flockenstruktur verbessern. Dieses Vorgehen ist in den kleintechnischen Versuchen nicht untersucht worden, findet aber zum Beispiel Anwendung bei der Entwässerung von Filterspülschlämmen in einem sächsischen Wasserwerk. Für den Entwässerungszyklus auf der Membrankammerfilterpresse werden rund 2 h veranschlagt. Dem Beschicken der Presse bei Drücken zwischen 10 und 16 bar schließt sich das Nachpressen mittels druckluft- oder wasserbeaufschlagter Membran an. Nach dem Öffnen der Filterpresse fällt der Kuchen in einen Schneckenförderer und wird direkt, ohne einen Zwischenspeicher, zum Pelletiermischer transportiert. Der Beschickungsvorgang des Pelletiermischers ist manuell vorgesehen. Für das Trocken der Agglomerate bei Raumtemperatur sollten diese flächig ausgebreitet gelagert werden. Die täglichen anfallenden Pelletmengen verursachen einen großen Flächenbedarf für den Trocknungsprozess. Die Unterbringung der einzelnen Apparaturen erfordert den Neubau einer Produktionshalle.

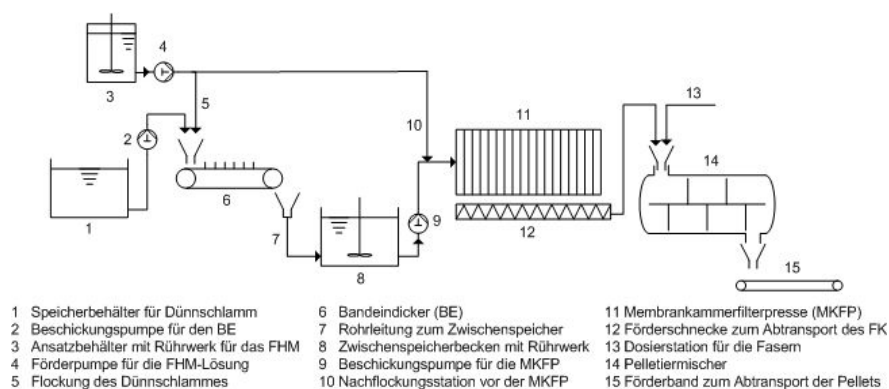


Bild 6-1: Vorschlag für eine Verfahrenskombination der Entwässerung und Pelletierung von Eisenhydroxidschlämmen

### 6.1.2 Investitionskosten und jährliche Betriebskosten des Verfahrens

In Tabelle 6-1 sind die veranschlagten Investitionskosten für die einzelnen Prozessstufen aufgelistet. Die Anlagen zur Schlammentwässerung enthalten folgende Behandlungsapparaturen: Die Konditionierungsstation (mit dem Ansatzbehälter für das FHM und der Fördereinrichtung), den Bandeindicker, die Beschickungspumpe für die Kammerfilterpresse, und die Druckentwässerungsstation mit der MKFP und dem Schneckenförderer zum Abtransport des Filterkuchens. Mit dem Bandeindicker der Bandbreite von 1,10 m können



Durchsätze von 20 m<sup>3</sup>/h realisiert werden. Bei der Kammerfilterpresse handelt es sich um eine Seitenholmpresse mit 50 Kammern, bei der die Platten Abmaße von 1,20 x 1,20 m haben. Das Gesamtkammervolumen der MFKP beträgt 1,7 m<sup>3</sup>. Für die Abreinigung der Filtertücher ist eine Hochdruckpumpe zur Erzeugung von 100 bar Wasserdruck installiert. Die abgeschätzten Investitionskosten für diesen Teil der Anlagen zur Schlamm entwässerung beziehen sich auf Angaben der Firma PASSAVANT-ROEDIGER.

*Tabelle 6-1: Anfallende Investitionskosten für die verfahrenstechnischen Apparate der Schlammbehandlung mit ihren jährlichen Abschreibungssummen*

Anlage	Investitionskosten T €	Nutzungsdauer a	Abschreibung %	Abschreibungs- summe T €/a
Beschickungspumpe für den Bandeindicker	2	10	10	0,2
Anlagen zur Schlamm- entwässerung	600	15	7	42
Zwischenspeicherbecken ca. 15 m <sup>3</sup> mit Rührwerk	8	50	2	0,16
Schnecken- oder Trog- kettenförderer zum Mischer	30	15	7	2,1
Pelletiermischer	40	15	7	2,8
Produktionshalle	98	20	5	4,9
<b>Summe</b>	<b>778</b>			<b>52,16</b>

Für den Pelletiermischer wird eine diskontinuierliche Ausführung (Typ FKM 300) der Firma GEBRÜDER LÖDIGE MASCHINENBAU GmbH, mit einem maximalen Nutzvolumen von 210 l, verwendet. Die Kosten für die Produktionshalle errechnen sich aus den Hallenabmaßen von 14 x 14 x 5 m ( $L \times B \times H$ ) und einem Preis von 100 €/je m<sup>3</sup> umbauten Raum.

Die Kalkulation für die Produktionskosten der Pellets erfolgt anhand der jährlich für den Produktionsprozess anfallenden Betriebskosten die in nachfolgender Tabelle aufgelistet sind. Die Kosten für Reparatur und Wartung sind mit 3 % bzw. 5 % der Investitionskosten veranschlagt.

Tabelle 6-2: Jährliche Betriebskosten für den gesamten Herstellungsprozess der Pellets

Kostenstelle	Preis in T € (Produktion 8h/d)	Preis in T € (Produktion 24h/d)
Kapitaldienst		
5,0 % Zinsen (mit Tilgung)	38,9	38,9
Abschreibung	52,16	52,16
Reparatur und Wartung	23,34	38,9
Personal	35	105
Verbrauchsmaterial für den Prozess:		
Hanf	30	90
FHM	10	30
Energiekosten:		
Strom Licht	0,34	1,08
Strom Schlammwässerung	3,12	9,36
Strom Mischer	2,5	7,5
Strom Rührwerk	2	6
Heizung	3,1	4,7
<b>Summe</b>	<b>200,46</b>	<b>383,6</b>

Für die Betreuung der Anlage wird eine Personalstelle pro Schicht kalkuliert. Aufgrund des Standortes auf der Grubenwasserreinigungsanlage können durch das dort schon vorhandene Personal teilweise Arbeiten übernommen.

Als Verbrauchsmaterialien fallen Flockungschemikalien und Hanffaser an. Der bisher sonst kaum verwertbare Anteil an Kurzfasern liegt bei ca. 15 % des Hanfstrohs [7]. Entsprechend der Anbaumenge fallen in Deutschland ca. 1.800 t/a und in den EU-Ländern ca. 14.000 t/a Hanf-Kurzfasern an [16].

Die Energiekosten unterteilen sich weiterhin in Licht, Heizung und Strom für die verfahrenstechnischen Geräte (Mischer, Rührer, Kammerfilterpresse). Die Kosten für das Licht und die Heizung beziehen sich auf die Abmaße der errichteten Fertigungshalle und ergeben sich mit einem Verbrauch von 60 W/m<sup>2</sup> respektive 12 W/m<sup>3</sup> für die Heizungskosten (persönliche Mitteilung von Herrn Brandes, Ingenieurbüro Brandes & Kopp).

### 6.1.3 Ermittlung der jährlich anfallenden Pelletmengen

Die Dimensionierung der Anlagenteile bezieht sich auf den momentan in der GWRA Lichterfeld anfallenden Volumenstrom an EHS von täglich 51.840 m<sup>3</sup>, mit einer Eisen(II)-Konzentration von 15,9 mg/l im Zulauf und ca. 2,5 mg/l im Ablauf. Anhand der Differenz zwischen Zu- und Ablauf ergibt sich ein Feststoffmassenstrom von 696 kg/d für Fe<sup>2+</sup> und

1329 kg/d für  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Der Dünnschlamm fällt mit einem Feststoffgehalt von 0,3 % an und wird durch die Konditionierung mit Flockungshilfsmittel (FHM-Konzentration zwischen 5 und 8 kg FHM / t TS) und der Entwässerung auf dem Bandeindicker auf 6 % TS eingedickt. Es wird davon ausgegangen, dass der gesamte anfallende Schlamm verarbeitet wird. Mit dieser Ausgangsbedingung ergeben sich die Volumina für die Schlämme nach Tabelle 6-3. Diese lassen eine Produktion der Pellets nur im Einschichtbetrieb zu.

*Tabelle 6-3: Auflistung der in der GWRA Lichterfeld täglich anfallenden Schlammvolumina*

Zeile	Schlammart	Schlammvolumen m <sup>3</sup>	Feststoffgehalt %
1	Dünnschlammvolumen	430	0,3
2	Dickschlammvolumen	22	6
3	Filterkuchenvolumen	3,7	35

Die Bezugsgröße für die Ermittlung der einzelnen Schlammvolumina stellt die Feststoffkonzentration von 1288 kg  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ /d dar. Für die Zeilen 1 und 2 erfolgt, aufgrund des hohen Wasseranteils der Suspensionen, die Berechnung mit einer Dichte von 1000 kg/m<sup>3</sup>. Für den Filterkuchen wird ein Feststoffgehalt von 35 % angenommen. Über die Dichte des Feststoffes von 2800 kg/m<sup>3</sup> und die Dichte des flüssigen Mediums mit 1000 kg/m<sup>3</sup> ergibt sich die Mischdichte für den Filterkuchen mit 1630 kg/m<sup>3</sup>. In Tabelle 6-4 ist die tägliche Durchsatzmenge für den Pelletiermischer dargestellt. Das Gesamtaufgabevolumen, bestehend aus dem entwässerten Schlamm und der Fasermenge, errechnet sich zu 6,3 t. Es wird davon ausgegangen, dass der Feststoffgehalt nach der dosierten Zugabe von Hanffasern nahezu unverändert bleibt. Der Anteil von 70 bis 75 % für die Korngrößenklasse  $3,0 < d < 8,0$  mm geht auf die in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Experimente zurück. Nach den ersten Versuchsdurchführungen an der großtechnischen Pelletieranlage ist diese Annahme auf ihre Gültigkeit hin zu überprüfen. Die verwertbare Menge an Pellets mit einem Feststoffgehalt von 70 % in Zeile 7 entspricht dem Gewicht der Pellets nach der Trocknung bei Raumtemperatur.

*Tabelle 6-4: Durchsatzmengen des Pelletiermischers und der damit entstehende Produktstrom*

1	Aufgabemenge Schlamm (TS = 35 %)	6,03 t/d
2	Aufgabemenge Fasern	0,27 t/d
3	Gesamtaufgabemenge	6,30 t/d
4	Gewünschte Partikelgrößen	3,0 - 8,0 mm
5	Anteil der Partikel an der Gesamtmasse	70 - 75 %
6	Verwertbare Menge an Pellets (TS = 35 %)	4,60 t/d
7	Verwertbare Menge an Pellets (TS = 70 %)	2,30 t/d

In einem Jahr ist die Produktion von zirka 530 t Pellets möglich. Voraussetzung dafür sind gleich bleibende Volumenströme und Eisenkonzentrationen im Zulauf für die GWRA sowie der ungestörte Prozessablauf von der Entwässerung bis zur Pelletierung. In Anlage 7 sind die jährlichen Pelletmengen noch einmal zusammenfassend abgebildet.

Zusammen mit den jährlichen Betriebskosten in der Höhe von 200.460 € aus Tabelle 6-2, ergeben sich spezifische Kosten von 380 €/t Pellets.

Errichtet man die vorgeschlagene Anlage an einem Standort, bei welchem die Fertigung der Pellets nicht durch die Schlammmenge limitiert wird, ergibt sich bei maximaler Anlagenauslastung im Dreischicht-System der in Tabelle 6-5 und Anlage 7 ermittelte Produktstrom.

*Tabelle 6-5: Durchsatzmengen und Produktstrom bei maximaler Anlagenauslastung*

1	Filterkuchenvolumen (TS = 35 %)	15,3 m <sup>3</sup> /d
2	Aufgabemenge Schlamm (TS = 35 %)	24,9 t/d
3	Aufgabemenge Fasern	1,1 t/d
4	Gesamtaufgabemenge	26,0 t/d
5	Gewünschte Partikelgrößen	3,0 - 8,0 mm
6	Anteil der Partikel an der Gesamtmasse	70 - 75 %
7	Verwertbare Menge an Pellets (TS = 35 %)	19,0 t/d
8	Verwertbare Menge an Pellets (TS = 70 %)	9,5 t/d

Mit den in Tabelle 6-2 ausgewiesenen Betriebskosten ergeben sich die spezifischen Kosten zu 175 €/t Pellets.

## **6.2 Verwendung der Pellets bei der mikrobiellen Behandlung von bergbaulich veränderten Wässern**

Um schwefelsaure Oberflächenwässer ( $\text{pH} < 3,0$ ) einer biologischen Behandlung zuzuführen, ist die Korrektur des pH-Wertes erforderlich. Das kann durch reduktive Eisenlösung erreicht werden [24]. Gleichzeitig erhöht sich dadurch die Verfügbarkeit von Eisen(II) für die angestrebte Eisensulfidfällung.

Bei einer sehr weit reichenden Reduktion von Sulfat übersteigt der Eisen(II)-Bedarf die Löslichkeit im Prozesswasser, so dass überschüssige Sulfide mit einer nachgeschalteten Fällung entfernt werden müssen. Dieser Verfahrensschritt ist sowohl bei der Behandlung von Oberflächen- wie auch Kippengrundwässern relevant.

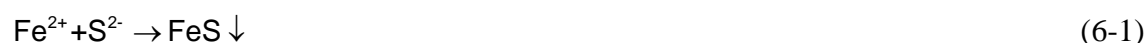
Notwendige Menge an Agglomeraten für die Behandlung des Restsees 111

Für die Berechnung gelten nachfolgende Hintergrundkonzentrationen für Eisen und Sulfat, welche im Tagebaurestsee 111 anzutreffen sind:

- Sulfatkonzentration: 14,58 mmol/l
- Eisenkonzentration: 2,32 mmol/l

Die Absenkung des Sulfatgehaltes im Seewasser soll durch die Behandlung bis auf den Wert von 6,25 mmol/l erfolgen [24].

Experimente zur biochemischen Sulfatreduktion am Lehrstuhl Wassertechnik haben gezeigt, dass das durch die Stöchiometrie (Gleichung (6-1)) vorgegebene Verhältnis von Schwefel zu Eisen (S/Fe) nicht dem Ergebnis der Untersuchungen entspricht.



Die Bilanzierung der Zu- und Ablaufwässer hinsichtlich ihrer Eisen-, Sulfat- und Sulfidfrachten lieferten eine im Vergleich zum Eisen höhere Menge an Schwefel. Alterungsprozesse und Umkristallisation verursachen einen geringeren Eisenbedarf. Das Verhältnis Schwefel zu Eisen ist verweilzeitabhängig und wird für den Dauerbetrieb der Anlagen mit ca. 1,3 angegeben. [24].

Der Tagebausee hat ein Gesamtseewasservolumen von 500.000 m<sup>3</sup>. Es wird ein Behandlungszeitraum von 5 Jahren angestrebt. In Tabelle 6-6 sind die vorhanden und erforderlichen Stoffmengen an Sulfat und Eisen für einen jährlich zu behandelnden Volumenstrom von 100.000 m<sup>3</sup> aufgelistet.

*Tabelle 6-6: Auflistung der notwendigen Pelletmenge für die Behandlung des RL 111 mit einem Seewasservolumen von 500.000 m<sup>3</sup> für einen Behandlungszeitraum von 5 Jahren*

1	<b>Behandlungsvolumen in einem Jahr</b>	<b>100.000 m<sup>3</sup></b>
2	umzusetzende Sulfatmenge	833.333 mol
3	benötigte Eisenmenge	626.500 mol
4	im Seewasser enthaltene Eisenmenge	232.140 mol
5	durch die Pellets zur Verfügung zu stellende Eisenmenge	394.360 mol
6	Eisenmenge pro Tonne	5.357 mol/t
7	benötigte Masse an Pellets	74 t
8	Kosten für eine Tonne Pellets	380 €/t
9	Gesamtkosten für die Pellets	28.120 €

Von der jährlich möglichen Produktionsmenge der Pellets werden nur rund 13 % für die Behandlung des Seewassers benötigt. Um den Prozess der Eisenreduktion in die Kostenkalkulation für die biochemische Sulfatreduktion mit einzubeziehen, sind die spezifischen Kosten für die Behandlung von einem Kubikmeter Seewasser anzugeben. Sie ergeben sich nach Tabelle 6-6 mit 0,281 €/m<sup>3</sup>. Bezogen auf die Menge an umgesetzten Sulfat ergibt sich ein Preis von 0,034 €/mol. Dabei ist es unerheblich, ob die Bereitstellung des additiven Eisens über die reduktive Eisenlösung oder die nachgeschaltene Fällung realisiert wird.

### **6.3 Fazit der Kostenanalyse**

Mit der Kalkulation des Schlammaufbereitungsverfahrens wurde gezeigt, dass die produzierbaren Pelletmengen den Bedarf für eine Behandlung des Seewasserkörpers des RL 111 um ein Vielfaches überschreiten können.

Die Entscheidung für eine ortsgebundene Produktionsstätte ist letztlich davon abhängig, ob die Behandlung durch mikrobielle Sulfatreduktion zukünftig bei einer Vielzahl von Tagebauseen bzw. Kippengrundwässer Anwendung finden wird.

Für die alleinige Wasserbehandlung im RL 111 ist die Verwendung einer mobilen Entwässerungs- und Pelletierungsanlage vorzuziehen. Die Investitionskosten für ein mobiles Verfahren wären bedeutend geringer, da Investitionskosten zum Beispiel für die Errichtung einer Produktionshalle und großer Zwischenspeicherbecken entfallen. Die spezifischen Kosten für die Pellets müssten unter diesen Bedingungen neu berechnet werden. Mobile Kammerfilterpressen sind bis zu 3,5 m<sup>3</sup> Gesamtkammervolumen erhältlich.

Für die Produktion von 400 t Pellets, die der Menge an Pellets für die Behandlung des RL 111 über 5 Jahre entspricht, wäre bei einem MKFP-Volumen von 1,7 m<sup>3</sup> (entspricht dem Volumen der kalkulierten Anlage) ein Zeitraum von 4 bis 5 Monaten zu veranschlagen.

Für den Fall des großtechnischen Einsatzes der Pellets an mehreren Behandlungsanlagen kommen für den Standort der Fertigungsstätte mehrere GWRA in Betracht, zumal die Eisenkonzentrationen im Zulauf und die Volumenströme bei einigen GWRA deutlich höher als in der Lichterfelder GWRA ausfallen. Eine Erhöhung der Schlammvolumina wirkt sich zum Beispiel, durch den Einsatz eines kontinuierlich betriebenen Pelletiermischers, positiv auf die Investitionskosten aus. Im Vergleich mit einer Apparatur im Chargenbetrieb halbieren

---

sich die Investitionskosten (persönliche Mitteilung von Herr Deumelandt, GEBRÜDER LÖDIGE). Für den anfallenden Produktstrom könnten, bei ausreichender Menge, weitere Einsatzgebiete, zum Beispiel für die Behandlung sulfatreicher Abwasserströme in der Industrie, untersucht werden.

## 7 Zusammenfassung

Die durch den Bergbau hervorgerufene Umschichtung von Bodenmaterial und die Beeinträchtigung des Wasserhaushaltes in der Lausitz verursachen nach der Stilllegung des Tagebaus eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung des wieder aufsteigenden Grundwassers. Während des aktiven Bergbaus kommt es durch die Abraumumlagerung zur Oxidation der in der Bodenmatrix gebundenen tertiären Minerale Pyrit und Markasit. Beim Wiederanstieg des Grundwasserspiegels werden diese Materialien gelöst und über weite Strecken transportiert. Das Wasser zeichnet sich durch hohe Eisengehalte, Sulfatgehalte und durch hohe Säurefrachten (Aciditäten) aus. Beim Eintritt des anoxischen Grundwassers in den Tagebausee werden die mitgeführten Produkte oxidiert, wobei der Eisenanteil als amorphes Eisenhydroxid gefällt wird. Die eingetragenen Säurefrachten bewirken für einen Großteil der Tagebauseen in der Lausitz pH-Werte zwischen 2 und 3. Die Einleitung von bergbaulich beeinflusstem Seewasser in die Vorflut erfordert die Einhaltung der Einleitbedingungen. Bei der Behandlung ist einerseits der pH-Wert des Restseewassers bezüglich des pH-Wertes dem natürlichen Gewässer anzugleichen und andererseits die Sulfatkonzentration zu reduzieren. Die Verringerung des Sulfates ist mit Hilfe sulfatreduzierender Bakterien (SRB) zu bewerkstelligen. Ziel dieses Verfahrens ist die Fällung des Schwefels mit gelöstem Eisen zu Eisensulfid. Dies entspricht der Rückbildung in Pyrit. Voraussetzung für die Fällung von Sulfiden ist eine ausreichende Verfügbarkeit an  $\text{Fe}^{2+}$ . Aufgrund der oxischen Bedingungen in den Tagebauseen ist die Sulfatkonzentration im Seewasser sehr gering. Die Zugabe von externen Eisenquellen ist somit unerlässlich. Amorphes Eisenhydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) hat sich als geeignet herausgestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Eignung von entwässerten und im Anschluss daran pelletierten Eisenschlämmen untersucht. Aus einer Auswahl von drei Schlämmen aus Grubenwasserreinigungsanlagen in Jänschwalde, Schwarze Pumpe und Lichterfeld fiel die Wahl auf den Schlamm der letztgenannten Anlage. Mit ihm wurden die Versuche durchgeführt. Der Behandlungsprozess für den Schlamm beinhaltet die folgenden Verfahrensschritte:

Konditionierung - Eindickung - Entwässerung - Pelletierung



Für die Ermittlung eines geeigneten Konditionierungsmittels sind unterschiedliche Flockungshilfsmittel (FHM) getestet worden. Der Auswahl schloss sich die experimentelle Untersuchung für die optimale FHM-Konzentration an. Hierfür wurden Reihenversuche durchgeführt. Die Beurteilung des Flockungsprozesses beruhte auf folgenden Parametern: Flockengröße, Schlammvolumen, Trübung des Überstandswassers und Wasserabgabevermögen. Die Untersuchungen ergaben keinen nennenswerten Unterschied für kationische und anionische FHM. Als Ergebnis der Analysen wird die optimale FHM-Konzentration zur Flockung des EHS aus Lichterfeld in einem Bereich von 5 bis 8 kg FHM / t TS angegeben.

Nach der Zugabe des FHM in die Schlamm suspension und einer 10-minütigen Absetzzeit wurde das geklärte Überstandswasser manuell abgeschöpft. Dieses Vorgehen entspricht in stark vereinfachter Art und Weise der Schlammeindickung. Hierdurch konnte der Feststoffgehalt um den Faktor 3 bis 4 gesteigert werden. Der Eingedickte Schlamm ist im Anschluss in die Rahmenfilterpresse (RFP) gepumpt worden. Die Beschickung sowie das Nachpressen waren anlagenbedingt nur bis zu einem Druckniveau von 8,5 bar realisierbar. Mit 1 Stunde Entwässerungszeit, 8,5 bar Betriebsdruck und der Flockungshilfsmittelkonzentration von 6 kg FHM / t TS, beträgt der maximale Feststoffgehalt 32 %. Die Struktur des Filterkuchens kann mit fest und brüchig beschrieben werden. Bei einer weiteren Druckerhöhung für die Beschickung oder das Nachpressen ist ebenfalls von einer Steigerung des Feststoffgehaltes auszugehen. Dies wirkt sich auch positiv auf den folgenden Verfahrensschritt der Pelletierung aus. Vor der Aufgabe des Filterkuchens (FK) in den Pflugscharmischer ist dieser manuell zerkleinert worden.

In Abhängigkeit des Feststoffgehaltes des FK wurde der benötigte Hanffaseranteil für die Pelletproduktion ermittelt. Ein weiterer beeinflussender Faktor für den Verlauf der Pelletierung ist der Energieeintrag in das System, der durch verschiedene Drehzahlbereiche während der Versuchsdurchführung variiert wurde. Die Kombination von geringem Feststoffgehalt und hoher Umdrehungsgeschwindigkeit hat sich als ungeeignet herausgestellt, da das Schlamm / Faser-Verhältnis (S / F) klein ist. Um einen möglichst geringen Faseranteil zu erzielen, sollte der Filterkuchen  $\geq 30$  % TS aufweisen. Damit sind S / F-Verhältnisse bis zu 20:1 möglich.

Für die Beurteilung des Pelletiererergebnisses sind Untersuchungen hinsichtlich der Korngrößenverteilung erfolgt. Die Verwendung des Produktes als Filterschüttung, macht die

Bestimmung der Probekörper- und Schüttdichte notwendig. Bezogen auf die zu errechnende Schüttgutoberfläche wurde die Sphärizität als Formfaktor berechnet. Über die realisierbaren Schütthöhen gaben Versuche zum Verhalten der Probekörper bei Druckbeanspruchung Auskunft.

Mit zwei unterschiedlichen Korngrößenfraktionen sind die Reaktoren für die Fluidzirkulationsanlage zur Bestimmung der Eisenbildungsgeschwindigkeit  $r_{Fe}$  bestückt worden. Die Ermittlung von  $r_{Fe}$  erfolgt bei definierten Durchströmungsgeschwindigkeiten. Die Beschickung mit aus dem Restloch 111 stammendem Seewasser, wird über einen diskontinuierlichen Pumpenbetrieb gewährleistet. Aufgrund der puffernden Wirkung der Pellets, bedingt durch den hohen alkalischen Anteil im Eisenhydroxidschlamm, sind nur sehr geringe Schütthöhen verwendet worden. Ergänzend zum gesamten Reaktorvolumen wurde Quarzsand eingesetzt. Durch die Verwendung unterschiedlicher Korngrößenfraktionen in den beiden Versuchsreaktoren kann eine volumenbezogene (Schüttvolumen der Pellets) und oberflächenbezogene Eisenbildungsrate bestimmt werden. Es sollte untersucht werden, ob sich in Abhängigkeit von der Schüttgutoberfläche Unterschiede in der Eisenlösung ergeben. Der relativ kurze Untersuchungszeitraum von 83 Tagen lieferte bezüglich der unterschiedlichen Oberflächen keine eindeutige Aussage. Entgegengesetzt der Annahme von einer höheren Lösegeschwindigkeit für eine größere Oberfläche und daraus längeren Kontaktzeit, ist eine geringfügig höhere Rate für die größeren Partikel, von 0,19 mmol/m<sup>2</sup>h zu 0,16 mmol/m<sup>2</sup>h, ermittelt worden. Zwischen der volumen- und oberflächenbezogenen Eisenlöserate sind ebenfalls keine relevanten Unterschiede vorhanden. Vergleichend zur Raum-Zeit-Ausbeute von Eisenhydroxidschlamm suspensionen erhöht sich die Eisenlöserate jedoch um das 10-fache.

Anhand der ermittelten Prozess- und Produktparameter, von der Schlammbehandlung bis hin zu den Löseversuchen, ist die Abschätzung der Produktions- sowie anteiligen Seewasserbehandlungskosten durchgeführt worden.

Die Berechnung der Kosten für die Pelletproduktion beruht auf der Auslegung einer standortbezogenen Schlammbehandlungsanlage. Als Standort wurde die GWRA Lichterfeld gewählt. Dort anfallende Volumenströme sind die Grundlage für die Dimensionierung der einzelnen Anlagenteile. Die spezifischen Kosten für eine Tonne Pellets errechnen sich für diesen Standort zu 380 €. Unter günstigeren Fertigungsbedingungen kann eine Halbierung der Kosten erreicht werden.

Als Szenario für die Kalkulation der anteiligen Kosten durch die Bereitstellung externer Eisenquellen bei der Behandlung schwefelsaurer Wässer durch biochemische Sulfatreduktion wird eine Behandlung des RL 111 betrachtet. Mit einer definierten Absenkung der Sulfatkonzentration um 8 mol/l ergibt sich ein Preis für die Bereitstellung von externen Eisenquellen von 0,28 €/m<sup>3</sup>. Um die Übertragbarkeit auf weitere Tagebauseen zu gewährleisten, wird der Preis für die Entfernung von einem Mol Sulfat bestimmt. Er beträgt 0,034 €/mol Sulfat.

## 8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Übersicht der gängigsten Äquivalentdurchmesser	23
Tabelle 3-1: Grubenwasserreinigungsanlagen	26
Tabelle 3-2: Eisenkonzentration einer Auswahl von Grubenwasserbehandlungsanlagen	27
Tabelle 3-3: Verwendete Flockungsmittel mit ihren Produkteigenschaften	28
Tabelle 3-4: Prüfsiebe nach Maschenweite für Siebung bei $t = 10$ min und $A = 1,5$ mm	34
Tabelle 3-5: Angaben über die Reaktorgrößen und die Schichthöhen der Filterschüttung bezogen auf Bild 3-6	37
Tabelle 4-1: Übersicht über Entwässerungsversuche in der Rahmenfilterpresse	44
Tabelle 4-2: Übersicht durchgeführte Versuche mit Schlammaufgabemengen von 400 g	45
Tabelle 4-3: Bezeichnungen der Versuche zur Sulfidabreinigung	48
Tabelle 5-1: Dichte in Abhängigkeit des S/F-Verhältnisses	63
Tabelle 5-2: Sphärizität der Pellets	64
Tabelle 5-3: Schüttgutparameter	66
Tabelle 5-4: Charakteristische Parameter der Sulfidfällungsversuche	76
Tabelle 6-1: Anfallende Investitionskosten für die verfahrenstechnischen Apparate der Schlammbehandlung mit ihren jährlichen Abschreibungssummen	81
Tabelle 6-2: Jährliche Betriebskosten für den gesamten Herstellungsprozess der Pellets	82
Tabelle 6-3: Auflistung der in der GWRA Lichterfeld täglich anfallenden Schlammvolumina	83
Tabelle 6-4: Durchsatzmengen des Pelletiermischers und der damit entstehende Produktstrom	83
Tabelle 6-5: Durchsatzmengen und Produktstrom bei maximaler Anlagenauslastung	84
Tabelle 6-6: Auflistung der notwendigen Pelletmenge für die Behandlung des RL 111 mit einem Seewasservolumen von 500.000 m <sup>3</sup> für einen Behandlungszeitraum von 5 Jahren	85

## 9 Abbildungsverzeichnis

Bild 2-1: Strukturformel für anionische (A) und kationische Flockungshilfsmittel (B) [9]	10
Bild 2-2: Darstellung der Partikeloberfläche eines Partikels [22]	11
Bild 2-3: Wasserbindungsarten körnigen Gutes [28]	14
Bild 2-4: Plattenpaket einer Kammerfilterplatte [17]	17
Bild 2-5: Verfahrensprinzip einer Bandfilterpresse [17]	18
Bild 2-6: Mischagglomeratoren, A Mischer der Firma Eirich mit 1 Prozessraum, 2 exzentrisch angeordnetes Agitationsorgan, 3 Abstreifer, 4 Austragsöffnung, 5 rotierender Behälter; B Pflugscharmischer der Firma Gebrüder Lödige mit 1 pflugscharartige Agitationsorgane, 2 Messerkopf, 3 Wirbelbett [29]	20
Bild 2-7: Typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm für die Druckbeanspruchung eines Körpers, der ab einer kritischen Grenze Bruchverhalten aufweist [18]	22
Bild 3-1: Rahmenfilterpresse der Firma PUTSCH	30
Bild 3-2: Zusammenhang zwischen der Einstellung des Drehzahlminderers mit der Umdrehung der Pflugscharen	31
Bild 3-3: Pflugscharen und Messertulpe des Mischagglomerators	32
Bild 3-4: Pflugscharmischer der Firma GEBRÜDER LÖDIGE	32
Bild 3-5: 20 g Hanffasern links und Mikroskopaufnahme einer Hanfprobe rechts	33
Bild 3-6: Schema der Versuchsanlage des Eisenlöseversuches mit 1, 2 den Versuchsreaktoren A und B, 3 Meßblöcke für pH, Lf und Redox, 4 Schlauchpumpe, 5 Vorlagebehälter für Seewasser, 6 Kühlbehälter für die Temperierung der Vorlage, 7 klimatisierter Versuchsschrank, 8 Ablaufbehälter für Reaktor 1, 9 Ablauf für Reaktor 2, A und C Sandschüttung, B Pelletschüttung	36
Bild 3-7: Versuchsaufbau zur Sulfidabreinigung	38
Bild 4-1: Fotografische Darstellung des Flockungserfolges mit anionischem (obere Reihe) und kationischem FHM (untere Reihe) mit zunehmender FHM-Konzentration (v.l.n.r.: 0,6, 1,19, 2,98, 4,16 und 6,55 kg FHM / t TS)	41
Bild 4-2: Zeitstrahl für den Verlauf des Durchströmungsversuches zur Eisenrücklösung	47
Bild 5-1: Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes, für 1 beginnend von pH 12 zu pH 2 und umgekehrt für 2	49
Bild 5-2: Entwässerung im Erdschwerefeld des EHS aus Jänschwalde mit anionischem und kationischem FHM	50
Bild 5-3: Entwässerung im Erdschwerefeld des EHS aus Schwarze Pumpe mit anionischem und kationischem FHM	51
Bild 5-4: Entwässerung im Erdschwerefeld des EHS aus Lichterfeld mit anionischem und kationischem FHM	52
Bild 5-5: Absetzverhalten des Schlammes Lichterfelde in Abhängigkeit verschiedener Flockungsmittelkonzentrationen von A110	53
Bild 5-6: Filterkuchen des entwässerten EHS aus Lichterfeld ohne Zugabe von Flockungsmittel	55
Bild 5-7: Filterkuchen des entwässerten geflockten EHS aus Lichterfeld in der Rahmenplatte links und einzelne Bruchstücke rechts	56

---

Bild 5-8: Vergleich des Filtervolumens bei konstanten Druckverhältnissen von Beginn an und bei zeitverzögerter Drucksteigerung	57
Bild 5-9: Pellets aus Filterspülschlamm des Experimentalwasserwerkes	58
Bild 5-10: Bildung fraktaler Agglomerate durch Koaleszenz links und Faserablagerungen im Reaktionsraum rechts bei geringen Feststoffgehalten und maximaler Umdrehungsgeschwindigkeit (365 U/min)	60
Bild 5-11: Fasermengenanteil, angegeben in Schlammmenge zu Fasermenge (S:F), in Abhängigkeit des Ausgangs-TS des Filterkuchens	60
Bild 5-12: Mikroskopaufnahmen der Schlamm- und Faserverteilung im Agglomerat	61
Bild 5-13: Siebdurchgangslinie der Pelletcharge mit einem Schlamm/Faser-Verhältnis von 20:1, Ausgangs-TS ca. 30 %	62
Bild 5-14: Siebdurchgangslinie der Pelletcharge mit einem Schlamm/Faser-Verhältnis von 5:1, Ausgangs-TS ca. 18 %	63
Bild 5-15: Übersicht der Sphärizitäten für einige Kornformen [23]	64
Bild 5-16: Rissbildung am Agglomerat nach der Druckbeanspruchung	65
Bild 5-17: Verlauf des pH-Wertes von Reaktor A über die gesamte Versuchsdauer mit dem Vergleich der automatischen Aufzeichnung (Messblock) und der Kontrolle am Anlagenablauf mit dem Handmessgerät von WTW	68
Bild 5-18: Verlauf des pH-Wertes von Reaktor B über die gesamte Versuchsdauer mit dem Vergleich der automatischen Aufzeichnung (Messblock) und der Kontrolle am Anlagenablauf mit dem Handmessgerät von WTW	68
Bild 5-19: Veränderung der Kohlenstoffkonzentration in dem Flaschenansatz von destilliertem Wasser (DW) und Methanol	69
Bild 5-20: Veränderung der Kohlenstoffkonzentration in dem Flaschenansatz von Tagebaurestseewasser und Methanol in geschlossener Form (SWG)	70
Bild 5-21: Messung der Kohlenstoffkonzentration im Vorlagebehälter über die Lagerdauer von maximal 3,5 Tagen	70
Bild 5-22: Mangankonzentration für die Reaktoren A und B	71
Bild 5-23: Verlauf der Eisenkonzentration im Versuchsreaktor A	72
Bild 5-24: Verlauf der Eisenkonzentration im Versuchsreaktor B	73
Bild 5-25: Verlauf des Neutralisationspotentials der Reaktoren A und B mit der Annäherung an das NP des Restseewassers RL 111	74
Bild 5-26: Verlauf der Änderungsgeschwindigkeit $r_{NP}$ des Neutralisationspotentials für beide Versuchsreaktoren	74
Bild 5-27: Eisenbildungsrate $r_{Fe}$ des Versuchsreaktors A bezogen auf die Oberfläche der Eisen-Hanf-Pellet-Filterschüttung, sowie auf das Schüttvolumen	75
Bild 5-28: Eisenbildungsrate $r_{Fe}$ des Versuchsreaktors B bezogen auf die Oberfläche der Eisen-Hanf-Pellet-Filterschüttung, sowie auf das Schüttvolumen	76
Bild 5-29: Sulfiddurchbruch bei unterschiedlichen Adsorptionsmaterialien	77
Bild 5-30: Ansicht und Schnittdarstellungen im Versuch 2 verwendeter Pellets	78
Bild 6-1: Vorschlag für eine Verfahrenskombination der Entwässerung und Pelletierung von Eisenhydroxidschlämmen	80

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] **Alles, C. M.:** *Prozessstrategien für die Filtration mit kompressiblen Filterkuchen.* Dissertation. Universität Karlsruhe, 2000
- [2] **Barnitzki, M.:** Optimierung der neuen Grubenwasserreinigungsanlage im Kraftwerk Jänschwalde. Diplomarbeit am Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau der BTU Cottbus, 2002
- [3] **Benthaus, F.C., Nitsche, C.:** *Wiederherstellung des Wasserhaushaltes in den vom Braunkohlenbergbau beeinflussten Gebieten Mitteldeutschland und der Lausitz.* Technische Bergakademie Freiberg. Wissenschaftliche Mitteilungen, 28/2005.
- [4] **Bollrich, G.:** *Technische Hydromechanik.* Band 1. 5. Auflage. Berlin: Huss-Medien GmbH, 2000
- [5] **Budirahardjo, Rusli:** *Optimierung der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung durch gezielten Einsatz makromolekularer Flockungsmittel.* Dissertation der Universität Hamburg, 1990
- [6] **Bundesverband Braunkohle:** Zahlen und Fakten. Archiv Jahresübersichten. <http://www.braunkohle.de> – Online Ressource, Abruf: 15.06.2005
- [7] **de Meijer, E.P.M. (1995):** *Diversity in Cannabis,* CIP Gegevens Kroninklijke Bibliotheek, Den Haag 1995
- [8] **DIN EN 1407:** *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch, Anionische und nicht-ionische Polyacrylamide.* Deutsche Fassung 1998
- [9] **DIN EN 1410:** *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch, Kationische Polyacrylamide.* Deutsche Fassung 1998
- [10] **Euroquarz GmbH (Hrsg.):** Sicherheitsdatenblatt gemäß 2001/58/EG für Quarzsand und Quarzkies. [http://www.euroquarz.de/de/produkte/sd\\_siligran\\_aquagran.html](http://www.euroquarz.de/de/produkte/sd_siligran_aquagran.html). – Online-Ressource, Abruf: 21.05.2005

- [11] **Firma Sartorius:** *Bedienungsanleitung des Dichtwaagesets Sartorius YDK 01.* Göttingen: Sartorius AG, 2004
- [12] **Gasper, H.; Oechsle, D.; Pongratz, E.:** *Handbuch der industriellen Fest/Flüssig-Filtration.* 2. vollst. überarbeitete und stark erweiterte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000
- [13] **Grünwald, U., Uhlmann, W.:** Zur Entwicklung der Wasserbeschaffenheit in den Lausitzer Tagebauseen – Ausgangspunkt, Stand und Perspektiven. In: Gläßner, C. (Hrsg.): *Nachhaltige Entwicklung von Folgelandschaften des Braunkohlebergbaus.* Zeitschrift für angewandte Umweltforschung. Sonderheft 14/2004 Berlin
- [14] **Held, H.-D. †, Schnell, H. G.:** *Kühlwasser: Verfahren und Systeme der Aufbereitung, Behandlung und Kühlung von Süßwasser - Brackwasser - Meerwasser zur industriellen Nutzung.* 5. Auflage. Essen: Vulkan-Verlag GmbH, 2000
- [15] **Institut für Chemie (TU Berlin):** Skriptum Reaktionskinetik II. [http://iwan.chem.tu-berlin.de/~lehre/pc/pr1\\_WS/skript/10\\_grund.pdf](http://iwan.chem.tu-berlin.de/~lehre/pc/pr1_WS/skript/10_grund.pdf) h – Online-Ressource, Abruf: 10.05.2005
- [16] **Karus, M.:** *Europäische Hanfwirtschaft 2001 bis 2004: Anbau, Rohstoffe, Produkte und Trends.* Februar 2005.
- [17] **Kunz, P.:** *Behandlung von Schlamm.* 1. Auflage. Würzburg: Vogel, 1998
- [18] **Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Werkstoffmechanik (TU München):** Skriptum Werkstoffeigenschaften und Festkörperphysik. [http://www.lam.mw.tu-muenchen.de/Lehre/Download/WK\\_MW\\_CIW/Wintersemester/Skript\\_WK\\_I\\_kap01.pdf](http://www.lam.mw.tu-muenchen.de/Lehre/Download/WK_MW_CIW/Wintersemester/Skript_WK_I_kap01.pdf) – Online-Ressource, Abruf: 21.01.2005
- [19] **LMBV mbH:** *Nach der Kohle kommt das Wasser.* Informationsbroschüre. Stand 2001
- [20] **Luckert, K. (Hrsg.):** *Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung.* Essen: Vulkan-Verlag GmbH, 2004



- [21] **Luckner, L.; Werner, F.:** *Restlochflutung: Maßnahmen zur Steuerung der Wasserbeschaffenheit in den Bergbaufolgeseen der Lausitz / LMBV.* Berlin/Dresden: Druckerei & Verlag Zille, 2003
- [22] **Müller, H. Rainer:** *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie, praktische Messdurchführung, Dateninterpretation.* Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 1996
- [23] **Pietsch, W.:** *Agglomeration Processes.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002
- [24] **Preuß, V.:** *Entwicklung eines biochemischen Verfahrens zur Aufbereitung sulfathaltiger Wässer am Beispiel der Entsäuerung schwefelsaurer Tagebauseen.* Dissertation. Brandenburgische Technische Universität Cottbus, 2004
- [25] **Scheffer, F., Schachtschabel, P.:** *Lehrbuch der Bodenkunde.* 13. Aufl. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1992
- [26] **Schenk, A.:** *Naturfaserlexikon.* Frankfurt am Main: Deutscher Fachverlag, 2000
- [27] **Schöpke, R.:** *Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Kippengrundwasserleitern,* Dissertation, Lehrstuhl Wassertechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus, 1999
- [28] **Schubert, H.:** *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe.* Band 3. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1972
- [29] **Schubert, H.:** *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik.* Band 1. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003
- [30] **Schwabe, Mario:** *Pelletierung von entwässertem Klärschlamm unter Verwendung von Hanffasern als Zuschlagstoff.* Studienarbeit am Lehrstuhl Aufbereitungstechnik der Brandenburgisch Technischen Universität Cottbus, 2004
- [31] **Svarovsky, L.:** *Solid-Liquid Separation.* Fourth Edition. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000

- [32] **Tiller, F.M.:** *The Role of Porosity in Filtration: IX. Skin Effect with Highly Compressible Materials.* American Institute of Chemical Engineering Journal 19 (1973) 6, 1266-1269
- [33] **Umweltbundesamt:** *Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001. 3. Änderung, Stand: Dezember 2004;* <http://www.umweltdaten.de/daten/trink11.pdf> – Online-Ressource, 10.01.2005
- [34] **Walaszek, W.:** *Studie zur Fasercharakterisierung.* Lehrstuhl Aufbereitungstechnik. BTU Cottbus, 2003
- [35] **Wiedemann, T.:** *Das Schrumpfungs- und Rissverhalten von Filterkuchen.* Dissertation. Universität Karlsruhe, 1996

## 11 Anlagen

Anlage 1	Rohwasserbeschaffenheit der GWRA Lichterfeld vom 13.04.05	II
Anlage 2	Chemische Zusammensetzung der getrockneten EHS aus den GWRA	III
Anlage 3	pH-Eh Stabilitätsdiagramm für Eisen [25]	IV
Anlage 4	Sieblinien für ausgewählte Pelletchargen mit einem geringen S / F-Verhältnis	V
Anlage 5	Berechnungsgrundlage der realisierbaren Schütthöhen anhand der Ergebnisse für das Verhalten bei Druckbeanspruchung für zwei gewählte Partikelgrößenklassen	VI
Anlage 6	Diagramme zur Auswertung des Versuchsverlaufs für die Ermittlung der Eisenbildungsgeschwindigkeit	VIII
Anlage 7	Berechnung der jährlich anfallenden Pelletmengen	XII

## Anlage 1 Rohwasserbeschaffenheit der GWRA Lichterfeld vom 13.04.05

Parameter	Einheit	Zulauf	Ablauf
pH-Wert		6,33	7,51
Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	1128	1147
abfiltrierbare Stoffe	mg/l	11,2	5,8
Temperatur	°C	19,8	19,8
Basekapazität KB 8,2	mmol/l	0,8	0,2
Säurekapazität KS 4,3	mmol/l	0,55	1,05
TIC	mg/l	5,6	5,9
TOC	mg/l	4,2	3,6
Ammonium-N	mg/l	0,82	0,81
Nitrat-N	mg/l	2,97	4,03
Chlorid	mg/l	82,7	83,5
Sulfat	mg/l	367	368
Phosphat-P	mg/l	<0,02	<0,02
Phosphor gesamt	mg/l	<0,05	<0,05
Aluminium	mg/l	<0,03	<0,03
Arsen	mg/l	<0,01	<0,01
Blei	mg/l	<0,02	<0,02
Cadmium	mg/l	<0,002	<0,002
Calcium	mg/l	125	136
Chrom	mg/l	<0,01	<0,01
Eisen, gesamt	mg/l	15,8	2,48
Eisen, gelöst	mg/l	15,3	0,71
Eisen-(II)	mg/l	6,8	0,08
Kalium	mg/l	15,8	16,1
Kupfer	mg/l	<0,005	<0,005
Magnesium	mg/l	20,8	20,6
Mangan	mg/l	0,87	0,64
Natrium	mg/l	68,7	70,4
Nickel	mg/l	<0,01	<0,01
Zink	mg/l	<0,005	<0,005
Härte	°DH	22,3	23,7
Härte	mmol/l	3,98	4,23
Carbonathärte	°DH	1,54	2,94
Carbonathärte	mmol/l	0,27	0,52
Nichtcarbonathärte	°DH	20,8	20,8
Nichtcarbonathärte	mmol/l	3,71	3,71

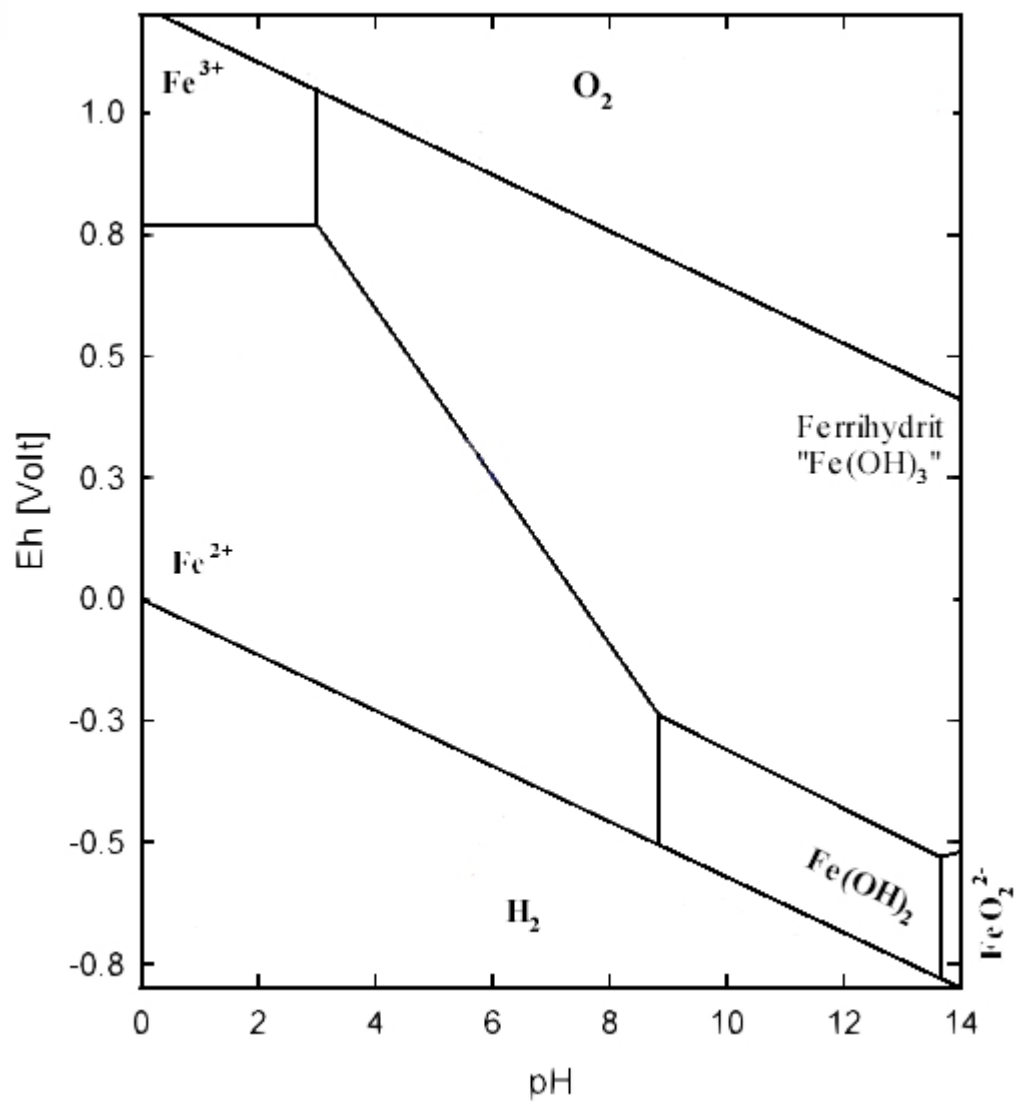
## Anlage 2 Chemische Zusammensetzung der getrockneten EHS aus den GWRA

Parameter	Einheit	Lichterfeld		Schwarze Pumpe		Schwarze Pumpe		Jänschwalde	
		ohne FHM		ohne FHM		mit FHM		mit FHM	
Na	%	3,89	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
Mg	%	0,60	0,82	0,79	0,75	0,75	<BG	<BG	<BG
Al	%	1,59	1,42	1,33	1,20	1,20	1,65	1,65	1,65
Si	%	6,28	6,39	4,59	4,74	4,74	3,34	3,34	3,34
P	%	0,10	<NG	<NG	<NG	<NG	0,13	0,13	0,13
Si	%	0,25	0,35	1,31	0,48	0,48	0,18	0,18	0,18
Cl	%	1,78	0,24	0,27	<BG	<BG	<NG	<NG	<NG
K	%	0,19	0,10	0,19	<BG	<BG	0,10	0,10	0,10
Ca	%	2,97	5,38	5,43	4,80	4,80	22,89	22,89	22,89
Cr	mg/kg	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
Mn	mg/kg	4435	4737	3890	6120	6120	1985	1985	1985
Fe	%	42,71	40,01	31,76	42,25	42,25	6,24	6,24	6,24
Co	mg/kg	1270	974	1150	1483	1483	<BG	<BG	<BG
Ni	mg/kg	162	<BG	232	293	293	<NG	<NG	<NG
Cu	mg/kg	<BG	<NG	<BG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
Zn	mg/kg	876	467	716	830	830	32	32	32
Cd	mg/kg	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
Pb	mg/kg	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
Hg	mg/kg	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG

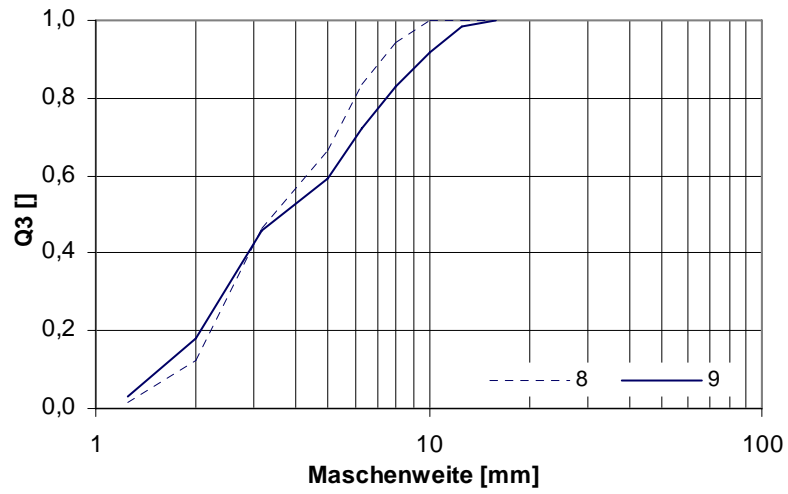
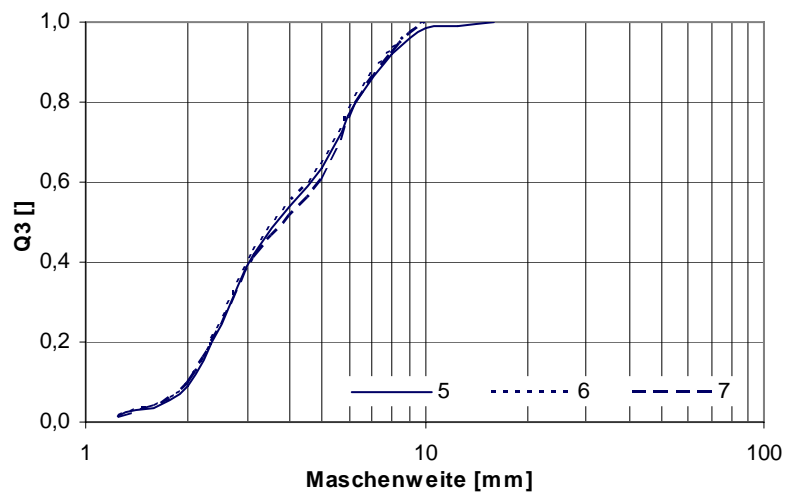
(NG - Nachweisgrenze, BG -Bestimmungsgrenze)

Der Eisenhydroxidschlamm der Lichterfelder Grubenwasserreinigungsanlage wurde zweimal untersucht, da die Proben zu verschiedenen Zeitpunkten erfolgten.

## Anlage 3 pH-Eh Stabilitätsdiagramm für Eisen [25]



## Anlage 4 Sieblinien für ausgewählte Pelletchargen mit einem geringen S / F-Verhältnis

*Bild A4- 1: Korngrößenanalyse der Pelletchargen 8 und 9, S / F = 16:1**Bild A4- 2: Korngrößenanalyse der Pelletchargen 5, 6 und 9, S / F = 13:1*

Anlage 5 Berechnungsgrundlage der realisierbaren Schütthöhen anhand der Ergebnisse für das Verhalten bei Druckbeanspruchung für zwei gewählte Partikelgrößenklassen

Zeile	Dimension	Partikelgrößenklasse		
		mm	mm	
		3,15<d<5,0	6,3<d<8,0	
1	Kraft F für 10% Verformung	N	5	10
2	$d_m$	cm	0,433	0,788
3	$A_{\text{Einzelpartikel}}$	cm <sup>2</sup>	0,147	0,488
4	$V_{\text{Einzelpartikel}}$	cm <sup>3</sup>	0,043	0,256
5	$m_{\text{Schüttung}}$ in Reaktoren	g	59	59
6	Anzahl der Pellets in der Schüttung	Stck.	1458	293
7	Gesamtpelletvolumen $V_{\text{Gesamt}}$	cm <sup>3</sup>	61,98	75,07
8	$m_{\text{Einzelpartikel}}$	g	0,040	0,201
9	$\varphi_{\text{Pellet}}$	g/cm <sup>3</sup>	0,952	0,786
10	$V_{\text{Schüttung}}$	cm <sup>3</sup>	108,21	113,37
11	$\varepsilon_{\text{Schüttung}}$		0,427	0,338
12	Bezugsfläche $A_{\text{Bezug}}$	cm <sup>2</sup>	1	1
13	tatsächliche Nutzfläche $A_{\text{Nutz}}$	cm <sup>2</sup>	0,57	0,66
14	Partikelanzahl auf die Bezugsfläche	Stck/cm <sup>2</sup>	3,889	1,358
15	Krafteinwirkung auf die Bezugsfläche	N/cm <sup>2</sup>	19,45	13,58
16	Schüttmasse auf Bezugsvolumen von 1 cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	0,545	0,520
17	Krafteinwirkung auf Bezugsvolumen	N/cm <sup>3</sup>	5,35E-03	5,11E-03
18	$h_{\text{Schüttung}}$	<b>m</b>	<b>36,36</b>	<b>26,59</b>

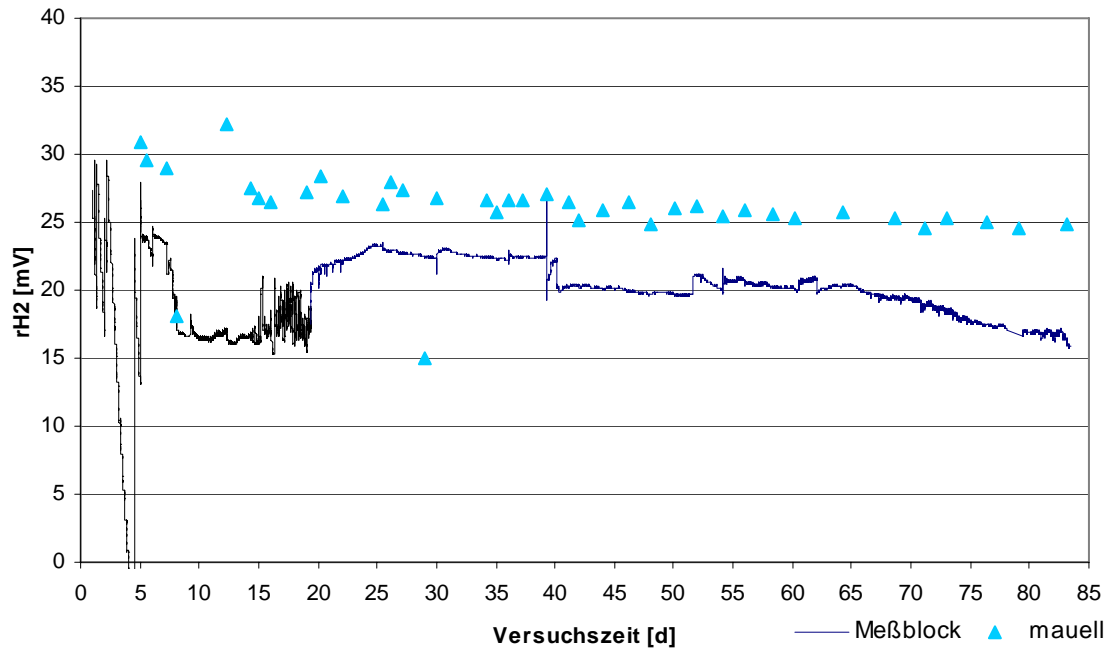
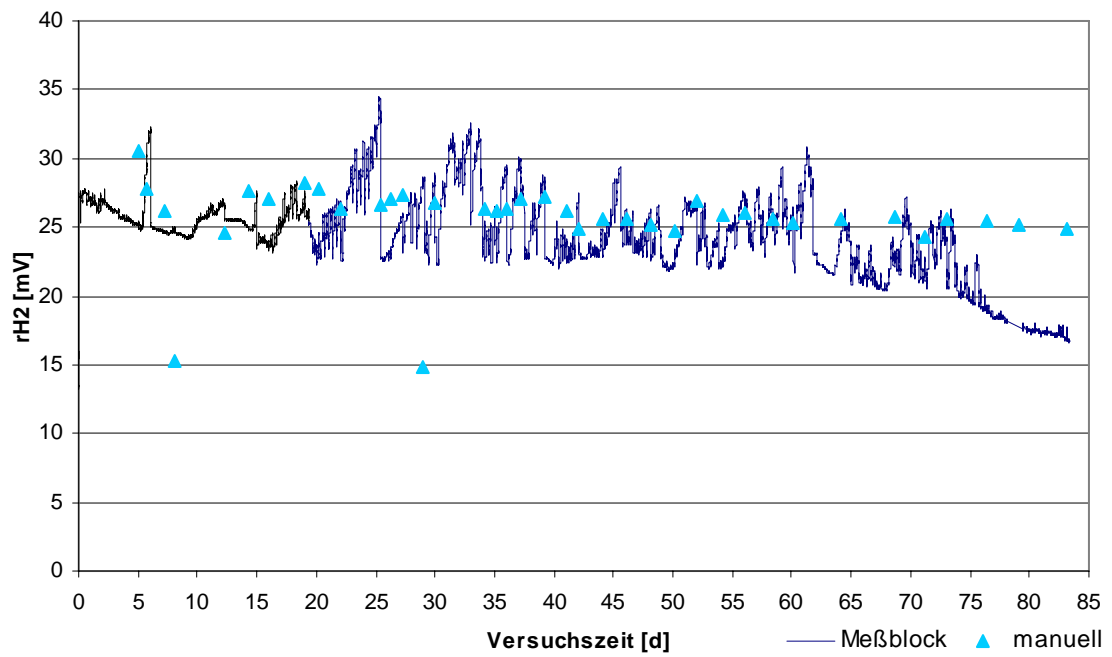
Die Berechnung beruht im Wesentlichen auf zwei Komponenten. In der ersten wird die Krafteinwirkung der Agglomerate auf die Bezugsfläche von 1 cm<sup>2</sup> ermittelt. Aufgrund der Poren zwischen den einzelnen Körnern, ist dieser Anteil mit Hilfe der Porosität abzuziehen und bildet die tatsächliche Nutzfläche. Für die Flächeninanspruchnahme durch die Agglomerate wird der mittlere Partikeldurchmesser, ermittelt mit dem CAMSIZER, herangezogen. Es wird idealisierend die Kugelform angenommen. Das Verhältnis von Nutzfläche zu Projektionsfläche (Zeile 3) liefert die Partikelanzahl (Zeile 14), die mit der experimentell ermittelten Kraft für eine Deformation um 10 % (Zeile 1) eine Aussage über die Kraft auf die Bezugsfläche, also die Druckspannung, liefert. In der zweiten Komponente werden die Parameter der für die Durchflussversuche verwendeten Filterschüttung herangezogen. Mit den Werten der Schüttmenge und des -volumens (Zeile 5 und 10) kann die Berechnung der auf ein Volumenelement von 1 cm<sup>3</sup> bezogenen Pelletmasse (Zeile 16) erfolgen. Mit der Fallbeschleunigung im Erdschwerefeld von 9,81 m/s<sup>2</sup> ergibt sich eine



---

volumenbezogene Krafteinwirkung (Zeile 16). Das Verhältnis der flächen- zur volumenbezogenen Kraft liefert schlussendlich die realisierbare Schütthöhe (Zeile 18).

## Anlage 6 Diagramme zur Auswertung des Versuchsverlaufs für die Ermittlung der Eisenbildungsgeschwindigkeit

Bild A6- 1: Redoxpotential  $rH_2$  des Reaktors A über den gesamten VersuchszeitraumBild A6- 2: Redoxpotential  $rH_2$  des Reaktors B über den gesamten Versuchszeitraum

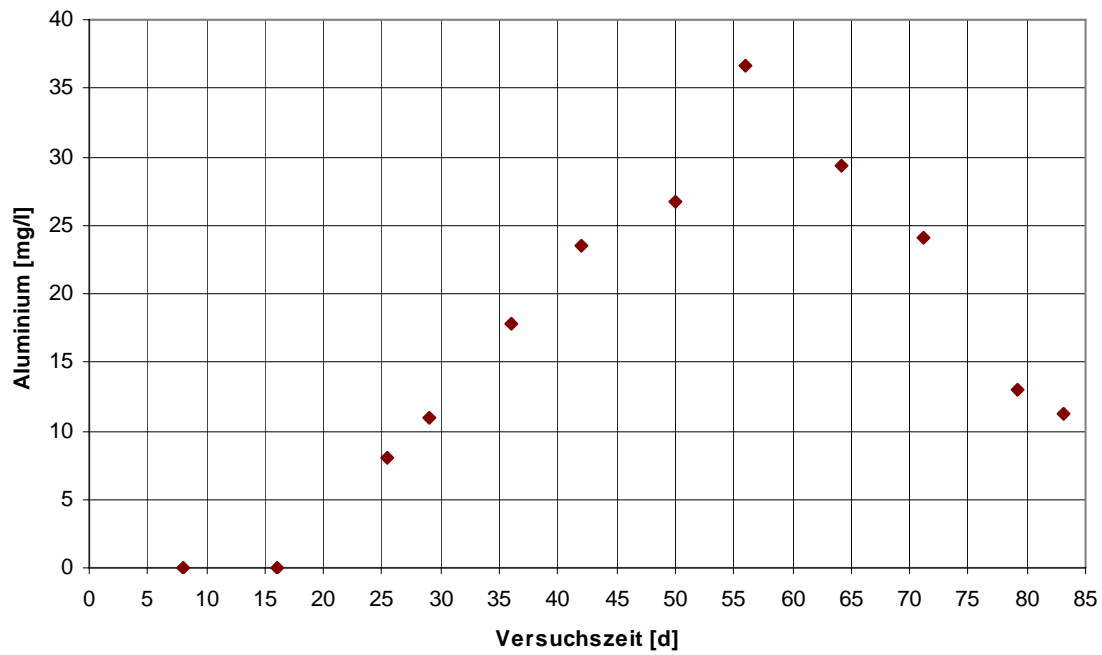


Bild A6- 3: Aluminiumkonzentration des Reaktors A über den gesamten Versuchszeitraum

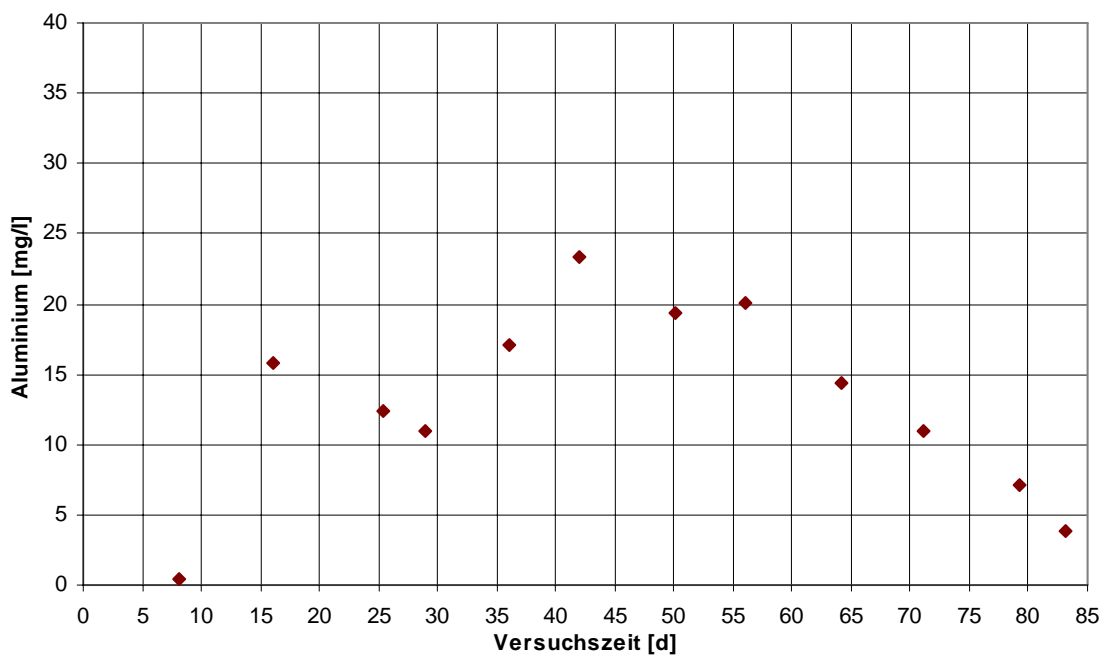


Bild A6- 4: Aluminiumkonzentration des Reaktors B über den gesamten Versuchszeitraum

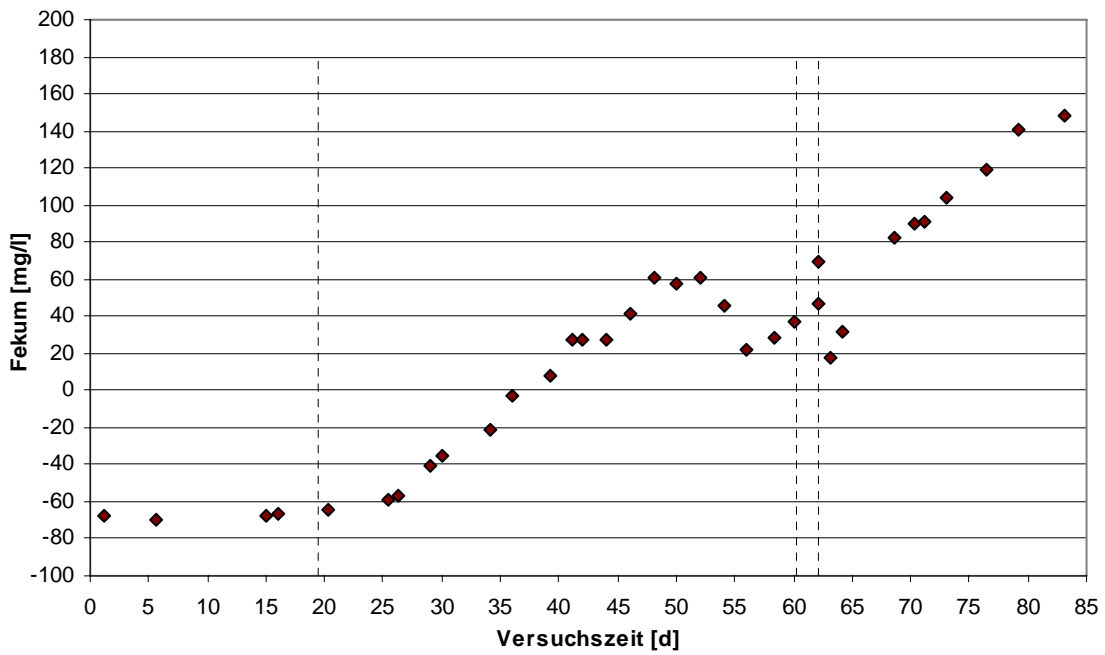


Bild A6- 5: Kumulative Eisenkonzentration des Reaktors A über den Versuchszeitraum

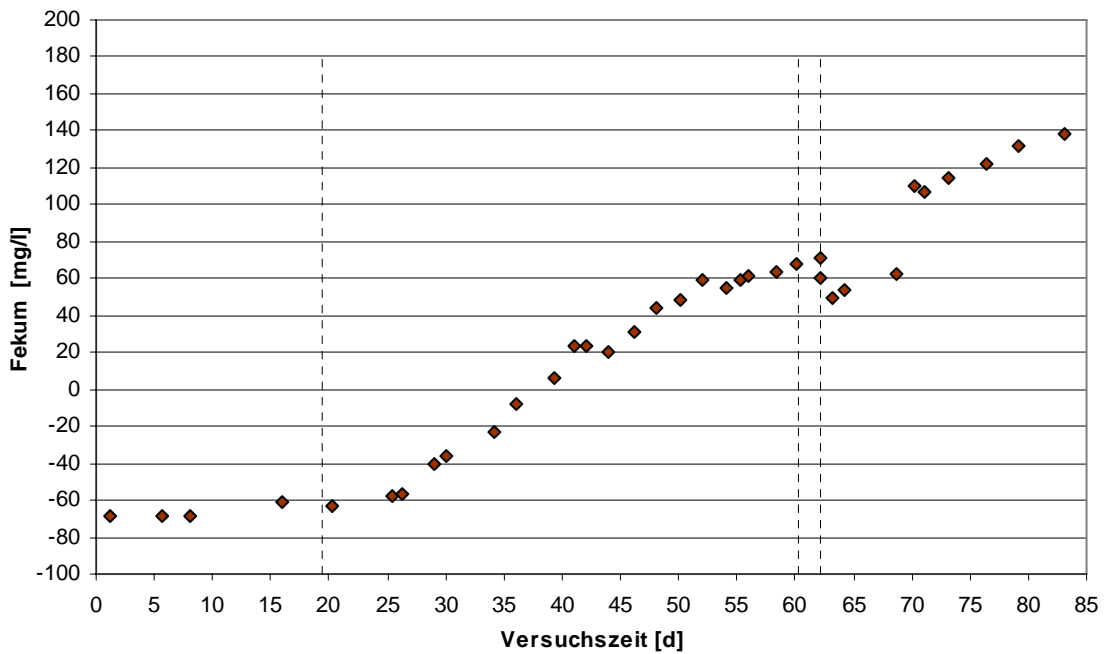


Bild A6- 6: Kumulative Eisenkonzentration des Reaktors B über den Versuchszeitraum

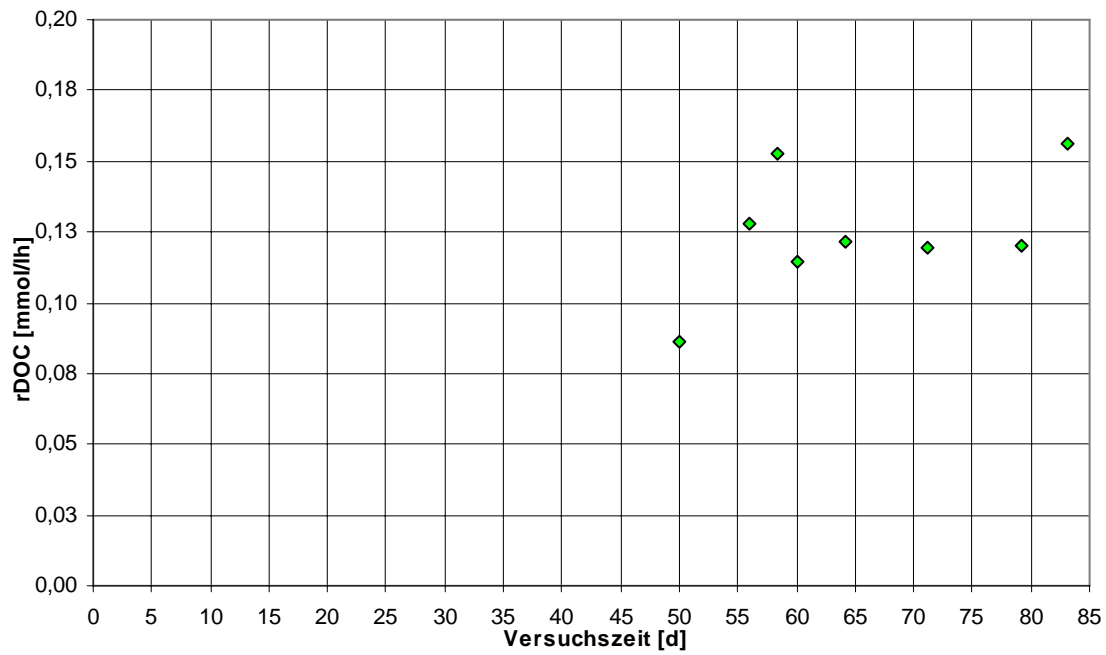


Bild A6- 7: Umsatzgeschwindigkeit für gelösten Kohlenstoff des Reaktors A

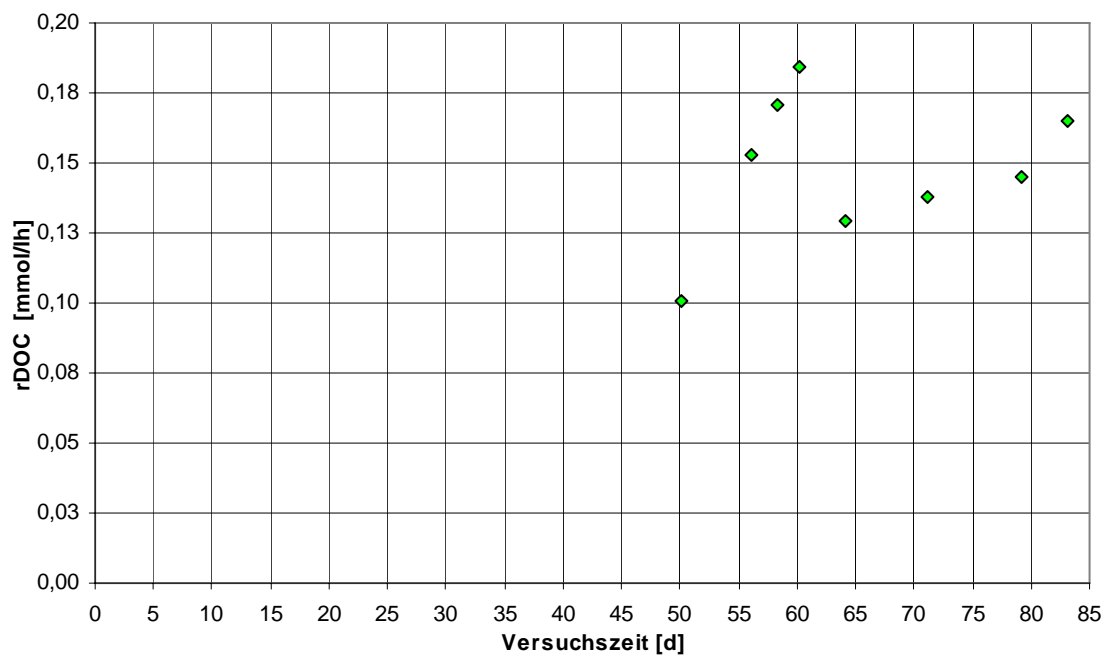


Bild A6- 8: Umsatzgeschwindigkeit für gelösten Kohlenstoff des Reaktors B

## Anlage 7 Berechnung der jährlich anfallenden Pelletmengen

<b>Schlammvolumina</b>	<b>8 h/d</b>	<b>24 h/d</b>	
Dünnschlammvolumen pro Tag	430 m <sup>3</sup>	1800 m <sup>3</sup>	0,3% TS
Dickschlammvolumen pro Tag	22 m <sup>3</sup>	90 m <sup>3</sup>	6% TS
Filterkuchenvolumen pro Tag	3,7 m <sup>3</sup>	15,3 m <sup>3</sup>	35% TS
Filterkuchenvolumen pro Pressung	1,7 m <sup>3</sup>	1,7 m <sup>3</sup>	35% TS

**Pelletiermischer**

Reaktorvolumen Pelletiermischer	0,3 m <sup>3</sup>	
Nutzvolumen Pelletiermischer	0,1 - 0,21 m <sup>3</sup>	
Anzahl Pelletchargen pro Tag	ca. 20	ca. 80

**Dichte des Filterkuchens**

Gesamtvolumen	1,7 m <sup>3</sup>
Feststoffvolumen	0,6 m <sup>3</sup>
Flüssigkeitsvolumen	1,1 m <sup>3</sup>
Feststoffreindichte	2800 kg/m <sup>3</sup>
Flüssigkeitsdichte	1000 kg/m <sup>3</sup>
Mischdichte	1630 kg/m <sup>3</sup>

Masse Filterkuchen pro Tag 35% TS	6030 kg	24,9 t
Fasermenge 20:1 bis 25:1	270 kg	1,1 t

Gesamtaufgabemenge Mischer 35% TS	6300 kg	26,0 t
-----------------------------------	---------	--------

Pelletmenge 70% TS	3150 kg	13,0 t
--------------------	---------	--------

geforderte Korngrößen	3,0<d<8,0 mm
prozentualer Anteil an Gesamtmasse	70-75 %

<b>Pelletmasse</b>	<b>2,3 t/d</b>	<b>9,5 t/d</b>
	<b>560 t/a</b>	<b>2350 t/a</b>