

Abschlussbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben

Einsatz alternativer, biologisch abbaubarer Flockungsmittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe zur Reinigung von Kieswaschwasser in Kiestagebauen

Gefördert durch das Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und
Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen

Laufzeit: Juni 2018 – November 2019

Marvin Kothe

Dr. Stephan Lenk

November 2019

Erftverband, Bergheim

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch Haushaltsmittel des Ministeriums für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen finanziell unterstützt.

Wir danken unseren Projektpartnern, der Rheinische Baustoffwerke GmbH und der Fischer Vernich GmbH, für die positive und konstruktive Zusammenarbeit. Allen Herstellern von Flockungsmitteln, die uns Produktproben und Informationen zur Verfügung gestellt haben, und hierbei insbesondere der Emslandstärke GmbH, gilt ebenfalls unser Dank für die konstruktive Zusammenarbeit.

Bearbeitung:

Marvin Kothe M.Sc. Umweltingenieurwissenschaften

Erftverband

Email: marvin.kothe@erftverband.de Tel.: +49 2271 88 1255

Dr. rer. nat. Stephan Lenk, Dipl.-Geogr.

Erftverband

Email: stephan.lenk@erftverband.de Tel.: +49 2271 88 1225

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	V
Tabellenverzeichnis.....	XIII
Abkürzungsverzeichnis.....	XIV
1 Einleitung.....	1
1.1 Veranlassung.....	1
1.2 Struktur und Ziele dieser Arbeit.....	3
2 Recherche zum Einsatz von Flockungsmitteln	5
2.1 Relevante Grundlagen.....	5
2.2 Recherche von alternativen Flockungsmitteln.....	10
2.3 Einsatz von Flockungsmitteln auf Polyacrylamid-Basis in der Kiesaufbereitung.....	13
2.3.1 Restmonomergehalt Acrylamid.....	13
2.3.2 Mobilität von polyacrylamidbasierten Flockungsmitteln.....	17
2.3.3 Abbaubarkeit und Abbauprodukte von polyacrylamidbasierten Flockungsmitteln.....	17
2.3.4 Bestimmungsmethoden für Polyacrylamide.....	20
2.3.5 Toxizität von Polyacrylamiden	21
2.3.6 Ableitung von Richtwerten	22
3 Untersuchungsprogramm	27
3.1 Untersuchung alternativer Flockungsmittel.....	27
3.1.1 Laboruntersuchungen.....	27
3.1.1.1 Voruntersuchungen	30
3.1.1.2 Hauptuntersuchungen.....	31
3.1.2 Großtechnische Feldversuche	33
3.1.2.1 Tagebau Gymnich.....	34
3.1.2.2 Tagebau Vernich.....	36
3.1.2.3 Tagebau Blessem.....	39
3.2 Acrylamid-Untersuchung	43

3.2.1	Auswahl der Probenahmestandorte	43
3.2.2	Methodik.....	44
4	Ergebnisse und Diskussion	47
4.1	Laboruntersuchungen	47
4.1.1	Voruntersuchungen	47
4.1.2	Hauptuntersuchungen	54
4.1.2.1	Auswertung der Hauptversuche nach Versuchsserien	55
4.1.2.2	pH-Wert-Abhängigkeit der Flockung	57
4.1.2.3	Temperatur-Abhängigkeit der Flockung.....	58
4.1.2.4	Ergebnisse der TOC-, TNb- und P _{gelöst} -Untersuchungen.....	59
4.1.2.5	Ergebnisse der Untersuchungen zu den Gesamttrockenrückständen und Glühverlusten der Überstände.....	61
4.1.2.6	Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen der sedimentierten Flocken	62
4.1.2.7	Zusammenfassung der Hauptuntersuchungen und Auswahl des alternativen Flockungsmittels für die großtechnischen Feldversuche	63
4.2	Großtechnische Feldversuche.....	65
4.2.1	Tagebau Gymnich.....	65
4.2.1.1	Durchführung	65
4.2.1.2	Ergebnisse und Diskussion.....	66
4.2.2	Tagebau Vernich.....	70
4.2.2.1	Durchführung	71
4.2.2.2	Ergebnisse und Diskussion.....	71
4.2.3	Tagebau Blessem.....	73
4.2.3.1	Durchführung	73
4.2.3.2	Ergebnisse und Diskussion.....	75
4.3	Hydrogeochemische Bilanzbetrachtung.....	76
4.4	Acrylamid-Untersuchungen	77
4.4.1	Ergebnisse der Messkampagnen.....	77
4.4.2	Diskussion der Messergebnisse.....	78

5	Zusammenfassung und Ausblick.....	81
5.1	Einsatz von polyacrylamidbasierten Flockungsmitteln.....	81
5.2	Untersuchungen von alternativen, biologisch abbaubaren Flockungsmitteln im Labormaßstab.....	82
5.3	Einsatz von Emfloc KA 3 der Firma Emslandstärke GmbH im technischen Maßstab	84
5.4	Ausblick	86
	Literaturverzeichnis.....	87
	Anhang A – Abbildungen.....	96
	Abbildungen zu den Probenahmestellen für die Laborversuche	96
	Abbildungen zum Feldversuch Gymnich.....	97
	Abbildungen zu den Feldversuchen in Vernich	101
	Abbildungen zum Feldversuch in Blessem.....	103
	Abbildungen zu den Probenahmestellen der AMD-Messkampagne	105
	Anhang B – Auswertungen	108
	Hauptuntersuchungen.....	108
	Versuche mit pH 5 und 6 °C / 20 °C / 25 °C	108
	Versuche mit pH 7 und 6 °C / 20 °C / 25 °C	112
	Versuche mit pH 8,5 und 6 °C / 20 °C / 25 °C	115
	Versuchsdaten zu Praestol 2540 TR.....	118
	Auswertungen zur pH-Wert-Abhängigkeit von Praestol 2540 TR.....	118
	Auswertungen zur Temperatur-Abhängigkeit von Praestol 2540 TR	121
	Auswertung zum TOC und TNb unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR	124
	Auswertung zum Gesamttrockenrückstand und Glühverlust unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR.....	124
	Versuchsdaten zu Emfloc KA 3	125
	Auswertungen zur pH-Wert-Abhängigkeit von Emfloc KA 3	125
	Auswertungen zur Temperatur-Abhängigkeit von Emfloc KA 3.....	128
	Auswertung zum TOC und TNb unter dem Einsatz von Emfloc KA 3.....	131

Auswertung zum Gesamttrockenrückstand und Glühverlust unter dem Einsatz von Emfloc KA 3.....	131
Versuchsdaten zu Poly Separ SA 71	133
Auswertungen zur pH-Wert-Abhängigkeit von Poly Separ SA 71	133
Auswertungen zur Temperatur-Abhängigkeit von Poly Separ SA 71.....	136
Auswertung zum TOC und TNb unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71	139
Auswertung zum Gesamttrockenrückstand und Glühverlust unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71	139
Versuchsdaten zu Kuriflock 6404	140
Auswertungen zur pH-Wert-Abhängigkeit von Kuriflock 6404	140
Auswertungen zur Temperatur-Abhängigkeit von Kuriflock 6404.....	143
Auswertung zum TOC und TNb unter dem Einsatz von Kuriflock 6404.....	146
Auswertung zum Gesamttrockenrückstand und Glühverlust unter dem Einsatz von Kuriflock 6404	146
Auswahl mikroskopischer Aufnahmen	147

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Unterschiedliche Herstellungswege von herkömmlichen und alternativen FM verdeutlicht am Beispiel von Polyacrylamid und Stärke, nach (Butrim, et al., 2016), (Dao, et al., 2016), (Haack, et al., 2002), (Larsson, et al., 1999) und (Zhao, et al., 2018a)	7
Abbildung 2-2 Polymeradsorption nach (Gregory, et al., 2011)	8
Abbildung 2-3 Flockungsmechanismen nach (Lagaly, et al., 1997) und (Bolto, et al., 2007).....	9
Abbildung 3-1 Flokkulator SW6 der Fa. Stuart Equipment und Reagenzglasalterung zum simultanen Zugabe des FM.....	28
Abbildung 3-2: Dosierbereiche der FM im zweiten Versuchsblock abhängig von der Temperatur	32
Abbildung 3-3: Satellitenbild der Kieswäsche Gymnich, ergänzt durch Anmerkungen; Hintergrundbild von GoogleMaps (GoogleMaps, 2019c)	34
Abbildung 3-4: Verfahrensschema des Kieswaschwasserkreislaufs	35
Abbildung 3-5: Vereinfachtes Schema der Regelungstechnik der Flockungsmitteldosierung.....	36
Abbildung 3-6: Satellitenbild des Tagebaus Fischer-Vernich (GoogleMaps, 2019d), ergänzt durch Anmerkungen zur ursprünglichen Betriebsweise	37
Abbildung 3-7: Satellitenbild des Tagebaus Fischer-Vernich (GoogleMaps, 2019d), ergänzt durch Anmerkungen zur Betriebsweise während des zweiten Feldversuchs am 08.10.2019	38
Abbildung 3-8: Satellitenbild des Tagebau Blessem (GoogleMaps, 2019e).....	40
Abbildung 3-9: Verfahrensschema der Feststoffabscheidung im Schrägklärer nach (Leiblein, 2019)	41
Abbildung 3-10: Verfahrensschema der Flockungsstufe der Kieswäsche Blessem (Leiblein, 2015)	42
Abbildung 3-11: Schematische Darstellung der Anordnung der Probenahmestellen in den Wasserkreisläufen einer Kieswäsche	43
Abbildung 4-1: Trübung des Überstands am Versuchsende bei verschiedenen Dosierungen von Praestol 2540 TR; Temperatur: 20 °C, pH 7	48
Abbildung 4-2: Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase während der Kontaktzeit (30 Umdrehungen pro Minute) bei verschiedenen Dosierungen von Praestol 2540 TR; Temperatur: 20 °C, pH 7	49
Abbildung 4-3: Minimale beobachtete Trübung des Überstands am Versuchsende bei Dosierungen bis zu 0,2 g _{FM} /kg _{TR} ; Temperatur: 20 °C, pH 7; (a) anionisch, (k) kationisch	50

Abbildung 4-4: Minimale beobachtete Trübung des Überstands am Versuchsende bei Dosierungen bis zu $0,6 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$; Temperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 7; (a) anionisch, (k) kationisch	50
Abbildung 4-5: Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase während der Kontaktzeit (30 Umdrehungen pro Minute) bei einer Dosierung von maximal $0,6 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$; Temperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 7	52
Abbildung 4-6: Vergleich der ermittelten Absetzgeschwindigkeiten während der Kontaktzeit bei Dosierungen von $0,6 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ und $1,0 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$; Temperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 7	53
Abbildung 4-7: Trübung bei einer Dosierung von $1,0 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ im Vergleich zur minimalen Trübung im untersuchten Dosierbereich; Temperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 7	54
Abbildung 4-8: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 7; $20 \text{ }^\circ\text{C}$	55
Abbildung 4-9: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 7; $20 \text{ }^\circ\text{C}$	57
Abbildung 4-10: Trübungswerte der Überstände ohne Einsatz von Flockungsmitteln (Nullproben) bei unterschiedlichen voreingestellten pH-Werten; $20 \text{ }^\circ\text{C}$ Wassertemperatur, KWW der Kieswäsche Buir	58
Abbildung 4-11: Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) im Überstand zum Versuchsende, Versuchsserien: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 7	60
Abbildung 4-12: Gesamter gebundener Stickstoff (TNb) im Überstand zum Versuchsende, Versuchsserien: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 7	61
Abbildung 4-13: Mikroskopieaufnahmen von Schlammproben bei 10-facher Vergrößerung; ($20 \text{ }^\circ\text{C}$; pH 7)	63
Abbildung 4-14: Zeitlicher Verlauf der Rohstoffaufgabemenge, Dosierung und Trübung während des ersten großtechnischen Feldversuchs in Gymnich	68
Abbildung 4-15: Zeitlicher Verlauf der Trübung des entnommenen Prozesswassers während des zweiten Feldversuchs auf der Kieswäsche Vernich	72
Abbildung 4-16: Trübungsverlauf des Schrägklärerüberlaufs während des Feldversuchs auf der Kieswäsche Blessem	75
Abbildung A-1: Sandfang der Kieswäsche Buir; Probenahmestelle für KWW zur Durchführung der Voruntersuchungen im Labor	96
Abbildung A-2: Probenahmestelle für KWW der Kieswäsche Blessem zur Durchführung der Hauptuntersuchungen im Labor	96
Abbildung A-3: Triplexklärer	97

Abbildung A-4: Zugabe der Flockungsmittellösung zum KWW. Die Verteilung über den Wasserstrom erfolgt über mehrere Löcher (Bildmitte)	97
Abbildung A-5: Dosierstation Gymnich	98
Abbildung A-6: Überlauf des Triplexklärers der Kieswäsche Gymnich	98
Abbildung A-7: Wasservorratsteich der Kieswäsche Gymnich	99
Abbildung A-8: Feldversuch in Gymnich am 20.03.2019 um 08:55, Durchbruch der Flocken am Überlauf des Triplexklärers	99
Abbildung A-9: Regelungstechnik zur Flockungsmitteldosierung auf der Kieswäsche Gymnich	100
Abbildung A-10: Feldversuch in Vernich am 24.07.2019; Aufnahme der Absetzbecken um 14:45 Uhr; Vorne im Bild ist das alte Absetzbecken, im Hintergrund das neue Absetzbecken	101
Abbildung A-11: Feldversuch in Vernich am 08.10.2019; Durchbruch im Damm zwischen den beiden Absetzbecken. Das Wasser fließt vom alten Absetzbecken (links im Bild) in das neue Absetzbecken	101
Abbildung A-12: Feldversuch in Vernich am 08.10.2019; Aufnahme der Absetzbecken während des zweiten Feldversuchs vor Versuchsbeginn um 09:15 Uhr; Vorne im Bild ist das alte Absetzbecken; im Hintergrund das neue Absetzbecken	102
Abbildung A-13: Feldversuch in Vernich am 10.10.2019; Aufnahme der Absetzbecken während des zweiten Feldversuchs zum Versuchsende um 13:00 Uhr; Vorne im Bild ist das alte Absetzbecken; im Hintergrund das neue Absetzbecken	102
Abbildung A-14: Feldversuch in Blessem am 03.09.2019 um 11:37; Durchbruch der Flocken am Überlauf des Schrägklärers	103
Abbildung A-15: Feldversuch in Blessem am 03.09.2019 um 12:39; Gute Klärung des KWW bei 100 t/h Rohstoffaufgabe und 350 m ³ /h Waschwasser	103
Abbildung A-16: Feldversuch in Blessem am 03.09.2019 um 13:15; Unzureichende Klärung des KWW bei 125 t/h Rohstoffaufgabe und 350 m ³ /h Waschwasser	104
Abbildung A-17: Lage der Probenahmestellen der AMD Beprobung auf der Kieswäsche Dorsfeld; Hintergrundbild von GoogleMaps (GoogleMaps, 2019a)	105
Abbildung A-18: Lage der Probenahmestellen der AMD-Beprobung auf der Kieswäsche Müggenhausen; Hintergrundbild von GoogleMaps (GoogleMaps, 2019b)	106
Abbildung B-1: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 5; 6 °C	108

Abbildung B-2: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 5; 6 °C	109
Abbildung B-3: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 5; 20 °C.....	109
Abbildung B-4: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 5; 20 °C	110
Abbildung B-5: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 5; 25 °C.....	110
Abbildung B-6: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 5; 25 °C	111
Abbildung B-7: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 7; 6 °C.....	112
Abbildung B-8: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 7; 6 °C	112
Abbildung B-9: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 7; 20 °C.....	113
Abbildung B-10: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 7; 20 °C.....	113
Abbildung B-11: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 7; 25 °C.....	114
Abbildung B-12: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 7; 25 °C.....	114
Abbildung B-13: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 8,5; 6 °C.....	115
Abbildung B-14: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 8,5; 6 °C.....	115
Abbildung B-15: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 8,5; 20 °C	116
Abbildung B-16: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 8,5; 20 °C.....	116
Abbildung B-17: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 8,5; 25 °C	117
Abbildung B-18: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 8,5; 25 °C.....	117
Abbildung B-19: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: 6 °C	118
Abbildung B-20: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: 6 °C.....	118
Abbildung B-21: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: 20 °C	119
Abbildung B-22: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: 20 °C.....	119
Abbildung B-23: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: 25 °C	120
Abbildung B-24: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: 25 °C.....	120

Abbildung B-25: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 5	121
Abbildung B-26: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 5	121
Abbildung B-27: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 7	122
Abbildung B-28: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 7	122
Abbildung B-29: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 8,5	123
Abbildung B-30: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 8,5	123
Abbildung B-31: Konzentration der Summenparameter TOC und TNb in mg/l im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 7; 20 °C.....	124
Abbildung B-32: Gesamttrockenrückstand und Glühverlust im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 8,5; 20 °C	124
Abbildung B-33: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: 6 °C.....	125
Abbildung B-34: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: 6 °C.....	125
Abbildung B-35: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: 20 °C.....	126
Abbildung B-36: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: 20 °C.....	126
Abbildung B-37: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: 25 °C.....	127
Abbildung B-38: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: 25 °C.....	127
Abbildung B-39: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 5.....	128

Abbildung B-40: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 5	128
Abbildung B-41: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 7.....	129
Abbildung B-42: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 7	129
Abbildung B-43: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 8,5	130
Abbildung B-44: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 8,5	130
Abbildung B-45: Konzentration der Summenparameter TOC und TNb in mg/l im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 7; 20 °C.....	131
Abbildung B-46: Gesamttrockenrückstand und Glühverlust im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 8,5; 20 °C	131
Abbildung B-47: Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 in ergänzenden Untersuchungen mit Dosierungen bis zu 2 g _{FM} /kg _{TR} ; 20°C, pH 7, KWW Blessem; Ergänzt durch eine polynomische Trendlinie zur Veranschaulichung.....	132
Abbildung B-48: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: 6 °C.....	133
Abbildung B-49: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: 6 °C.....	133
Abbildung B-50: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: 20 °C.....	134
Abbildung B-51: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: 20 °C.....	134
Abbildung B-52: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: 25 °C.....	135
Abbildung B-53: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: 25 °C.....	135
Abbildung B-54: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 5.....	136

Abbildung B-55: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 5	136
Abbildung B-56: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 7.....	137
Abbildung B-57: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 7	137
Abbildung B-58: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 8,5.....	138
Abbildung B-59: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 8,5	138
Abbildung B-60: Konzentration der Summenparameter TOC und TNb in mg/l im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 7; 20 °C.....	139
Abbildung B-61: Gesamttrockenrückstand und Glühverlust im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 8,5; 20 °C	139
Abbildung B-62: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: 6 °C.....	140
Abbildung B-63: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: 6 °C.....	140
Abbildung B-64: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: 20 °C.....	141
Abbildung B-65: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: 20 °C.....	141
Abbildung B-66: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: 25 °C.....	142
Abbildung B-67: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: 25 °C.....	142
Abbildung B-68: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 5.....	143
Abbildung B-69: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 5	143

Abbildung B-70: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 7.....	144
Abbildung B-71: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 7	144
Abbildung B-72: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 8,5	145
Abbildung B-73: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 8,5	145
Abbildung B-74: Konzentration der Summenparameter TOC und TNb in mg/l im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 7; 20 °C.....	146
Abbildung B-75: Gesamttrockenrückstand und Glühverlust im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 8,5; 20 °C	146
Abbildung B-76: Mikroskopieaufnahmen von Schlammproben beim Einsatz unterschiedlicher Dosierungen von Emfloc KA 3 bei 10-facher Vergrößerung; (20 °C; pH 7).....	147
Abbildung B-77: Mikroskopieaufnahmen von Schlammproben beim Einsatz unterschiedlicher Dosierungen von Emfloc KA 3 bei 40-facher Vergrößerung; (20 °C; pH 7).....	147
Abbildung B-78: Mikroskopieaufnahmen von Schlammproben beim Einsatz unterschiedlicher Dosierungen von Emfloc KA 3 bei 80-facher Vergrößerung; (20 °C; pH 7).....	148
Abbildung B-79: Mikroskopieaufnahmen von Schlammproben beim Einsatz unterschiedlicher Dosierungen von Praestol 2540 TR bei 40-facher Vergrößerung; (20 °C; pH 7).....	148
Abbildung B-80: Mikroskopieaufnahmen von Schlammproben beim Einsatz unterschiedlicher Dosierungen von Praestol 2540 TR bei 80-facher Vergrößerung; (20 °C; pH 7).....	149

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Übersicht der untersuchten alternativen FM und des Referenzflockungsmittels	12
Tabelle 2-2: Übersicht der zusätzlich angeforderten FM, welche nicht mehr ins Versuchsprogramm aufgenommen werden konnten.....	13
Tabelle 3-1: Charakteristische Daten des untersuchten Rohwassers der Kieswäsche Buir im ersten Versuchsblock.....	31
Tabelle 3-2: Charakteristische Daten des untersuchten Rohwassers der Kieswäsche Blessem im zweiten Versuchsblock.....	33
Tabelle 3-3: Eingestellte und gemessene Acrylamidkonzentration in Modellproben.....	45
Tabelle 4-1: Massengehalte von TOC, TNb und $P_{\text{gelöst}}$ an den Flockungsmitteln	59
Tabelle 4-2: Daten des Feldversuchs Gymnich im Zeitraum von 10:15 Uhr bis 11:15 Uhr im Vergleich zu Daten aus dem Normalbetrieb.....	69
Tabelle 4-3: Versuchsergebnisse des Feldversuchs Gymnich	69
Tabelle 4-4: Daten des zweiten Feldversuchs in Vernich vom 08.10.2019 bis zum 10.10.2019 im Vergleich zu Daten aus dem vorherigen Normalbetrieb	72
Tabelle 4-5: Daten zur Dosierung der FM im Probe- und Versuchsbetrieb auf der Kieswäsche Blessem.....	73
Tabelle 4-6: Acrylamidkonzentration im Prozesswasser der Kieswäschen Dorsfeld und Müggenhausen.....	78
Tabelle 4-7: Acrylamidkonzentrationen in den Wasserphasen der Prozessschlämme der Kieswäschen Dorsfeld und Müggenhausen	78
Tabelle 5-1: Übersicht über die Ergebnisse der Feldversuche	85
Tabelle A-1: Tabellarische Übersicht der Probenahmestellen der AMD-Messkampagne	107

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung / Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
AbB	Abschlämmbare Bestandteile	
AMD	Acrylamid	
BMEL	Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft	
c_x	Konzentration des Stoffes x	
DOC	Dissolved organic Carbon – Gelöster organischer Kohlenstoff	mg/l
DS	Degree of Substitution - Substitutionsgrad	
EC ₅₀	Mittlere effektive Konzentration	mg/l
FHM	Flockungshilfsmittel	
FM	Flockungsmittel	
GFS	Geringfügigkeitsschwellenwert	
GV	Glühverlust	%
KWW	Kieswaschwasser	
LAWA	Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser	
LC ₅₀	Mittlere letale Konzentration	mg/l
LD	Ladungsdichte	
LOD	Limit of Detection - Nachweisgrenze	
LOQ	Limit of Quantification - Bestimmungsgrenze	
NTU	Nephelometric Turbidity Unit	
PAM	Polyacrylamid	
PNEC	Predicted No Effect Concentration	
RBS	Rheinische Baustoffwerke GmbH	
TNb	Total Nitrogen Bound – Gesamter gebundener Stickstoff	mg/l
TOC	Total organic Carbon – Gesamter organischer Kohlenstoff	mg/l
TR	Gesamt trockenrückstand	g/l
TrinkwV	Trinkwasserverordnung	
UQN	Umweltqualitätsnorm	
v_{ab}	Absetzgeschwindigkeit	mm/s
WHG	Wasserhaushaltsgesetz	
WHO	World Health Organisation	

1 Einleitung

1.1 Veranlassung

Sande und Kiese sind mit einer jährlichen Fördermenge von über 250 Mio. t die mengenmäßig wichtigsten mineralischen Rohstoffe in Deutschland. Der größte Teil findet Verwendung in der Hoch- und Tiefbauindustrie (ca. 95 %), sodass Sande und Kiese vor dem Hintergrund kommender Infrastruktur- und Wohnungsbauprojekte von hoher volkswirtschaftlicher Bedeutung sind (Nelles, et al., 2018). Des Weiteren stellen Sande und Kiese für eine Vielzahl weiterer Wirtschaftszweige – wie der Glas- und Chemieindustrie – sehr wichtige Rohstoffe dar. Die Produktion erfolgt meist regional, da ein Transport dieser Massenrohstoffe über weite Strecken nicht wirtschaftlich ist. Ein Abbauschwerpunkt in Nordrhein-Westfalen befindet sich in der Niederrheinischen Bucht, wo sich aufgrund der geologischen Bedingungen große abbauwürdige Vorkommen an Sanden und Kiesen bilden konnten. So existieren allein im Tätigkeitsgebiet des Erftverbandes 29 Betriebe der Kies- und Sandindustrie.

Im Rheinland erfolgt die Gewinnung der Sande und Kiese je nach lokaler Grundwassersituation im Trocken- oder Nassabbau. Um den zunehmenden Anforderungen des Marktes gerecht zu werden, betreibt der weit überwiegende Anteil der Kiesunternehmen eine Kieswäsche, mit der die Rohstoffe nassmechanisch zu hochwertigen Produkten den DIN-Vorgaben entsprechend klassiert werden. Bei der Kiesaufbereitung wird das im Rohkies enthaltene Schluff- und Tonkorn (abschlämbbare Bestandteile) mit Wasser ausgewaschen. Um den daraus resultierenden Wasserbedarf zu minimieren, wird das anfallende Kieswaschwasser (KWW) aufbereitet, erneut zur Kieswäsche verwendet und somit im Kreislauf geführt. Wasserverluste durch Haftwasser am Produkt, Versickerung oder Verdunstung werden mittels Frischwasserzufuhr aus Betriebsbrunnen, Baggerseen oder Fließgewässern ausgeglichen. Die meisten Kiesbetriebe verfügen daher über eine wasserrechtliche Erlaubnis zur Grund- oder Oberflächenwasserentnahme bzw. zur Einleitung ins Grundwasser. Durch die Kreislaufführung werden die Frischwasserressourcen geschont, und eine Einleitung von nennenswerten Mengen an Abwasser in einen Vorfluter oder in den Untergrund wird nicht erforderlich.

Die Aufbereitung des KWW erfolgt in einer Wasseraufbereitungsstufe, in welcher das Feinkorn über eine Sedimentation abgeschieden wird. Hierbei handelt es sich meist um ausreichend große Absetzbecken, aber auch bei beschränkten Platzverhältnissen um kompaktere Verfahrenstechniken (z.B. Schräg- bzw. Lamellenklärer oder kleinere Absetzbecken) in Kombination mit dem Einsatz von

Flockungsmitteln (FM) und Flockungshilfsmitteln (FHM)¹. FM ermöglichen und induzieren die Agglomeration der feinen Partikel zu größeren Flocken. Mit zunehmender Partikel- bzw. Flockengröße steigt die Sedimentationsgeschwindigkeit, sodass die Abtrennung schneller und somit platzsparender erfolgen kann. Hierbei verbleibt das verwendete FM bei ordnungsgemäßer Dosierung größtenteils im abgesetzten Schlamm.

Im Tätigkeitsgebiet des Erftverbandes handelt es sich bei den eingesetzten FM derzeit ausschließlich um synthetisch-organische, hochmolekulare Polyelektrolyte auf der Basis von Polyacrylamid² (PAM), die auf Erdölbasis hergestellt werden. Der Einsatz synthetischer FM bei der KWW-Aufbereitung hat in den letzten Jahren im Rheinland weiter zugenommen. Eine zunehmende Anzahl der ansässigen Kiesbetriebe verfügt daher bereits über eine wasserrechtliche Erlaubnis zum Einsatz entsprechender Stoffe bei der klärtechnischen Behandlung des Abwassers aus der Kieswäsche. Nach den Kenntnissen des Erftverbandes ist davon auszugehen, dass mittelfristig weitere Kiesbetriebe eine wasserrechtliche Erlaubnis zum Einsatz von FM benötigen werden. Gleichzeitig wird der genehmigungspflichtige Einsatz von polyacrylamidbasierten FM von den zuständigen Wasserbehörden zunehmend kritisch gesehen. Sollten zukünftig keine wasserrechtlichen Erlaubnisse für den Einsatz von synthetischen FM mehr erteilt werden, werden entsprechende wirtschaftliche Konsequenzen für die heimische Sand- und Kiesindustrie eintreten.

Die Bedenken der Genehmigungsbehörden bezüglich des Einsatzes von synthetischen FM begründen sich hierbei in der schlechten biologischen Abbaubarkeit, in fehlenden Nachweismethoden in natürlicher Matrix sowie in der teils ökotoxischen Wirkung (Acharya, et al., 2010) (Hennecke, et al., 2018) (Joshi, et al., 2017) (Pereira, et al., 2018). Zudem enthalten polyacrylamidbasierte FM produktionsbedingt und technisch nicht vermeidbare Restgehalte des Monomers Acrylamid³ (AMD), welches als kanzerogen, mutagen und reproduktionstoxisch eingestuft wird (EU, 2002). Das bei der Kieswäsche anfallende, polyacrylamidhaltige Bodenmaterial wird in den Kiesbetrieben der Niederrheinischen Bucht überwiegend unterhalb der durchwurzelbaren Bodenschicht, somit teilweise auch in den Grundwasserleiter eingebaut, der bedingt durch die Sumpfungmaßnahmen der Braunkohlentagebaue bereichsweise trockengefallen ist. Dieses Bodenmaterial wird beispielsweise zur Verfüllung der Gruben oder zur Rekultivierung genutzt. Teilweise wird das eingebaute Material nach

¹ Laut (DWA, 2018) werden organische Polymere (z.B. Polyacrylamid) ohne vorausgegangene Metallsalzdosierung neuerdings als Flockungsmittel und nicht mehr ausschließlich als Flockungshilfsmittel bezeichnet. Von Flockungshilfsmitteln wird nur gesprochen, wenn zuvor eine Metallsalzdosierung erfolgt. Daher wird in dieser Arbeit diesem Terminus gefolgt.

² Polymer des Monomers Acrylamid

³ In der Regel liegt der Restgehalt nach Angaben der Hersteller bei < 0,1 %. Oftmals halten anionische und nichtionische FM jedoch den Grenzwert zum Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung von max. 200 mg_{Acrylamid} / kg_{FM} (entspricht 0,02 %) nach (DIN, 2008a) ein

Einstellung der Sumpfungsmaßnahmen des Braunkohlenbergbaus und dem damit verbundenen Grundwasserwiederanstieg zukünftig unterhalb des Grundwasserwasserspiegels liegen. Nachteilige Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit sind daher nicht vollständig auszuschließen.

Vor diesem Hintergrund sind Alternativen zu suchen, um die technischen Anforderungen der Kies- und Sandindustrie weiterhin zu gewährleisten und gleichzeitig den Anforderungen des vorsorgenden Grundwasserschutzes sowie der Wasserwirtschaft Rechnung zu tragen. Als mögliche Alternative zu den herkömmlichen, polyacrylamidbasierten FM bietet sich der Ersatz durch biologisch abbaubare FM an, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. In anderen Anwendungsbereichen wurden zu dieser Forschungsfrage bereits umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. So wurden in einem Forschungsprojekt der Universität Hamburg, des Clausthaler Umwelttechnik-Instituts und der Firma Emslandstärke alternative FM auf Basis von Kartoffelstärke für den Einsatz in der Hafenschlickentwässerung des Hamburger Hafens entwickelt. Dort konnte ein herkömmliches FM in Versuchen im technischen Maßstab vollumfänglich durch ein FM auf Basis von Kartoffelstärke substituiert werden (Sievers, et al., 2016). Die Übertragbarkeit dieser Untersuchungsergebnisse auf die Bedingungen der Kiesaufbereitung und des Einbaus von Schlämmen aus der Wasseraufbereitung in Kiesgruben ist jedoch nicht direkt gegeben.

1.2 Struktur und Ziele dieser Arbeit

Die vorwiegende Zielstellung dieses Forschungsprojekts ist die Erprobung eines alternativen, biologisch abbaubaren FM in großtechnischen Feldversuchen. Hierzu wurde wie folgt vorgegangen:

- Zunächst wurden marktverfügbare, alternative FM recherchiert.
- Durch ein zweistufiges Versuchsprogramm im Labormaßstab wurden die FM hinsichtlich ihres Potenzials für den Einsatz in der Großtechnik bewertet. Basierend auf den Erkenntnissen und unter Einbezug von ökologischen sowie weiteren technischen Gesichtspunkten wurde das potenziell am besten geeignete, alternative FM für großtechnische Feldversuche ausgewählt.
- In großtechnischen Feldversuchen auf drei Kieswäschen mit jeweils unterschiedlicher Verfahrenstechnik wurde das alternative FM hinsichtlich der technischen Leistungsfähigkeit untersucht.

In diesem Forschungsprojekt sollte darüber hinaus untersucht werden, ob das Monomer Acrylamid im Wasserkreislauf der Kieswäsche bei Einsatz von polyacrylamidbasierten FM nachweisbar ist. Zu diesem Zweck wurden Messkampagnen an signifikanten Probenahmestellen auf zwei Kieswäschen durchgeführt. Bislang wurde bei den Erteilungen der wasserrechtlichen Erlaubnisse unter Berücksichtigung der Herstellerangaben davon ausgegangen, dass Acrylamid aufgrund der geringen Gehalte in den herkömmlichen FM und seiner schnellen Abbaubarkeit nicht freigesetzt wird.

Ergänzend sollte durch eine Literaturrecherche der aktuellen Stand des Wissens zur Nachweisbarkeit von polyacrylamidhaltigen FM und potenziellen Umweltbeeinträchtigungen, die mit dem Einsatz verbunden sind, ermittelt werden.

Zudem sollten auf Basis der Erkenntnisse aus den großtechnischen Feldversuchen mögliche Auswirkungen der organischen Bestandteile des FM auf die Redoxverhältnisse in den Kippenbereichen der Kiestagebaue ergänzend abgeschätzt werden. Hierzu wurde eine hydrogeochemische Bilanzbetrachtung durchgeführt.

Die kolloidchemischen Grundlagen der untersuchten Polymere werden in Kapitel 2.1 dargestellt.

2 Recherche zum Einsatz von Flockungsmitteln

Im Folgenden sollen die relevanten Grundlagen zur Flockung als kurze Übersicht gezeigt werden, um dem interessierten Leser eine bessere Einschätzung der nachfolgenden Recherche- und Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit zu ermöglichen. Anschließend werden die Ergebnisse zur Marktrecherche von alternativen FM (siehe Kapitel 2.2) sowie die Ergebnisse der Literaturrecherche zum Einsatz polyacrylamidbasierter FM (siehe Kapitel 2.3) vorgestellt.

2.1 Relevante Grundlagen

Nach *Bratby* (2006) wird der Begriff der *Flockung* als Prozess definiert, bei dem die Agglomeration von destabilisierten Partikeln oder von Partikeln, welche sich durch die Destabilisierung geformt haben, induziert wird und sich größere Agglomerate (Flocken) bilden. Der Prozess der vorherigen Destabilisierung einer Lösung oder der Partikel einer Suspension wird als *Koagulation* bezeichnet. Angelehnt an diese begriffliche Trennung wird in der Literatur auch zwischen *Flockungsmitteln* und *Flockungshilfsmitteln* unterschieden. Als Flockungsmittel (FM) werden Chemikalien oder Substanzen bezeichnet, die bei Zugabe zu einer Suspension oder Lösung diese destabilisieren (Koagulation). Als Flockungshilfsmittel (FHM) werden hingegen Chemikalien oder Substanzen bezeichnet, die bei der Zugabe zu einer bereits destabilisierten Suspension oder Lösung die Flockenbildung beschleunigen (Flockung) oder die Stabilität der Flocken stärken. (Bratby, 2006)

Im Zusammenhang mit der Aufbereitung von KWW ließen sich beide Begrifflichkeiten als Bezeichnung für die Polymere verwenden. Zum einen trifft die Bezeichnung *Flockungsmittel* zu, da die Polymere Tonanteile des KWW destabilisieren, welche sich ansonsten nur über sehr lange Zeiträume absetzen würden und damit als stabilisiert beschrieben werden können. Zum anderen trifft auch die Bezeichnung als *Flockungshilfsmittel* zu, da auch die Flockenbildung von bereits destabilisierten Partikeln (z.B. Schluffen) beschleunigt wird. Zum Zeitpunkt der Antragstellung für Fördermittel des Projekts wurden im Bereich Wasserreinigung unter FM überwiegend anorganische Elektrolyte (z.B. Eisen(III)- oder Aluminiumsalze) und unter FHM organische Polymere verstanden. Im aktuellen DWA-Merkblatt M 274 vom Juli 2018 werden in der Abwasserreinigung eingesetzte organische Polymere ohne vorhergehende Metallsalzdosierung als FM bezeichnet (DWA, 2018). Daher sollen auch die in dieser Arbeit betrachteten Polymere als FM bezeichnet werden.

Für den Anwendungsbereich der KWW-Aufbereitung sind hauptsächlich Polymere als FM relevant, da diese im Vergleich zu anorganischen FM größere und stabilere Flocken bilden, geringere Dosierungen erfordern und damit auch nicht signifikant den Schlammanfall erhöhen. Polymere sind verkettete Monomere, wobei die einzelnen Monomereinheiten in der Molekülkette als Wiederhol- oder Repetiereinheiten bezeichnet werden. Werden mehr als ein Monomer bei der Polymerisation

eingesetzt, wird von einer Copolymerisation gesprochen, bei der ein Copolymer entsteht. Polymere weisen molare Massen im Bereich von 10^3 bis ca. 10^8 g mol⁻¹ auf. Die Flockungswirkung gewinnen die Polymere meist durch ladungstragende Repetiereinheiten, die ihnen einen anionischen, kationischen oder auch amphoteren (sowohl kationischen als auch anionischen) Charakter verleihen. Teilweise eignen sich jedoch auch nicht ionische Polymere als FM. Polymere, die ladungstragende Repetiereinheiten aufweisen, werden genauer als Polyelektrolyte bezeichnet. (Gregory, et al., 2011) (Shirzad-Semsar, 2008)

Derartige FM können im Wesentlichen auf zwei Herstellungswegen produziert werden. So ist es zum einen möglich, Polymere durch die Copolymerisation von Monomeren wie AMD mit ladungstragenden Monomeren wie Acrylsäure synthetisch herzustellen. Zum anderen gibt es auch natürlich entstandene Polymere wie beispielsweise Polysaccharide, welche durch eine Modifikation zu geeigneten FM werden. Die Herstellungswege der synthetischen und natürlichen FM unterscheiden sich demnach hinsichtlich des Rohstoffs und der Ionisierung bzw. Modifikation der Polymere. In Abbildung 2-1 sollen diese unterschiedlichen Herstellungswege verdeutlicht werden.

Herkömmliche, synthetische Polymere erhalten ihren Ladungscharakter durch die Copolymerisation von zwei oder mehreren unterschiedlichen Monomeren, wobei durch mindestens ein Monomer ladungstragende Repetiereinheiten in die Polymerkette eingebunden werden. Der Anteil von ladungstragenden Repetiereinheiten ($1 - m$) an der Polymerkette wird als Ladungsdichte (LD) in mol-% angegeben. Herkömmliche Polymere besitzen den Vorteil, dass durch die Variation von Synthesebedingungen eine sehr spezifische Anpassung an den Anwendungsbereich möglich ist. So sind beispielsweise Ladungsdichten von bis zu 100 mol-% und große Variationen in der Molekülgröße möglich. (Bolto, et al., 2007) (Shirzad-Semsar, 2008)

Bei alternativen natürlichen Polymeren kann nicht in den Syntheseweg eingegriffen werden, da dort die Polymerisation in der Natur stattfindet. So ist meist eine Modifikation der Wiederholeinheiten nötig um die Polymere als FM nutzbar zu machen. Es gibt jedoch auch natürliche Polymere, die bereits einen ionischen Charakter aufweisen. So weißt beispielsweise das natürliche Polymer Chitosan, welches aus Chitin gewonnen wird, gelöst in einem sauren Medium kationische Eigenschaften auf (Renault, et al., 2009) (Yang, et al., 2016). Als Beispiel für ein natürliches Polymer, welches wiederum einer Modifizierung bedarf, soll hier pflanzliche Stärke dienen. Stärke setzt sich aus dem verzweigten Polysaccharid Amylopektin und dem unverzweigten Polysaccharid Amylose zusammen. Die Wasserstoffatome der –OH-Gruppen(R, siehe Abbildung 2-1) der Repetiereinheiten lassen sich durch ladungstragenden Gruppen substituieren, wobei jede unverzweigte Repetiereinheit drei –OH-Gruppen besitzt. Der Ladungscharakter von stärkebasierten FM wird anhand des Substitutionsgrades (DS) angegeben, welcher die durchschnittliche Anzahl an Ladungstragenden Gruppen pro Repetiereinheit

angibt. Werden die unreduzierten Kettenenden sowie beim Amylopektin die Verzweigungsstellen vernachlässigt, ergibt sich für Stärke ein maximaler DS von 3. (Shirzad-Semzar, 2008) (Tegge, 2007)

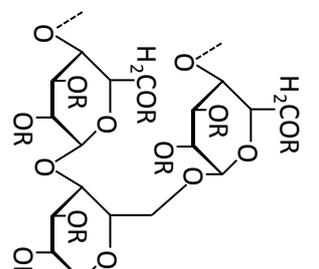
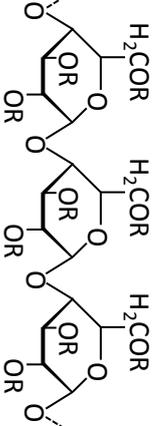
Produkt	Rohstoff
<p style="text-align: center;">Polymerisation</p> <p style="text-align: center;">Beispiele:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\left[\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) \right]_m$ <p>nicht ionisch</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\left[\text{O}^- - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) \right]_{1-m} \text{Na}^+$ <p>anionisch</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\left[\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \right]_{1-m} \text{Cl}^-$ <p>kationisch</p> </div> </div>	<p style="text-align: center;">Acrylamid</p> $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}(=\text{O})$ <p style="text-align: center;">+ mögliche ladungstragende Copolymere</p>
<p style="text-align: center;">Modifikation</p> <p style="text-align: center;">Beispiele:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\text{R} = \text{H} \quad \text{oder} \quad \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \text{Na}^+$ <p>nicht ionisch</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{R} = \text{H} \quad \text{oder} \quad \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \text{Na}^+ \quad \text{oder} \quad \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$ <p>anionisch</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{R} = \text{H}$ <p>kationisch</p> </div> </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Amylopektin (verzweigt)</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Amylose (unverzweigt)</p>  </div> </div> <p style="text-align: center;">R = H</p>

Abbildung 2-1: Unterschiedliche Herstellungswege von herkömmlichen und alternativen FM verdeutlicht am Beispiel von Polyacrylamid und Stärke, nach (Butrim, et al., 2016), (Dao, et al., 2016), (Haack, et al., 2002), (Larsson, et al., 1999) und (Zhao, et al., 2018a)

Durch elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Ionenbindungen können die FM an Partikeloberflächen adsorbieren. Der Vorgang der Polymeradsorption durch elektrostatische Bindung soll anhand Abbildung 2-2 erläutert werden. Zunächst adsorbiert ein Segment der Polymerkette an der Partikeloberfläche. Durch die Adsorption weiterer Segmente an der Partikeloberfläche wird die Knäuelform aufgelöst, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Dieser Gleichgewichtszustand ist abhängig von dem Verhältnis der Konzentrationen des FM und der Partikel zueinander. So kann es bei einer geringeren FM-Konzentration sein, dass die Polymere vollständig auf der Partikeloberfläche adsorbieren und diese nicht vollständig neutralisieren. Gleichfalls kann es zu einer Überkompensation der Oberflächenladung bei höheren FM-Konzentrationen kommen, da eine vollständige Adsorption der Polymere nicht mehr möglich ist. So gibt es meist eine optimale Dosierung hinsichtlich der FM-Konzentration, die zu einer optimalen Oberflächenkonfiguration für die Flockung führt. (Gregory, et al., 2011)

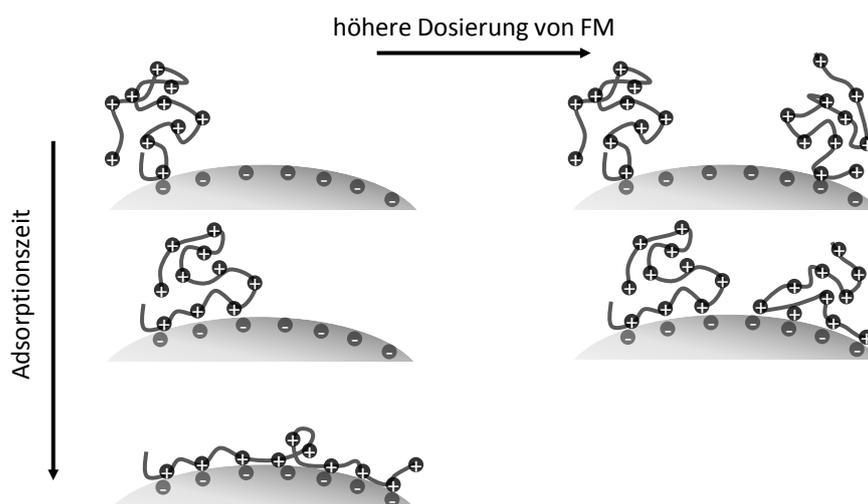


Abbildung 2-2: Polymeradsorption nach (Gregory, et al., 2011)

Basierend auf der Polymeradsorption kann es zu verschiedenen Flockungsmechanismen kommen. Abbildung 2-3 zeigt die drei wesentlich Flockungsmechanismen des Brückbildungs-, Mosaikbildungs-, und Ladungsneutralisationsmodells. Es gibt in diesem Zusammenhang mehrere Einflussfaktoren, die den vorherrschenden Mechanismus bestimmen. So wird die Kinetik der Flockung durch die Eigenschaften des Polymers (beispielsweise Molekülgröße, Knäuelweite, Verzweigungsgrad, Ladungsdichte bzw. Substitutionsgrad oder Ladungscharakter) und des Dispersionsmedium (beispielsweise pH-Wert, Dichte, elektrische Leitfähigkeit oder Temperatur) sowie von weiteren Faktoren wie der Intensität der Durchmischung beeinflusst.

Der Flockungsmechanismus nach dem Brückenbildungsmodell beruht auf dem Prinzip, dass an Partikeln adsorbierte Polymere vor vollständiger Adsorption noch an anderen Partikeln adsorbieren

und so eine Polymerbrücke zwischen den Partikeln erzeugen. Diese Art der Flockung kann sehr scherstabile Flocken erzeugen. Jedoch ist eine erneute Agglomeration zu Flocken nach einer Abscherung durch erhöhte Scherbelastung nicht mehr leicht möglich. (Bolto, et al., 2007)

Die Flockungsmechanismen des Mosaikbildungs- und Ladungsneutralisationsmodells beruhen hingegen darauf, dass die Polymere auf den entgegengesetzt geladenen Oberflächen adsorbieren und dadurch möglichst die Gesamtoberflächenladung neutralisieren. Der Unterschied zwischen den Modellvorstellungen besteht in der Konfiguration, die die Polymere auf der Oberfläche annehmen. Nach dem Mosaikbildungsmodell bilden sich heterogene Ladungsverteilungen auf der Partikeloberfläche. Bereiche mit Ladungsüberschüssen werden hierbei durch nicht bedeckte Bereiche elektrostatisch angezogen. Bei dem Modell der Ladungsneutralisation beruht die Flockenbildung hingegen auf der Verringerung der elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den Partikeln durch eine homogene Neutralisation der Oberflächenladung. Infolgedessen wird eine Agglomeration der Partikel ermöglicht. Beide Mechanismen bilden im Vergleich zum Brückenbildungsmodell weniger scherstabile Flocken, die jedoch nach erhöhter Scherbelastung (Abscherung) leicht wieder zu Flocken agglomerieren. (Bolto, et al., 2007)

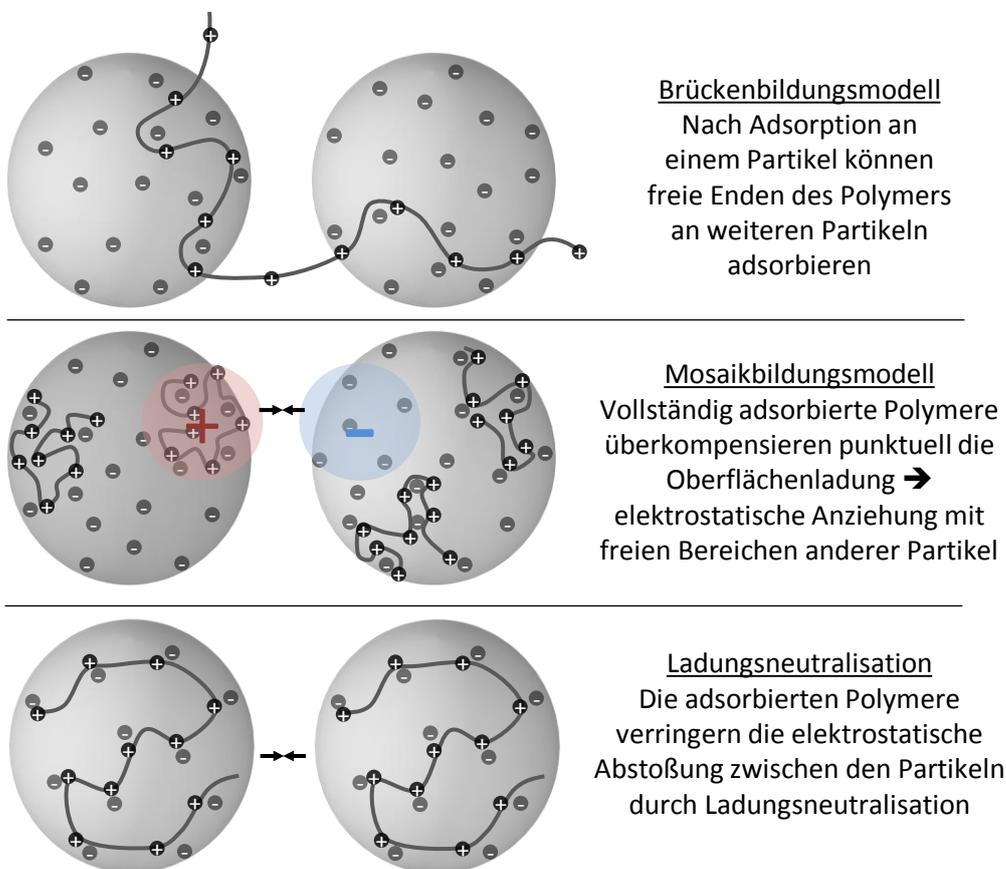


Abbildung 2-3: Flockungsmechanismen nach (Lagaly, et al., 1997) und (Bolto, et al., 2007)

2.2 Recherche von alternativen Flockungsmitteln

Durch eine umfassende Recherche bei Herstellern und Anbietern sollten zunächst am Markt verfügbare, alternative FM identifiziert werden,

1. die biologisch abbaubar sowie nicht wassergefährdend sind und aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden,
2. die einen im Vergleich zu polyacrylamidbasierten FM gleichwertigen Reinigungseffekt erwarten lassen,
3. die einen erfolgreichen Einsatz in den Verfahrenstechniken des Triplex- und des Schrägklärers erwarten lassen,
4. die aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften über das im Tagebau abgelagerte Sediment keine negativen Auswirkungen auf das Grundwasser erwarten lassen,
5. die hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit, Dosierung sowie Kosten mit den herkömmlichen FM vergleichbar sind.

Für die Herstellung von alternativen FM eignet sich eine Vielzahl an natürlichen Polymeren als Rohstoff. So lassen sich FM beispielsweise aus Alginsäuren, Xanthan, Pektinen (Salehizadeh, et al., 2018), Chitosan (Renault, et al., 2009) (Yang, et al., 2016), Okragummi (Agarwal, et al., 2001), verschiedensten Stärken wie Kartoffel-, Mais-, Tapioka- oder Erbsenstärken (Butrim, et al., 2016), Bockshornkleeschleim (Mishra, et al., 2004), Dextranen (Wang, et al., 2013) (Zhao, et al., 2018b), Tanninen oder Hemicellulosen (Ribeiro, et al., 2017) herstellen. Der Schwerpunkt der wissenschaftlichen Untersuchungen liegt jedoch bei der Herstellung und Modifikation von FM aus Chitosan und Pflanzenstärke.

Der Rohstoff Chitosan kommt als Stoff in der Natur lediglich in den Zellwänden einiger Pilze vor. Er kann jedoch durch die alkalische Verseifung von Chitin gewonnen. Chitin wiederum ist ein in der Natur reichlich vorhandener Rohstoff. So kommt er im Außenskelett von Krebstieren (Abfallprodukt der Lebensmittelindustrie) und in den Zellwänden von einigen Pilzen und Algen vor. Daher wird Chitosan hauptsächlich aus Chitin gewonnen. Chitosan ist damit ein nachwachsender Rohstoff, zudem gut biologisch abbaubar und wird als nicht wassergefährdend eingeordnet. Durch die Protonierung der Aminogruppen des Chitosans im sauren pH-Bereich wird Chitosan wasserlöslich und bekommt zudem einen kationischen Ladungscharakter, sodass es als FM wirksam ist. (Genest, 2014)

Stärken werden in Pflanzenzellen biochemisch erzeugt und aus den verschiedensten Nutzpflanzen gewonnen. Sie können sich stark im Amylose- und Amylopektingehalt – dem unverzweigten und verzweigten Polysaccharid der Stärke – unterscheiden. Neben der Verwendung in der Lebensmittelindustrie finden Stärken als nachwachsender Rohstoff auch in weiteren Industriezweigen

wie der Herstellung von bio-basierten Kunststoffen Anwendung. Stärke ist zudem sehr gut biologisch abbaubar und nicht toxisch (Chen, et al., 2015). Unter bestimmten Umständen lassen sich einige Pflanzenstärken direkt als FM nutzen (Choy, et al., 2016). Im Allgemeinen werden Stärken zur Verwendung als FM jedoch chemisch modifiziert, um ihnen einen Ladungscharakter zu verleihen und sie wasserlöslich zu machen. Hierfür werden Kationisierungs- und Anionisierungsreagenzien⁴ eingesetzt, die je nach Dosierung eine Einstellung des DS des Stärke-FM ermöglichen. Zur Herstellung von stärkebasierten FM ist aufgrund des unterschiedlichen Amylose- und Amylopektingehalts die Rohstoffauswahl entscheidend (Haack, et al., 2002). Stärke und stärkebasierte FM werden im Allgemeinen der Wassergefährdungsklasse 1 zugeordnet. Bei einem höheren DS können modifizierte Stärken auch in die Wassergefährdungsklasse 2 eingeordnet werden⁵. Dies wurde jedoch nicht als Ausschlusskriterium für stärkebasierte FM gesehen, da ansonsten nur Chitosan als mögliche Option in Betracht gekommen wäre. (Chen, et al., 2015) (Tegge, 2007)

Basierend auf diesen Anforderungen wurden die gängigen Hersteller und Anbieter von FM kontaktiert, der entsprechende Anwendungsfall geschildert und basierend auf den Einschätzungen der Hersteller und Anbieter mögliche geeignete Produktproben angefordert. Tabelle 2-1 gibt eine Übersicht der zunächst in das Untersuchungsprogramm aufgenommenen FM.

Der Großteil der identifizierten und zunächst ins Untersuchungsprogramm aufgenommenen alternativen FM basiert demnach auf Kartoffelstärke. Jeweils ein weiteres Produkt basiert auf Erbsenstärke, Chitosan, einer nicht näher definierten Stärke, einem nicht näher definierten nachwachsendem Rohstoff und einem Gemisch aus Stärke und PAM. Letzteres Produkt (Kuriflock 6412) wurde trotz des PAM-Gehalts in das Untersuchungsprogramm aufgenommen, da es als mögliche Alternative zur Reduktion des PAM-Einsatzes getestet werden sollte. Hinsichtlich des Ladungscharakters lagen insgesamt zehn kationische und acht anionische FM vor. Durch Voruntersuchungen konnte sowohl die Flockungswirkung von anionischen als auch kationischen FM bestätigt werden, sodass beide Gruppen in das Untersuchungsprogramm aufgenommen wurden. Bei allen untersuchten anionischen FM handelt es sich um Trockenware, wohingegen alle kationischen FM mit Ausnahme von Poly Separ® SK 72 in flüssiger Form geliefert wurden. Die flüssigen, stärkebasierten FM enthielten zudem Konservierungsmittel (meist 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on), welches gegebenenfalls aus ökologischer Sicht als bedenklich einzustufen ist. Laut einer telefonischen Auskunft der Emslandstärke GmbH sind die flüssigen Produkte jedoch auch in unkonserverter Form erhältlich

⁴ Zum Beispiel 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid und (3-Chlor-2-Hydroxypropyl)-Trimethylammoniumchlorid (Krentz, et al., 2006) oder 2-Hydroxy-3-Chloropropylcitric acid (Aly, 2006)

⁵ Nachzuschlagen in der Stoffdatenbank des UBA (UBA, 2019)

und ausreichend lange haltbar. Sofern eine Information über den DS vorlag, wurde dieser ebenfalls angegeben.

Tabelle 2-1: Übersicht der untersuchten alternativen FM und des Referenzflockungsmittels Praestol 2540 TR

Hersteller / Anbieter	Produkt	Rohstoff	Lieferform	Ladung	DS / Ladungsdichte
Biolog Heppe	Heppix AT	Chitosan	flüssig (1-2 %)	kationisch	-
Emslandstärke	Emfloc ECG 750	Erbsenstärke	flüssig (25 %)	kationisch	1
Emslandstärke	Emfloc KCG 750	Kartoffelstärke	flüssig (25 %)	kationisch	1
Emslandstärke	Emfloc KC 750	Kartoffelstärke	flüssig (25 %)	kationisch	1
Emslandstärke	Emfloc KA 3	Kartoffelstärke	granuliert	anionisch	0,2
Emslandstärke	Emfloc KA 10	Kartoffelstärke	granuliert	anionisch	0,8 – 0,9
Kurita	Gilufloc 6204	Koagulant aus nachwachsenden Rohstoffen	flüssig (21 – 25 %)	kationisch	-
Kurita	Kuriflock 6404	Kartoffelstärke	granuliert	anionisch	hoch
Kurita	Kuriflock 6412	Mischung PAM (ca. 70%) + Stärke (ca.30 %)	granuliert	anionisch	-
Kurita	Kuriflock 6555	Kartoffelstärke	flüssig (ca. 25 %)	kationisch	-
Roquette	Vector IC 42280	Stärke	flüssig (43 %)	kationisch	-
Separ Chemie	Poly Separ SA 3	Kartoffelstärke	granuliert	anionisch	schwach
Separ Chemie	Poly Separ SA 10	Kartoffelstärke	granuliert	anionisch	mittel
Separ Chemie	Poly Separ SA 71	Kartoffelstärke	granuliert	anionisch	mittel
Separ Chemie	Poly Separ SK 72	Kartoffelstärke	granuliert	kationisch	mittel
Separ Chemie	Poly Separ SKL 77	Kartoffelstärke	flüssig (25 %)	kationisch	mittel
Südstärke	Licocat P	Kartoffelstärke	flüssig (30 %)	kationisch	0,5
Solenis (Referenz-FM)	Praestol 2540 TR	Polyacrylamid und Polyacrylsäure	granuliert	anionisch	schwach

Es ist anzumerken, dass die Produktauswahl aus der vorhandenen Produktpalette zunächst jeweils durch den Hersteller selbst erfolgte. Keins der ausgewählten Produkte wurde hierbei für den spezifischen Anwendungsfall der KWW-Aufbereitung entwickelt. Einige Produkte der Fa.

Emslandstärke sind speziell für die Hafenschlickentwässerung entwickelt worden (Niedermeister, et al., 2008).

Auf Basis der Erkenntnisse aus den ausgewerteten Versuchsergebnissen dieser Arbeit wurden die Hersteller und Anbieter später erneut angefragt und so weitere mögliche marktverfügbare Produkte identifiziert, welche jedoch nicht mehr ausführlich untersucht werden konnten. Tabelle 2-2 gibt eine Übersicht über die nachträglich angeforderten Produktproben.

Tabelle 2-2: Übersicht der zusätzlich angeforderten FM, welche nicht mehr ins Versuchsprogramm aufgenommen werden konnten

Hersteller / Anbieter	Produkt	Rohstoff	Lieferform	Ladung	LD / DS
Emslandstärke	EA 3	Erbsenstärke	granuliert	anionisch	schwach
Emslandstärke	Waxy	Kartoffelstärke	granuliert	anionisch	-
Südstärke	Aniosol LF 30	Stärke	flüssig	anionisch	-
Südstärke	Aero-Myl 115	Stärke	granuliert	anionisch	schwach
Roquette	VECTOR IC 2016AS	Stärke	flüssig	anionisch	-

2.3 Einsatz von Flockungsmitteln auf Polyacrylamid-Basis in der Kiesaufbereitung

Im Folgenden soll der aktuelle Stand des Wissens zu polyacrylamidbasierten FM zusammengefasst werden. Die betrachteten Eigenschaften der polyacrylamidbasierten FM sind hierbei die Restgehalte von AMD, die mögliche Mobilität im Grundwasserleiter, die biologische Abbaubarkeit, mögliche Abbauprodukte, Bestimmungsmethoden und die Toxizität. Anschließend wird anhand der Ergebnisse eine Einschätzung zur Ableitung von Richtwerten zum PAM-Einsatz gegeben.

2.3.1 Restmonomergehalt Acrylamid

Acrylamid (C_3H_5NO) wird hauptsächlich als Zwischenprodukt hergestellt und als dieses beispielsweise für die Synthese von PAM weiterverwendet. Durch die teils unvollständige Polymerisation verbleiben Restgehalte von AMD in den PAM-Produkten und damit auch in polyacrylamidbasierten FM. Bereits seit den 1970er Jahren ist AMD als toxischer Stoff bekannt (ABDELMAGID, et al., 1982). AMD wird von der Europäischen Union als karzinogen (Kategorie 2 - Kann Krebs erzeugen), mutagen (Kategorie 2 - Kann vererbare Mutationen in Keimzellen von Menschen verursachen) und reproduktionstoxisch (Kategorie 3 - mögliche fruchtschädigenden Wirkung beim Menschen) eingestuft (EU, 2002). Ab dem

Jahr 2000 erlangte AMD große mediale Präsenz, da es in Nahrungsmitteln nachgewiesen wurde (Tareke, et al., 2000).

Durch den Einsatz polyacrylamidhaltiger FM in der Trinkwasseraufbereitung kann jedoch auch im Trinkwasser AMD enthalten sein. Daher gibt die WHO als Richtwert für AMD in Trinkwasser 0,5 µg/l vor. Als zusätzliche Maßgabe wird gefordert, die Exposition durch AMD so gering wie technisch möglich zu halten. In der EU Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch und ihrer Umsetzung in nationales Recht mit der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) gilt mit 0,1 µg/l ein strengerer Grenzwert für AMD (EU, 1998) (TrinkwV, 2018). Des Weiteren wird durch § 11 der TrinkwV der Einsatz von polyacrylamidbasierten FM auf anionische und nichtionische FM für die Trinkwasseraufbereitung begrenzt und somit kationische FM ausgeschlossen (UBA, 2018). Die Produkte müssen zudem den Anforderungen der DIN EN 1407 entsprechen, wonach der AMD-Gehalt im FM maximal 200 mg/kg betragen darf. Durch die weitere Beschränkung der Zugabemenge auf maximal 0,5 mg_{FM}/l im Trinkwasser wird die Einhaltung des Grenzwerts der TrinkwV sichergestellt. (WHO, 2011) (EU, 2002) (DIN, 2008a)

Im vorliegenden Fall des Einsatzes von polyacrylamidbasierten FM in der Kieswäsche wird das anfallende polyacrylamidhaltige Bodenmaterial (Waschschlamm) in den Kiesbetrieben der Niederrheinischen Bucht überwiegend unterhalb der durchwurzelteten Bodenschicht, somit teilweise auch in den Grundwasserleiter eingebaut, der bedingt durch die Sumpfungsmaßnahmen der Braunkohlentagebaue bereichsweise trockengefallen ist. Dieses Bodenmaterial wird beispielsweise zur Verfüllung der Gruben oder zur Rekultivierung genutzt. Teilweise wird sich das eingebaute Material nach Einstellung der Sumpfungsmaßnahmen des Braunkohlenbergbaus und dem damit verbundenen Grundwasserwiederanstieg zukünftig unterhalb des Grundwasserspiegels befinden. Ein Schwerpunkt der Literaturrecherche lag daher auf der Nachweisbarkeit von AMD im Wasserkreislauf von Kieswäschen. Zudem wurden die Mobilität und Abbaubarkeit von AMD unter den Bedingungen der Kieswäsche betrachtet.

Junqua *et al.* (2015) haben Proben an signifikanten Stellen im Wasserkreislauf sowie unterschiedlich alte Schlammproben aus den Absetzbecken von zwei Kieswäschen genommen und den AMD-Gehalt analysiert. Die Nachweisgrenze für wässrige Proben lag hierbei zwischen 0,25 und 1,1 µg/l und die Bestimmungsgrenze bei 0,5 bis 3,7 µg/l. Während in 26 von 70 analysierten Wasserproben AMD nachgewiesen werden konnte, konnte es in nur 6 Wasserproben quantifiziert werden. Dabei wurde AMD hauptsächlich im Wasserkreislauf nachgewiesen und bestimmt, wobei die höchste gemessene Konzentration bei 16,4 µg/l lag. Interessant ist hierbei auch, dass die im Zulauf zur Flockungsstufe teils höhere Konzentrationen gemessen wurden als im Ablauf. Zudem konnte AMD in wenigen Proben auch im Zulauf zu beiden Kieswäschen (Flusswasser) nachgewiesen, jedoch nicht bestimmt werden (LOD:

0,15 – 0,25 µg/l; LOQ: 0,5 – 0,85 µg/l). Des Weiteren konnte AMD in zwei frischen Waschschlammproben bestimmt (bis zu 1,56 µg/kg) und in ein Jahr alten Schlammproben nachgewiesen werden (LOD: 20 µg/kg; LOQ: 65 µg/kg). In älteren Schlammproben (3 bis 5 Jahre) konnten hingegen keine Restgehalte von AMD nachgewiesen werden. Als mögliche Erklärungen führen Junqua *et al.* Auswaschprozesse aufgrund der hohen Mobilität von AMD und einen biologischen Abbau an. Insgesamt wurde festgestellt, dass es im Wasserkreislauf der Kieswäsche nicht zu einer Akkumulation von AMD kommt, sich aber geringe Acrylamidgehalte an allen Probenahmestellen finden lassen. (Guezennec, et al., 2015a)

Touzé *et al.* (2015) haben ebenfalls die Verteilung von AMD auf einer Kieswäsche in Frankreich und deren Umfeld untersucht. Auf der Kieswäsche wird ein polyacrylamidbasiertes FM (Acrylamidgehalt 300 mg/kg) mit einer Injektionsrate von 0,35 bis 0,7 g_{FM}/kg_{Feinpartikel} eingesetzt. Es wurden Proben vom Prozesswasser, vom Prozessschlamm, vom deponierten Schlamm, vom Oberflächenwasser des Absetzteichs und vom Grundwasser genommen und auf AMD analysiert. Insgesamt wurde vier Messkampagnen durchgeführt, um die Veränderung der AMD-Konzentrationen über der Zeit zu untersuchen. Die Nachweis – und Bestimmungsgrenzen für Acrylamid lagen bei 7 bzw. 20 ng/l. Durch die Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass AMD im gesamten Waschwasserkreislauf in Konzentrationen von 1,01 bis 5,66 µg/l vertreten ist. Durch den Nachweis von AMD im Waschwasser vor der Zugabe von FM im Bereich von 1,04 bis 4,42 µg/l schlussfolgern die Autoren, dass das AMD nicht über die Dauer des Recyclingprozesses biologisch abgebaut wird. Eine wöchentliche Akkumulation von AMD im Wasserkreislauf lies sich jedoch nicht untersuchen, da die Anlage täglich komplett gespült wird. Der Wasserbedarf wird aus einem mindestens 30 Jahre alten Tagebausee gedeckt, in den keine Einleitung aus der Kieswäsche erfolgt. Auch dort konnte AMD in geringen Konzentrationen von 0,07 bis 0,08 µg/l in 3 von 4 Messkampagnen gemessen werden. Die Autoren erklären das Acrylamidvorkommen durch Abflüsse von Wasserverlusten aus der Kieswäsche in den Restsee. Im Absetzbecken der Kieswäsche wurde AMD im Konzentrationsbereich von 0,08 bis 0,41 µg/l gemessen. Aus diesem Absetzbecken, sowie einem weiteren Absetzbecken, welches zum Zeitpunkt der Probenahme mindestens zwei Jahre nicht mehr in Benutzung war, wurden Schlammproben entnommen. In allen Schlammproben konnte AMD im Porenwasser in Konzentrationen im Bereich von 2 bis 26 µg/kg bezogen auf die Trockenmasse des Schlammes gemessen werden. Hervorzuhaben ist hierbei, dass auch im Schlamm des alten Absetzbeckens AMD (4 bis 6 µg/kg) nachgewiesen werden konnte. Dies bestätigt die Erkenntnisse von Guezennec *et al.* 2015, wonach AMD im Schlamm nicht abgebaut wird (Guezennec, et al., 2015a). In einer Messkampagne wurde zudem AMD in zwei Grundwassermessstellen nachgewiesen (< 0,02 µg/l, aber > 0,007 µg/l). Dies zeigt, dass der Transport von AMD vom Oberflächenwasser oder vom Porenwasser des Schlammes ins Grundwasser grundsätzlich möglich ist. (Touze, et al., 2015)

Dies wird auch durch die Untersuchungen von Mnif *et al.* (2015) gestützt. Mit Adsorptionsversuchen an Kaolinit, Illit und Waschschlamm aus einem Steinbruch konnten Mnif *et al.* zeigen, dass die AMD-Adsorption nach bis zu 6-tägigen Schüttelversuchen - unabhängig vom pH-Wert und der Anfangskonzentration von AMD - sehr gering (< 10 %) ist. Dies ist laut Mnif *et al.* voraussichtlich auf die hydrophile Eigenschaft von AMD⁶, die geringe Molekülgröße und die Ladungsneutralität zurückzuführen. Entsprechend wird die Mobilität von AMD im Boden und damit im Grundwasser als hoch eingeschätzt. Binet *et al.* (2015) haben den Eintrag von AMD aus dem Absetzbecken einer Kieswäsche ins Grundwasser modelliert und die Ergebnisse mit Messdaten aus Brunnenproben verglichen. Sie postulieren eine geringe Reaktivität von AMD im Boden, da die Modelldaten unter Vernachlässigung von Reaktionsprozessen und lediglich unter Berücksichtigung der Verdünnung sehr gut mit den Messdaten übereinstimmen. (Mnif, et al., 2015) (Binet, et al., 2015)

Eine Reduktion des AMD-Eintrags in den Grundwasserleiter kann durch den biologischen Abbau von AMD erfolgen. Charoenpanich (2013) zeigt in einer Literaturübersicht zum Abbau von AMD durch Mikroorganismen zahlreiche Bakterienstämme auf, die unter aeroben Bedingungen AMD abbauen können. So kann der Schluss gezogen werden, dass AMD aerob gut biologisch abbaubar ist. Gleichzeitig wird von einem Mangel an Studien zum anaeroben Abbau von AMD berichtet. Labahn *et al.* (2010) berichten von einem moderaten anaeroben Abbau von AMD durch Denitrifikanten (70,3 – 85 % in 60 Tagen) und einem geringeren anaeroben Abbau durch eisenreduzierende sowie sulfatreduzierende Bakterien (3,9 – 81 % sowie 0,7 – 11,6 % in 60 Tagen). (Charoenpanich, 2013) (Labahn, et al., 2010)

Guezennec *et al.* (2015a) haben an sechs signifikanten Stellen im Wasserkreislauf einer Kieswäsche und aus dem Schlamm des Absetzbeckens Proben entnommen, um die Mikrobiologie und den potenziellen biologischen AMD-Abbau zu untersuchen. Die Abbauversuche mit einer Ausgangskonzentration von 0,5 g/l AMD zeigen ein hohes Abbaupotenzial für den gesamten Waschwasserkreislauf – mit Ausnahme des Zulaufwassers der Kieswäsche. Auch unter realitätsnahen Bedingungen mit 12 °C und 25 °C Wassertemperatur und einer geringeren AMD-Konzentration von 50 µg/l wurde ein vollständiger rascher Abbau jeweils nach einer Latenzzeit (> 18 Stunden) festgestellt. Auch unter anaeroben Bedingungen in unverfestigtem Schlamm mit jedoch höherer Latenzzeit (bis zu 44 Stunden bei 12 °C) wurde ein biologischer Abbau beobachtet. In verfestigtem Schlamm und unter anaeroben Bedingungen konnte jedoch auch nach 80 Stunden kein biologischer Abbau festgestellt werden. Auf Basis der Ergebnisse wird die These aufgestellt, dass durch den Wasserkreislauf ein selektiver Anreicherungsprozess an Mikroorganismen stattfindet, die bereits

⁶ Wasserlöslichkeit von Acrylamid bei 30 °C: 2.150 g/l (WHO, 2011)

kleine Konzentrationen von AMD abbauen können. Zudem wird festgehalten, dass das Potenzial zum biologischen AMD-Abbau hauptsächlich im Waschwasserkreislauf liegt. (Guezennec, et al., 2015a)

Fazit: AMD ist ein mutagener, kanzerogener und reprotoxischer Stoff. Aufgrund der Erkenntnisse der Literaturrecherche ist die Mobilität von AMD im Grundwasser als hoch einzustufen. Unter anaeroben Verhältnissen und nach einer Latenzzeit ist AMD gut biologisch abbaubar. Dennoch wurde AMD an verschiedenen Stellen auf Kieswäschen nachgewiesen.

2.3.2 Mobilität von polyacrylamidbasierten Flockungsmitteln

Die Adsorption von PAM in wässrigen Lösungen auf Oberflächen verschiedenster Mineralien ist in der Literatur ein umfangreich untersuchter Prozess. So wird die Adsorption von PAM an verschiedensten Boden- und Tonpartikeln in vielen Studien als schnell und irreversibel beschrieben. Der Grad der Adsorption soll hierbei von der Konformation des PAM-Moleküls, den Eigenschaften der Partikeloberflächen und den Eigenschaften der Partikellösung abhängen. Da die Adsorption von PAM auf Partikeln wahrscheinlich an mehreren Segmenten der Polymerkette erfolgt, ist die gleichzeitige Desorption dieser Segmente entsprechend unwahrscheinlich. Deng *et al.* (2006) haben beispielsweise die Adsorption von PAM an Smektit untersucht und konnten nach vier konsekutiven Waschvorgängen nur einen PAM-Austrag von unter 3 % beobachten (Deng, et al., 2006).

Fazit: Adsorbierte PAM sind als nicht mobil im Grundwasser einzustufen (Guezennec, et al., 2015b). Eine Desorption von PAM aus der Feststoffmatrix ist nicht zu erwarten.

2.3.3 Abbaubarkeit und Abbauprodukte von polyacrylamidbasierten Flockungsmitteln

Im Folgenden soll der photooxidative, mechanische und biologische Abbau von polyacrylamidbasierten FM und die dabei gebildeten Abbauprodukte betrachtet werden. Insbesondere soll hierbei die Frage beleuchtet werden, ob bei einem PAM-Abbau AMD als Abbauprodukt entstehen kann.

Caulfield *et al.* (2003) haben die Zersetzung von linearem PAM unter UV-Bestrahlung untersucht. Hierbei sollte zudem die Frage geklärt werden, ob AMD als Abbauprodukt anfällt. Zunächst wurden Methoden getestet, um PAM von AMD-Restgehalten zu säubern, damit in den späteren Versuchen gemessene AMD-Gehalte zweifelsfrei auf den Zersetzungsprozess von PAM zurückzuführen sind. Dieser Säuberungsprozess stellte sich zunächst als äußerst komplex heraus. Durch eine Kombination einer Methanol-Fällung und einer Spülung mit bromhaltigem Wasser konnte jedoch der AMD-Gehalt in dem gereinigten PAM unter die Bestimmungsgrenze reduziert werden. Bei anschließenden Laborversuchen mit einer UV-Bestrahlung von PAM-Lösungen konnte eine geringe Freisetzung von AMD beobachtet werden (ca. 50 ppm in 10 Tagen). Die geringe Freisetzung von AMD wird hierbei von

den Autoren auf eine Kettenspaltung des PAM zurückgeführt. Diese These wird zudem durch eine Abnahme der Viskosität gestützt⁷. Guezennec *et al.* (2015) schätzen die Übertragbarkeit dieser Studie auf natürliche Bedingungen aufgrund des geringeren Energiegehalts der UV-Strahlung von Sonnenlicht als fraglich ein (Guezennec, et al., 2015b). (Caulfield, et al., 2003)

Guezennec *et al.* (2015) konnten in ihrer Übersichtsstudie zeigen, dass unter mechanischer Einwirkung die Polymerkette von PAM gespalten werden kann, wodurch verringerte Viskositäten und auch die Erzeugung von freien Radikalen beobachtet wurden. Eine derartige mechanische Einwirkung kann beispielsweise bei der Abscherung von Flocken vorliegen, welche nach dem Brückenbildungsmodell beim Einsatz von polyacrylamidbasierten FM entstanden sind. In allen ausgewerteten Studien konnte jedoch bisher kein mechanischer Abbau von PAM zu AMD nachgewiesen werden. (Guezennec, et al., 2015b)

Joshi und Abed (2017) haben in einer Übersichtsstudie den aktuellen Stand des Wissens zum biologischen Abbau von PAM und hydrolysiertem PAM vorgestellt. Aufgrund des hohen Molekulargewichts von PAM können diese keine biologischen Membranen durchdringen. Daher sind für den biologischen Abbau wahrscheinlich extrazelluläre Enzyme, wie beispielsweise Amidase, nötig. Insgesamt lässt sich anhand der Übersichtsstudie zusammenfassen, dass der Großteil der betrachteten Studien den aeroben Abbau von gelöstem PAM durch einige verschiedene Mikroorganismen belegt (Sang, et al., 2015) (Song, et al., 2017) (Yu, et al., 2015). So konnten beispielsweise Wen *et al.* (2010) zwei Bakterienstämme isolieren, die auf einem Medium (Mineralsalze) PAM als alleinige Kohlenstoff- und Stickstoffquelle nutzten. Hierbei wurde ein biologischer Abbau von PAM von 70 % in drei Tagen genannt. Die PAM-Bestimmung erfolgte mit der sogenannten „Stärke-Cadmium-Methode“ (Wen, et al., 2010). Auch ein anaerober Abbau von gelösten PAM konnte in einigen Studien gezeigt werden. So konnten beispielsweise Dai et al. (2014) den anaeroben Abbau der Kohlenstoffkette von PAM belegen. Es wird hierbei erwähnt, dass in Gegenwart von leicht abbaubarer organischer Materie erst ein PAM-Abbau erfolgt, wenn diese zuvor abgebaut wurde (Dai, et al., 2014). Keine der betrachteten Studien konnte AMD als Abbauprodukt des biologischen Abbaus nachweisen. Stattdessen wurden Acrylsäure, Polyacrylsäure, Ammoniak und Ammonium sowie Kohlenstoffdioxid genannt. Der biologische Abbau von adsorbierten PAM in natürlicher Matrix ist jedoch noch nicht hinreichend untersucht. Im Folgenden soll daher der Abbau unter diesen Bedingungen betrachtet werden. (Joshi, et al., 2017)

Stahl *et al.* (2000) haben den aeroben biologischen Abbau eines ¹⁴C-markiertem PAM-Copolymers in verschiedenen Modellböden untersucht. Der Nachweis über den Abbau des PAM erfolgte über den gemessenen Gehalt an ¹⁴CO₂ in dem jeweiligen Modellmikrokosmos, welcher durch eine

⁷ Die Abnahme der Viskosität deutet auf eine verringerte Molekülgröße hin.

Flüssigszintillationsspektroskopie bestimmt wurde. Der Abbau hing stark vom Vorhandensein eines Weißfäulepilzes und von zugesetzten Sägespänen ab. Gemessene Abbauraten lagen abhängig von der Bodenkonfiguration zwischen 0,22 % und 7,6 % in 76 Tagen. (Stahl, et al., 2000)

Hennecke *et al.* (2018) haben die Halbwertszeit eines kationischen PAM-Copolymers in der oberen Bodenzone unter landwirtschaftlichem Einfluss untersucht. Durch die Untersuchungen sollte geklärt werden, ob PAM die Vorgaben eines biologischen Abbaus von 20 % in 2 Jahren der Düngemittelverordnung erfüllen und somit weiterhin zur Klärschlammkonditionierung eingesetzt werden können (BMEL, 2019). Aufgrund des Mangels an geeigneten Methoden, den PAM-Gehalt im Boden zu bestimmen, wurde auch in dieser Studie ein Umweg über eine radioaktive Markierung des eingesetzten PAM gegangen. Das heißt, dass das eingesetzte PAM-Copolymer unter anderem mit AMD hergestellt wurde, welches ^{14}C -Kohlenstoffatome in den Molekülen enthielt. Durch hochsensitive ^{14}C -Detektionsverfahren konnte so der Verbleib von ^{14}C -Kohlenstoffatomen, welche in der Polymerkette eingebunden waren, verfolgt werden. Die eigentliche Untersuchung wurde mithilfe eines Lysimeters realisiert, welches mit unbehandeltem natürlichem Bodenmaterial gefüllt wurde. Das zuvor hergestellte PAM-Copolymer wurde zur Konditionierung von Klärschlamm verwendet und dann in die oberen 5 cm der Bodenzone eingearbeitet (Dosierung von 2,5 g/m²). Daraufhin erfolgte eine landwirtschaftliche Bewirtschaftung des Lysimeters (Anbau von Weizen, Senf und Spinat) über drei Jahre. Es erfolgte eine Beprobung der oberen 10 cm des Bodens im Turnus von 6 Monaten. Nur zum Versuchsende wurden die unteren Bodenschichten in 10 cm Intervallen hinsichtlich einer vertikalen Mobilisierung des PAM untersucht. Die Untersuchungen konnten zunächst zeigen, dass weder im Sickerwasser noch in den geernteten Pflanzen ^{14}C und somit PAM nachweisbar war. Des Weiteren wurde gezeigt, dass nach 3 Jahren 93,5 % der Radioaktivität in den oberen 10 cm nachweisbar waren und dementsprechend 6,5 % in den unteren Bodenschichten. Der Austrag wird vorwiegend auf Einwirkungen aus der Bewirtschaftung des Bodens zurückgeführt, könnte jedoch auch durch Umwälzungsprozesse von wirbellosen Tieren beeinflusst werden. Für die anschließende Betrachtung des biologischen Abbaus von PAM über den Versuchszeitraum wird lediglich die spezifische Radioaktivität pro Gramm Bodenmaterial (Bq/g) der Proben aus der oberen Bodenschicht (0 – 10 cm) betrachtet. In der Studie wird nicht erwähnt, inwiefern der Eintrag von organischem Material (Wurzeln, verrottetes Pflanzenmaterial, etc.) in den Boden und somit die „Verdünnung“ der oberen Bodenschicht über die Versuchsdauer von 3 Jahren berücksichtigt wurde. Des Weiteren bleibt der nachgewiesene Austrag von PAM (6,5 % in die unteren Bodenschichten) bei der Bilanzierung der oberen Bodenschicht, welche für den biologischen Abbau von PAM herangezogen wird, unberücksichtigt. Die Autoren kalkulieren auf dieser Grundlage einen PAM-Abbau von 22,5 % in zwei Jahren in der oberen Bodenschicht. (Hennecke, et al., 2018)

Laut der Düngemittelverordnung (§ 9a) wird bis zum 31.12.2019 eine Evaluierung durch das BMEL unter anderem dieser wissenschaftlichen Erkenntnisse erfolgen, um zu bewerten, ob PAM einen Abbau von 20 % in zwei Jahren aufweisen (BMEL, 2019). Es bleibt jedoch fraglich, ob die Erkenntnisse aus diesem Projekt zum PAM-Abbau in den oberen 10 cm der durchlebten Bodenzone auf die Verhältnisse in Kieswäschen übertragbar wären.

Liu *et al.* (2012) haben eine weitere Methodik zur Untersuchung des PAM-Abbaus genutzt. In der Studie wurde die PAM-Abnahme in einer wässrigen Lösung durch den Einsatz von speziell angefertigtem Granulat, welches fadenförmige Bakterien und Bacillus-Bakterien enthielt, untersucht. Das Monitoring des PAM-Gehalts in der wässrigen Phase erfolgte indirekt über die Verteilung der Molekülmassen durch eine Größenausschluss-Chromatographie. Die Autoren konnten durch die Verteilung der Molekülmassen über der Versuchsdauer eine relative Abnahme höherer Molekülmassen beobachten und folgern hieraus hohe Abbauraten für PAM. Hierbei bleibt jedoch bei der Bilanzierung die Schlammphase unberücksichtigt, welche gegebenenfalls adsorbiertes PAM enthält. Als Abbauprodukt konnte jedoch Polyacrylsäure mit geringem Molekulgewicht nachgewiesen werden. AMD konnte als Abbauprodukt nicht nachgewiesen werden. (Liu, et al., 2012)

Fazit: PAM können unter bestimmten Umständen photooxidativ, mechanisch und biologisch abgebaut werden, wodurch stets die Länge des Moleküls abnimmt. Es konnten keine Studien identifiziert werden, die den Abbau unter vergleichbaren Bedingungen wie im abgelagerten Waschschlamm von Kieswäschen untersuchen. Der Abbau von PAM unter den Bedingungen der Kieswäschen ist demnach unklar. AMD konnte bisher nur unter UV-Strahlung mit höherer Intensität als Sonnenlicht als Abbauprodukt nachgewiesen werden.

2.3.4 Bestimmungsmethoden für Polyacrylamide

Im Folgenden sollen die bekannten Bestimmungsmethoden für PAM zusammengefasst und die Grenzen der Analytik veranschaulicht werden. Für die Beurteilung eines etwaigen mikrobiologischen Abbaus von PAM sind Bestimmungsmethoden hierbei unerlässlich. Sie werden benötigt, um den endgültigen Verbleib und die finale Konzentrationen von PAM und PAM-Derivaten zu untersuchen. Nachdem zunächst ab den 1970er Jahren Titrationsmethoden mit entgegengesetzt geladenen Elektrolyten als Bestimmungsmethoden für geladene PAM genutzt wurden, ist es Lu und Wu (2002) gelungen, PAM in Gegenwart von gelöster organischer Materie zu bestimmen. Die Methode von Lu und Wu basiert auf der Kombination der Bestimmung der Gesamtkonzentration der Amid-Gruppen über eine „N-Bromierungs“-Methode und einer photometrischen Bestimmung des Gehalts an gelösten organischen Stoffen. Mit dieser Methodik konnte PAM in angesetzten Lösungen zu 94 bis 101,4 % wiedergefunden werden. Die Bestimmungsgrenze für diese Methodik lag bei 0,2 mg_{PAM}/l. (Joshi, et al., 2017) (Lu, et al., 2002)

In einigen Studien ist die PAM-Bestimmung, wie bereits zuvor beschrieben, über den Umweg der radioaktiven Markierung erfolgt (Hennecke, et al., 2018) (Stahl, et al., 2000). Dies ist jedoch keine mögliche Bestimmungsmethode für PAM in einem beliebigen Probemedium.

Um den Restgehalten von PAM-FM in Wasserproben zu untersuchen, wird im DVGW-Arbeitsblatt W 219 (A) eine halbquantitative Methode beschrieben. Die Methode beruht auf dem Vergleich der Flockungswirkung dieser Stoffe gegenüber einer Kaolinsuspension. Hierzu muss das zu untersuchende PAM-FM bekannt sein und vorliegen. Zunächst wird aus der Wasserprobe ein „Nullwasser“ hergestellt, indem ein Teil der Wasserprobe vom PAM gereinigt wird. Dies geschieht über die Dosierung von Kaolin, an dem das PAM während eines 30 minütigen Rührvorgangs adsorbieren soll. Durch eine anschließende Filtration wird das Kaolin zusammen mit dem adsorbierten PAM abgetrennt. Dieser Vorgang wird zweimal durchgeführt. Aus dem so erzeugten polyacrylamidfreien Nullwasser werden Vergleichslösungen mit abgestuften PAM-Gehalten erzeugt. In Absetzzyklindern werden diese Vergleichslösungen sowie die Wasserprobe vorgelegt und jeweils mit Kaolin versetzt. Der Vergleich des Absetzverhaltens der Kaolinschlammphase ermöglicht eine Zuordnung eines bestimmten PAM-Gehalts zur Wasserprobe. Die Wiederholung des Versuchs mit angepassten PAM-Gehalten in den Vergleichslösungen ermöglicht eine iterative Annäherung an den PAM-Gehalt in der Wasserprobe. Die Bestimmungsgrenze soll bei 2 µg/l bis 10 µg/l liegen. (DVGW, 2010)

Die zuvor erwähnten Ansätze lassen sich nur anwenden, wenn das PAM, das bestimmt werden soll, bereits bekannt ist und keine partikulären Stoffe vorliegen. Problematisch ist demnach der Nachweis von PAM in einer natürlichen Feststoffmatrix (Bolto, et al., 2007). Ansätze, die bei Untersuchungen zum Abbau von gelöstem PAM angewandt worden sind, wie die Bestimmung der Viskosität und des TOC, lassen in Gegenwart von partikulären organischen Stoffen keine Rückschlüsse über den PAM-Gehalt zu. Bereits adsorbierte polyacrylamidbasierte FM sollten eine geringere Flockungswirkung haben als in gelöster Form. Daher ist auch die halbquantitative Methode nach DVGW Arbeitsblatt W 219 (A) nicht zur Bestimmung geeignet, selbst wenn das PAM zuvor bekannt ist.

Fazit: Für gelöstes PAM liegen Bestimmungsmethoden vor. Es fehlen Bestimmungsmethoden von PAM in Gegenwart von partikulären Stoffen und so insbesondere in einer natürlichen Feststoffmatrix.

2.3.5 Toxizität von Polyacrylamiden

Die Toxizität von PAM wurde in der Wissenschaft umfangreich untersucht. Untersuchungen zur Toxizität von nichtionischen, kationischen und anionischen PAM an Fischen konnten zeigen, dass insbesondere kationisch modifiziertes PAM an Fischkiemen adsorbiert, die Respiration einschränken und daher toxisch wirken kann. Für anionische PAM konnte nur eine geringe oder keine Auswirkung auf Fischkiemen beobachtet werden (Kerr, et al., 2014). Daher werden kationische PAM mit LC₅₀-

Konzentrationen bis zu 0,09 mg/l bei Daphnien und 0,88 mg/l bei Dickkopf-Elritzen im Allgemeinen als deutlich toxischer als anionische und nichtionische PAM eingeordnet (teils drei Größenordnungen höhere LC₅₀-Konzentrationen für anionische PAM). (BIESINGER, et al., 1976) (BIESINGER, et al., 1986) (GOODRICH, et al., 1991) (Liber, et al., 2005) (Rowland, et al., 2000)

Die Toxizität von PAM hängt jedoch von der chemischen Struktur, der molaren Masse und der Ladungsdichte sowie der untersuchten Spezies und dem Medium ab (Pereira, et al., 2018). So wurde durch Acharya und Schulman (2010) die chronische Toxizität eines linearen anionischen PAM an Daphnien bei geringen Konzentrationen von 1 mg/l nachgewiesen (Acharya, et al., 2010). Alle zuvor genannten Studien nennen zu den untersuchten PAM keine Daten zur molaren Masse oder der Ladungsdichte, sodass sich möglicherweise darauf die Diskrepanz zwischen den Untersuchungen von Acharya und Schulman (2010) und Biesinger et al. (1976) zurückführen lässt. Dieses Beispiel zeigt, dass die Aussagen zu Toxizitäten von bestimmten PAM nicht direkt auf Gruppen von anionischen oder kationischen PAM zu verallgemeinern sind. Des Weiteren zeigten Costa *et al.* (2014), dass der Verzweigungsgrad von PAM einen Einfluss auf die Toxizität hat (Costa, et al., 2014). Harford *et al.* (2011) zeigten durch Untersuchungen mit einem anionischen polyacrylamidbasierten FM, dass große Unterschiede zwischen den betrachteten Testorganismen bestehen. So wurden für Fische und Algen EC₅₀-Konzentrationen von größer als 1880 mg/l und für Wasserflöhe eine EC₅₀-Konzentration von 10 mg/l angegeben (Harford, et al., 2011). Hinsichtlich des Testmediums wird häufig eine stark verminderte Toxizität durch vorliegende Gehalte an mineralischen und organischen Substraten beobachtet. Die Verringerung der Toxizität wird auf die Adsorption an diesen Stoffen zurückgeführt, wodurch beispielsweise eine Adsorption an Fischkiemen verhindert wird (BIESINGER, et al., 1986) (BIESINGER, et al., 1976) (CARY, et al., 1987) (GOODRICH, et al., 1991). Infolge von Überdosierungen von Flockungsmitteln können jedoch signifikante Mengen an gelöstem PAM in die Umwelt gelangen (Liber, et al., 2005). Daher sollten Überdosierungen von FM zur Verringerung der Toxizität vermieden werden.

Fazit: Die Toxizität von PAM hängt stark von den Eigenschaften des Polymers (Ladung, Ladungsdichte, Molekülgröße), weiteren Wasserinhaltsstoffen sowie der untersuchten Spezies ab. So können in Kombination mit PAM zum einen LC₅₀-Konzentrationen von 0,09 mg/l und zum anderen EC₅₀-Konzentrationen von 1880 mg/l auftreten. Allgemeine Aussagen zur Toxizität von PAM sind demnach nicht möglich. Überdosierungen von FM sollten vermieden werden.

2.3.6 Ableitung von Richtwerten

Die unterschiedlichen Möglichkeiten einer Modifikation von PAM (Molare Masse, Co-Polymere, Ladungsdichte, Ladungscharakter, Verzweigungsgrad) lässt die Vielzahl an verschiedenen Stoffen

erahnen. Zum einen zeigt dies den großen technologischen Fortschritt in diesem Bereich, der eine Anpassung an verschiedenste Anwendungsbereiche ermöglicht. Zum anderen erschwert diese Vielzahl an verschiedenen Stoffen deren Charakterisierung und rechtliche Einordnung. So sind Polymere, wie sie in der REACH Verordnung definiert sind, derzeit von einer Registrierung unter REACH ausgenommen (ECHA, 2012). Dies begründet sich in der typischerweise hohen molaren Masse der Polymermoleküle, sodass die Bedenken hinsichtlich eines biologischen Reaktionsvermögens gering ausfallen (Rapra, 2011). Daher werden PAM-Produkte derzeit nicht unter REACH registriert. (Pereira, et al., 2018)

Ein möglicher weiterer Ansatz für rechtliche Vorgaben zum PAM-Einsatz ist die bereits in Kapitel 2.3.3 erwähnte Beschränkung in der Düngemittelverordnung. Dort wird der Einsatz von PAM-haltigen Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen oder Ähnlichen (beispielsweise Klärschlamm) auf einen Betrag an Wirksubstanz pro Hektar pro Zeit gedeckelt. Diese Beschränkung gilt dabei nicht für synthetische Polymere, welche um 20 % in 2 Jahren abgebaut werden. Die Übertragung dieser Forderung einer biologischen Abbaubarkeit (20 % in 2 Jahren) von PAM-FM beim Einsatz im Kiestagebau erscheint aufgrund fehlender effizienter Bestimmungsmethoden des PAM-Abbaus in einer natürlichen Feststoffmatrix nicht praktikabel.

In der Trinkwasseraufbereitung wird die maximale zulässige Zugabe von PAM auf 0,5 mg/l beschränkt, was sich auf den AMD-Grenzwert (0,1 µg/l) aus der TrinkwV zurückführen lässt (DIN, 2008a) (DIN, 2008b) (TrinkwV, 2018) (UBA, 2018). Hierbei geht der Grenzwert somit auf den Restmonomergehalt in den PAM-Produkten und nicht auf das Polymer selbst zurück.

Gegebenenfalls ist auch für den PAM-Einsatz in der Kiesaufbereitung die Betrachtung des AMD-Gehalts sinnvoll. In diesem Zusammenhang besteht zur bundeseinheitlichen Bewertung von Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit, die es zu verhindern gilt, das Bewertungskriterium des Geringfügigkeitsschwellenwertes (GFS). Der GFS ist ein von der Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) als geeignet angesehener Maßstab, welcher vorgibt, bis zu welcher Stoffkonzentration anthropogene, räumlich begrenzte Änderungen der chemischen Beschaffenheit des Grundwassers als geringfügig einzustufen sind und ab welcher Konzentration eine nachteilige Veränderung der Wasserbeschaffenheit des Grundwassers vorliegt. Daher sollen im Folgenden die rechtlichen Grundlagen betrachtet und ein Ansatz zur Ermittlung des GFS für AMD gegeben werden. (LAWA, 2016)

Laut dem Wasserhaushaltsgesetz (WHG) dürfen Stoffe

„[...] nur so gelagert oder abgelagert werden, dass eine nachteilige Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit nicht zu besorgen ist.“ (§48 Abs. 2 WHG) (WHG, 2018)

Eine Besorgnis liegt laut der LAWA bereits dann vor,

„[...] wenn eine noch so entfernte Wahrscheinlichkeit des Eintretens einer nachteiligen Veränderung nach menschlicher Erfahrung gegeben ist.“ (LAWA, 2016 S. 15)

Nachteilig ist hierbei die Veränderung,

„[...] wenn sie eine nicht nur geringfügige Beeinträchtigung im Vergleich zur natürlichen Grundwasserbeschaffenheit darstellt.“ (LAWA, 2016 S. 15)

Daher werden

„[...] die GFS- Werte [...] bei der Prüfung der Frage herangezogen, ob mit den prognostizierten oder ermittelten Stoffkonzentrationen aufgrund einer beabsichtigten Handlung oder konkret beantragten Grundwasserbenutzung eine nachteilige Veränderung der (Grund-) Wasserbeschaffenheit zu besorgen ist.“ (LAWA, 2016 S. 15)

Im Allgemeinen sollen durch die Einhaltung des GFS trotz einer Erhöhung der Stoffgehalte gegenüber regionalen Hintergrundwerten keine relevanten ökotoxischen Wirkungen auftreten können und so die Anforderungen der TrinkwV oder entsprechend abgeleiteter Werte eingehalten werden (LAWA, 2016) (TrinkwV, 2018). Über einen GFS für AMD ließe sich demnach schließen, ob der AMD-Eintrag ins Grundwasser durch den PAM-Einsatz eine nachteilige Veränderung hervorrufen könnte.

Für die Ableitung des GFS werden

„[...] vorrangig breit konsentrierte human- und ökotoxikologische Daten verwendet.“ (LAWA, 2016 S. 8)

Es erfolgen hierfür zwei Bewertungen des Stoffes. Zum einen die Beurteilung in Anlehnung an die TrinkwV und zum anderen die Beurteilung im Hinblick auf ökotoxische Wirkungen, wobei letztlich der kleinere Wert der beiden Beurteilungen als GFS herangezogen wird (LAWA, 2016). Zunächst soll daher die Beurteilung in Anlehnung an die TrinkwV betrachtet werden:

„Wasser, in dem Grenzwerte der Trinkwasserverordnung überschritten sind, darf gem. § 9 TrinkwV nur unter strengen Auflagen und nicht dauerhaft als Trinkwasser in Verkehr gebracht werden. Soweit die dort genannten Werte entweder der Begründungsoption „Unbedenklich für die menschliche Gesundheit“ oder der Option „Ästhetisch einwandfreie Qualität des Trinkwassers“ entsprechen, also weder aufbereitungs- noch verteilungstechnisch begründet sind, werden sie bei der Festlegung der Geringfügigkeitsschwellenwerte vorrangig und unverändert übernommen.“ (LAWA, 2016 S. 8)

Für AMD ist in der TrinkwV ein Grenzwert von 0,1 µg/l definiert (TrinkwV, 2018). Durch die LAWA erfolgt jedoch die Einschränkung:

„Sind die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung aufbereitungs- oder verteilungstechnisch begründet oder fehlen Grenzwerte für relevante Parameter, wird eine gesundheitliche und ästhetische Bewertung im Einzelfall analog nach TrinkwV vorgenommen.“ (LAWA, 2016 S. 8)

Da der Grenzwert für Acrylamid in der Trinkwasserverordnung aufbereitungstechnisch begründet ist, muss demnach die Bewertung im Einzelfall erfolgen. Dazu heißt es weiter:

„Grundlage der vorgenommenen eigenen humantoxikologischen Ableitungen sind vor allem die toxikologischen Basisdaten (Eikmann, et al., 1999). Sofern dort keine Informationen vorliegen, wird auf toxikologische Stoffdaten zurückgegriffen, wie sie bei der Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten verwendet worden sind (UBA, 1999). Darüber hinaus werden weitere geeignete Quellen wie z.B. die Stoffberichte der WHO⁸ [...] genutzt.“ (LAWA, 2016 S. 8)

Da nach Eikmann *et al.* (1999) und UBA (1999) keine Basisdaten bzw. Stoffdaten zu AMD ermittelt werden konnten, kann der Stoffbericht der WHO zu AMD herangezogen werden. Zu den WHO *Guidelines for Drinking-water Quality* existiert ein Hintergrunddokument zur Betrachtung von AMD (WHO, 2011) (WHO, 2017). In diesem Hintergrunddokument wird folgender Richtwert für AMD in Trinkwasser hergeleitet:

Richtwert für AMD in Trinkwasser nach (WHO, 2011) und (WHO, 2017): 0,5 µg/l

Dieser Wert ist mit der gesundheitlichen Wirkung von AMD begründet und könnte daher als Beurteilungskriterium in Anlehnung an die TrinkwV herangezogen werden.

Zur zweiten Beurteilung, welche im Hinblick auf die ökotoxische Wirkung erfolgen soll, wird zunächst die Umweltqualitätsnorm (UQN) des betrachteten Stoffs herangezogen. Da für AMD keine UQN ermittelt werden konnte, ließe sich die Beurteilung in zweiter Priorität nach PNEC_{aquat}-Werten⁹ durchführen.

PNEC-Werte zu AMD können der Zusammenfassung des *Risk Assessment Reports on Acrylamide* der Europäischen Kommission entnommen werden (Commission, 2002) (EU, 2002). Hierbei wird folgender Wert definiert:

Oberflächenwasser: PNEC_{aquat} = 20,4 µg/l (Commission, 2002)

⁸ Beispiel nach LAWA (2016): (WHO, 2012)

⁹ Predicted no effect concentration (PNEC), für das aquatische Kompartiment

Da Anhand des Ableitungsschemas nach LAWA (2016) der kleinere Wert der beiden Beurteilungen herangezogen wird, der Wert zudem nicht dem Grenzwert der TrinkwV entspricht, AMD kein geogener Stoff ist und der Wert größer als 0,01 µg/l ist, würde sich ein GFS für AMD von 0,5 µg/l ergeben (LAWA, 2016).

3 Untersuchungsprogramm

3.1 Untersuchung alternativer Flockungsmittel

Im Folgenden werden die Vorgehensweisen der durchgeführten Untersuchungen zu alternativen FM beschrieben und diskutiert. Die Untersuchungen gliedern sich hierbei in die Laboruntersuchungen und die großtechnischen Feldversuche auf. Die Laborversuche mussten aufgrund des unerwartet großen Angebots an marktverfügbaren alternativen FM in zwei Versuchsblöcke aufgeteilt werden. Im ersten Block der *Voruntersuchungen* sollten für alle vorliegenden FM zunächst erste Erkenntnisse hinsichtlich des Potentials für eine Flockung mit KWW gewonnen werden. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde auch im Hinblick auf ökologische und technische Kriterien eine Vorauswahl für die geplanten *Hauptuntersuchungen* getroffen. Der zuvor geplante Test von fünf alternativen FM musste hierbei aufgrund des unvorhersehbaren Umfangs der Voruntersuchungen auf drei alternative FM reduziert werden. In den Hauptuntersuchungen wurden dann Erkenntnisse hinsichtlich der Eignung der vorausgewählten FM unter verschiedenen Bedingungen (Variation von pH-Wert und Temperatur) sowie hinsichtlich der Eignung und nötigen Dosierung für den Einsatz in der Großtechnik gewonnen.

Anschließend wird in Kapitel 3.1.2 auf die Vorgehensweise der großtechnischen Feldversuche und in Kapitel 3.2 auf die Methodik der Messkampagne zu AMD eingegangen.

3.1.1 Laboruntersuchungen

Der Einsatz von FM zur Aufbereitung von KWW geschieht hauptsächlich vor dem Hintergrund die Flocken über eine reine Sedimentation abzutrennen. Weitere Aufbereitungsschritte, wie beispielsweise eine Filtration, entsprechen nicht der Regel und sind daher nicht für die Auswahl des FM relevant. Das Flockenabtrennverfahren der reinen Sedimentation lässt sich im Labor durch die etablierte Methode des sogenannten „Jar Tests“ (auch Becherglastest) untersuchen. Es handelt es sich um ein Standardverfahren, welches beispielsweise im DVGW-Arbeitsblatt W 218 oder im internationalen Standard ASTM D2035 – 13 beschrieben wird. Bei der in dieser Arbeit angewandten simultanen Arbeitsweise wird KWW in fünf oder sechs Bechergläsern (abhängig vom Versuch) vorgelegt und in einem Reihenrührwerk (auch „Jar-Tester“ oder „Flokkulator“; siehe Abbildung 3-1) mit Rührwerken bei hoher Drehzahl gerührt. Es erfolgt dann eine simultane Zugabe von unterschiedlichen Dosiermengen eines FM. Die Dosierung ist der einzige variierte Parameter zwischen den Bechergläsern, sodass ein optischer Vergleich der Flockung im Hinblick auf die Dosierung möglich ist. Nach einer anschließenden kurzen Einmischphase¹⁰, folgt eine längere Flockenbildungsphase¹¹ bei

¹⁰ Dauer von 15 Sekunden bei 200 Umdrehungen pro Minute

¹¹ Dauer von 20 Minuten bei 30 Umdrehungen pro Minute

geringer Rührintensität und eine abschließende Sedimentationsphase¹² ohne Rührwirkung. Die Proben zur Analytik und Bewertung des Flockungserfolgs werden mithilfe einer Vollpipette ca. 4 cm unterhalb des Wasserspiegels aus der Klarwasserphase entnommen. Durch die simultane Arbeitsweise wird sowohl die zeitsparende Durchführung eines größeren Umfangs an Versuchseinstellungen als auch ein optischer Vergleich der Flockung während des Versuchs ermöglicht.



Abbildung 3-1: Flokkulator SW6 der Fa. Stuart Equipment und Reagenzglashalterung zum simultanen Zugabe des FM

Für die jeweiligen Versuchsblöcke wurde stets eine Probencharge von KWW verwendet, welche in 2,6-Liter-Vierkantflaschen gelagert wurde. Die Dosierung der FM sollte zur besseren Übertragbarkeit der Ergebnisse spezifisch bezogen auf den Gesamttrockenrückstand des beprobten KWW erfolgen. Daher wurde zunächst der Gesamttrockenrückstand (TR) und Glühverlust (GV) der Probencharge nach DIN 38409 (H1) bestimmt (DIN, 1987). Weitere charakteristische Daten zu den Kieswaschwasserchargen werden in den Beschreibungen der Versuchsblöcke gegeben.

Als variable Versuchsparameter wurden die Temperatur und der pH-Wert des KWW gewählt. Alle anderen Eigenschaften des KWW sollten innerhalb der Versuchsblöcke möglichst konstant gehalten werden. Insbesondere beim Vorlegen des KWW in die Bechergläser wurde auf die konstante Homogenität hinsichtlich der Korngrößenverteilung geachtet. Daher wurde jeweils das gesamte Volumen eines Probenbehälters zunächst in ein großes Becherglas gefüllt. In dem Becherglas wurde der pH-Wert der Probe entsprechend der Versuchseinstellung mithilfe von Salzsäure oder Natronlauge eingestellt. Anschließend erfolgte bei starker Durchmischung die schrittweise Entnahme und Zugabe vollständiger Volumina in einen Messzylinder bis zur Erreichung der 750 ml – Markierung.

¹² Dauer von 20 Minuten ohne Rühren

Das so abgemessene Volumen wurde dann annähernd vollständig durch mehrmaliges Rückspülen in ein Becherglas geschüttet. Mithilfe dieses Verfahrens wurden in jedem 1-Liter-Becherglas 750 ml KWW vorgelegt¹³. Je nach Versuchseinstellung erfolgte dann eine Temperierung der Bechergläser im Wasserbad.

Stammlösungen der zu untersuchenden FM wurden mit destilliertem Wasser angesetzt. In 60 ml Reagenzgläser wurde FM-Lösung entsprechend der gewünschten Dosierung vorgelegt und mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Mithilfe einer entsprechenden Halterung (siehe Abbildung 3-1) für die Reagenzgläser wurde eine simultane Zugabe der FM-Lösungen ermöglicht.

Der Versuch gliedert sich nach simultaner Zugabe der FM-Lösungen in die Bechergläser in drei Abschnitte:

1. Einmischphase – In der kurzen Einmischphase mit einer Dauer von 15 Sekunden werden die FM-Lösung und das KWW bei hoher Rührintensität von 200 Umdrehungen pro Minute vermischt¹⁴. Dies soll die Durchmischung durch meist statische Mischer in der Großtechnik nachbilden.
2. Kontaktphase (Flockenbildungsphase) – In dieser Phase soll die Flockenbildung für 20 Minuten unter leichter Rührintensität (30 Umdrehungen pro Minute) ermöglicht werden¹⁵.
3. Sedimentationsphase – In der letzten Phase sollen die Flocken während einer Dauer von 20 Minuten sedimentieren¹⁶.

Im Anschluss an die Sedimentationsphase werden die Proben zur Analytik genommen:

- Trübung des Überstands: Probennahme mittels einer Vollpipette ca. 4 cm unterhalb der Wasseroberfläche. Bestimmung der Trübung mit dem Turbidimeter Turbiquant® 1500 IR der Fa. Millipore im Bereich von 0 – 1000 NTU mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$.
- Summerparameter TOC, TNb und Pges: Probennahme mittels einer Vollpipette ca. 4 cm unterhalb der Wasseroberfläche. Analytik durch das Labor des Erftverbands. Vor dem Aufschluss mit Königswasser wurden die Phosphorproben filtriert ($< 0,45\ \mu\text{m}$).
- Gesamttrockenrückstand und Glühverlust: Probenahme mittels einer 100 ml – Vollpipette ca. 4 cm unterhalb der Wasseroberfläche. Bestimmung nach DIN 38 409 (H1). (DIN, 1987)

¹³ Nach (DVGW, 1998) sind 2-Liter-Bechergläser mit Statoren zu verwenden. (ASTM, 2013) empfiehlt 1,5-Liter-Bechergläser mit 1000 ml als minimale Größe. Im vorhandenen Gerät konnten nur 1-Liter-Bechergläser eingesetzt werden. 750 ml Probenvolumen entspricht zudem der maximal möglichen Menge.

¹⁴ Nach (DVGW, 1998) 5 – 30 Sekunden Einmischzeit (Rührintensität hoch). Nach (ASTM, 2013) 1 min Einmischzeit bei 120 Umdrehungen pro Minute.

¹⁵ Nach (DVGW, 1998) 3 -30 Minuten bei geringer Rührintensität. Nach (ASTM, 2013) 20 Minuten Dauer bei angepasster geringer Rührintensität.

¹⁶ Nach (DVGW, 1998) 5 -60 Minuten. Nach (ASTM, 2013) 15 Minuten.

- Mikroskopie: Dekantieren des Überstands. Vorsichtige Entnahme einer Schlammprobe mittels eines Spatels. Mikroskopie mit einem Auflichtmikroskop der Fa. Leica mit den Vergrößerungen 10-fach, 40-fach und 80-fach.
- pH-Wert: Der pH-Wert wurde direkt im Überstand elektrometrisch mittels des Messgeräts des Typs pH 3310 der Fa. WTW gemessen.

Des Weiteren wurden die Versuche durch Zeitrafferaufnahmen dokumentiert. Hierzu wurde eine Kamera des Typs GoPro Hero 3 Silver + eingesetzt. Mit der Kamera wurden alle 1 – 5 Sekunden Aufnahmen der Bechergläser gemacht, um Rückschlüsse auf die Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase ziehen zu können. Diese wurde nach folgender Formel ermittelt:

$$v_{ab} = \frac{h_{Wasserspiegel} - h_{300\ ml}}{t_{300\ ml} - t_0}$$

v_{ab}	Absetzgeschwindigkeit in mm s^{-1}
h_{wsp}	Höhe des Wasserspiegels zu Versuchsbeginn in mm
$h_{300\ ml}$	Höhe der 300 ml Volumenmarkierung in mm
$t_{300\ ml}$	Zeitstempel der Zeitrafferaufnahme wenn die Schlammphase die 300 ml Volumenmarkierung erreicht
t_0	Zeitstempel des Beginns der Kontaktphase

Diese Methode ist in der Flockenbildungsphase (während des Rührens bei 30 Umdrehungen pro Minute) nur anwendbar, wenn sich die Schlammphase bis zur 300 ml – Marke absetzt, da unterhalb dieser Grenze die Flocken durch das Paddel wieder aufgewirbelt werden. Ungenauigkeiten ergeben sich zudem zum einen aus der Schärfe der Phasengrenze und zum anderen aus den Zeitabständen zwischen den Einzelbildern der Zeitrafferaufnahmen. Mit dieser Methode wurden auch die Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphase während der Sedimentationszeit bestimmt, wenn sich die Schlammphasen während der Kontaktzeit nicht bis zu 300 ml-Marke abgesetzt haben.

3.1.1.1 Voruntersuchungen

Im ersten Versuchsblock sollten zunächst erste Erkenntnisse hinsichtlich der Effektivität der FM gewonnen werden, um eine Vorauswahl an FM zu ermöglichen. Aufgrund der hohen Anzahl an zu untersuchenden FM mussten hierfür die weiteren Versuchsparameter (pH-Wert und Temperatur) eingeschränkt werden. Es wurden daher alle Versuche des ersten Versuchsblocks bei einem pH – Wert

von 7 und einer Wassertemperatur von 20 °C durchgeführt. Da der Bereich der optimalen Dosierung der FM zunächst nicht absehbar war, wurden zuerst Dosierungen im Bereich von 0,1 bis 0,6 g_{FM}/kg_{TR} untersucht¹⁷. Nach einer vorläufigen Beurteilung der Versuchsergebnisse wurde für einige FM ein zusätzlicher Versuch mit sechs neu gewählten Dosierungen im Bereich von 0,02 bis 1,0 g_{FM}/kg_{TR} durchgeführt.

Das benötigte KWW wurde auf der Kieswäsche Buir (Rheinische Baustoffwerke GmbH) am Ende des Sandfangs entnommen (siehe Abbildung A-1 im Anhang). Die Aufbereitung des KWW auf der Kieswäsche Buir erfolgt ohne den Einsatz von FM und nur mithilfe von ausreichend großen Absetzteichen. So konnte garantiert werden, dass das KWW keine FM-Rückstände enthält. Tabelle 3-1 zeigt die charakteristischen Daten der Kieswaschwasserprobe.

Tabelle 3-1: Charakteristische Daten des untersuchten Rohwassers der Kieswäsche Buir im ersten Versuchsblock

Datum	pH-Wert	Elektrische Leitfähigkeit	Gesamttrockenrückstand	Glühverlust
16.07.2018	8,2	423 µS/cm	19,7 g/l	4,5 %

Die Versuche wurden hinsichtlich der Trübung des Überstands und der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase ausgewertet. Die Ergebnisse hierzu werden in Kapitel 4.1.1 vorgestellt und diskutiert.

3.1.1.2 Hauptuntersuchungen

Im zweiten Versuchsblock wurden weitere Erkenntnisse über die auf Basis des ersten Versuchsblocks vorausgewählten FM gesammelt, um die Auswahl eines geeigneten FM für die großtechnischen Feldversuche zu ermöglichen. Daher wurde zum einen die Eignung der FM unter verschiedenen Randbedingungen (pH-Milieu, Temperatur) untersucht und zum anderen Analysen hinsichtlich des Verbleibs von FM im Überstand (TOC, TN_b, P_{ges}), der Flockenstruktur (Mikroskopie) und des Gesamttrockenrückstands sowie Glühverlusts des Überstands durchgeführt.

Der pH-Wert des KWW hat einen Einfluss auf die Flockung (Bratby, 2006). Der pH-Wert kann sowohl auf der Kieswäsche selbst als auch zwischen den Kieswäschen variieren. Da die Wasserverluste auf vielen Kieswäschen durch Grundwasserförderung ausgeglichen werden, wurden zur Identifizierung möglicher Schwankungen des pH-Werts Grundwasserdaten im Tätigkeitsbereich des Erftverbands ausgewertet. Auf Basis der Grundwasserdaten wurden realistische pH-Werte von 5 und 8,5 ausgewählt. Zudem wurden die Versuche auch unter einem pH-Wert von 7 als neutrale Bedingung durchgeführt.

¹⁷ 6 Dosierungen von 0,1 / 0,2 / 0,3 / 0,4 / 0,5 / 0,6 g_{FM}/kg_{TR}

Da die Wassertemperatur ebenfalls einen Einfluss auf die Flockung hat und sich aufgrund der Saisonalität Unterschiede in der Wassertemperatur auf den Kieswäschen ergeben, wurden neben 20 °C als Normaltemperatur auch 25 °C als Sommer- und 6 °C als Wintertemperatur untersucht. Hierzu wurden die Bechergläser während des Versuchs mit einem Wasserbad temperiert.

Der Untersuchungsbereich der Dosierung wurde auf Basis der Versuchsergebnisse des ersten Versuchsblocks gewählt. Die 20 °C-Versuche wurden mit jeweils zehn verschiedenen Dosierungen über ein breites, potenziell anwendungsrelevantes Spektrum durchgeführt, um so Abschätzungen einer optimalen Dosierung zu ermöglichen. Das herkömmliche FM Praestol 2540 TR wurde daher im Bereich von 0,05 bis 0,7 g_{FM}/kg_{TR} und die alternativen FM im Bereich von 0,1 bis 1,0 g_{FM}/kg_{TR} untersucht. Basierend auf den Versuchsergebnissen der 20 °C-Versuche wurden relevante Dosierbereiche für die 6 °C- und 25 °C-Versuche identifiziert, welche mit insgesamt jeweils fünf verschiedenen Dosierungen untersucht werden sollten. Abbildung 3-2 gibt einen Überblick der untersuchten Dosierungen abhängig vom FM und der Temperatur.

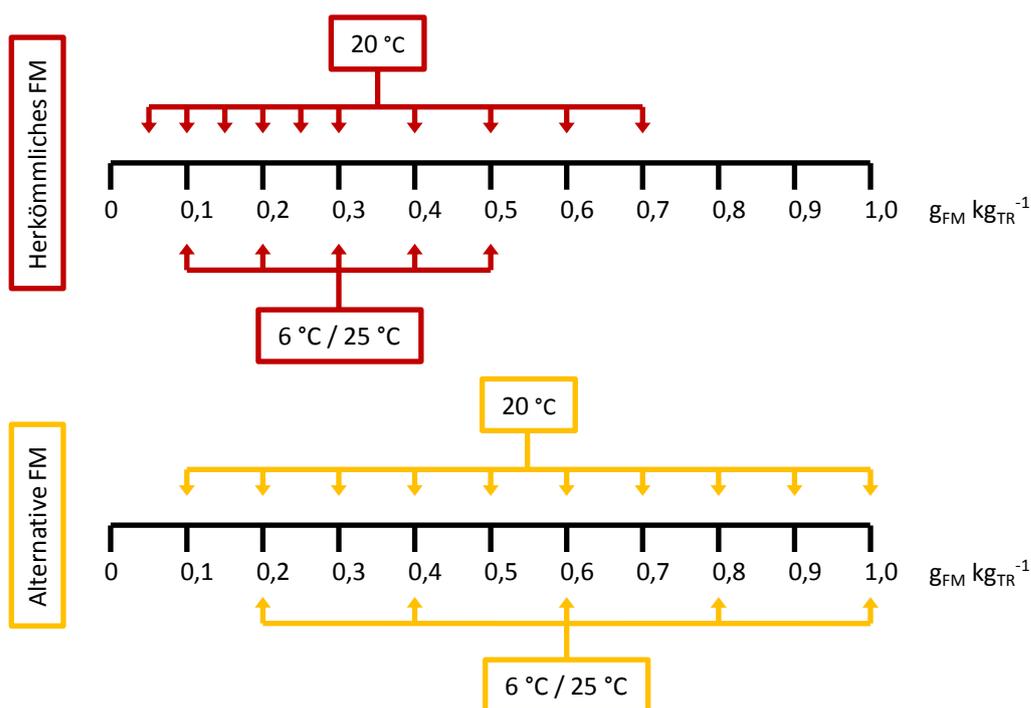


Abbildung 3-2: Dosierbereiche der FM im zweiten Versuchsblock abhängig von der Temperatur

Für den zweiten Versuchsblock bestand zunächst die Überlegung als zusätzliche Variable das KWW und damit den Trockenrückstand bzw. die Feinkornbelastung des Wassers zu variieren. Als mögliche Optionen zur Beprobung kamen die Kieswäschen Gymnich und Straßfeld/Müggenhausen in Betracht. Die Kieswäsche Gymnich besitzt eine sehr gute Lagerstättenqualität, welches sich in einem geringen Anteil an abschlämmbaren Stoffen im Rohstoff und einem einhergehend geringen Trockenrückstand des KWW äußert. Analog dazu ist die Lagerstättenqualität der Kieswäsche Straßfeld/Müggenhausen

von eher schlechter Qualität mit einem höheren Anteil an abschlämmbaren Stoffen, sodass dort ein hoher Trockenrückstand im KWW vorliegt.

Beide Kieswäschen setzen jedoch Praestol 2540 TR in einer Flockungsstufe zur Aufbereitung des KWW ein. Eine Probe des KWW vor der Flockungsstufe der Kieswäsche Gymnich FM zeigte optisch deutlich eine Flockenbildung, sodass nicht ausgeschlossen werden konnte, dass FM auch im unbehandelten KWW enthalten und die Probe damit für Flockungsversuche ungeeignet ist. Von den zehn Kieswäschen der Rheinischen Baustoffwerke wird nur auf den Kieswäschen Buir und Blessem kein FM eingesetzt. So kamen daher nur diese beiden Kieswäschen als Probestandorte in Frage. Die Kieswäsche Buir konnte jedoch nicht beprobt werden, da diese durch die Räumungsaktionen der Polizei im angrenzenden Hambacher Forst im Herbst 2018 vorübergehend außer Betrieb genommen wurde. Daher wurde das benötigte KWW für den zweiten Versuchsblock in der Kieswäsche Blessem (Rheinische Baustoffwerke GmbH) gewonnen und auf eine Variation des KWW mangels möglicher Alternativen verzichtet. Die Probenahme des KWW ist auf der Kieswäsche nur vor der Feinsandabtrennung möglich (siehe Abbildung A-2), sodass das beprobte KWW einen geringen Anteil an Feinsand enthält. Tabelle 3-2 zeigt die charakteristischen Daten des untersuchten KWW.

Tabelle 3-2: Charakteristische Daten des untersuchten Rohwassers der Kieswäsche Blessem im zweiten Versuchsblock

Datum	pH-Wert	Elektrische Leitfähigkeit	Gesamttrockenrückstand	Glühverlust
18.09.2018	7,7	750 $\mu\text{S}/\text{cm}$	25,8 g/l	3,8 %

3.1.2 Großtechnische Feldversuche

Es gibt keine Standardverfahrenstechnik zur Aufbereitung von KWW auf Kieswäschen. Die Art der Aufbereitung wird beispielsweise stark durch die Flächenverfügbarkeit, die Rohstoffbeschaffenheit (Anteil abschlämmbarer Bestandteile) und die gewünschte Produktqualität bestimmt. Die Übertragbarkeit der Laborversuche auf die realen Bedingungen der verschiedenen Kieswäschen ist daher eingeschränkt.

Eine Zielstellung dieser Arbeit ist es, die Substitution von herkömmlichen FM durch alternative FM in der Großtechnik zu überprüfen. Um die große Bandbreite an möglichen Verfahrenstechniken zu berücksichtigen, wurden drei Kieswäschen mit jeweils unterschiedlichen KWW-Aufbereitungsstufen ausgewählt. Auf der Kieswäsche Gymnich wird das KWW mit einem vom Betreiber entwickelten Triplexklärer aufbereitet. Auf der Kieswäsche Vernich kommen lediglich Absetzbecken und auf der Kieswäsche Blessem ein Schrägklärer (Lamellenklärer) zum Einsatz. Die Kieswäschen, ihre

Verfahrenstechnik und die Ausgangssituation der Feldversuche sollen im Folgenden näher vorgestellt werden.

3.1.2.1 Tagebau Gymnich

Der Kiestagebau Gymnich (siehe Abbildung 3-3) liegt im Norden von Gymnich zwischen Kerpen und Erftstadt (Nordrhein-Westfalen). Er wird von der Rheinischen Baustoffwerke GmbH betrieben und zeichnet sich durch eine sehr gute Lagerstättenqualität aus. Die Fördermenge lag im Jahr 2018 bei ca. 1,1 Mio. Tonnen Rohkies. Produziert werden daraus hauptsächlich gewaschene und klassierte Produkte.



Abbildung 3-3: Satellitenbild der Kieswäsche Gymnich, ergänzt durch Anmerkungen; Hintergrundbild von GoogleMaps (GoogleMaps, 2019c)

Die Aufbereitung des anfallenden KWW erfolgt über einen sogenannten Triplexklärer (siehe Abbildung A-3). Hierbei handelt es sich um eine von der Rheinischen Baustoffwerke GmbH entwickelte und auf mehreren betriebszugehörigen Kieswäschen eingesetzte, drucklose Verfahrenstechnik zum Abtrennen von Flocken. Das Verfahrensschema ist in Abbildung 3-4 dargestellt. Hauptmerkmal des Triplexklärers ist die konische Bauweise. Er besteht aus drei konischen Bereichen, wobei im innersten Konus (1) das zu reinigende KWW gesammelt wird. Dieser Bereich hat demnach lediglich eine Funktion als Zwischenspeicherbecken. Das dort ankommende KWW enthält neben Ton- und Schluffanteilen auch noch Feinsandanteile. Um diese abzutrennen, wird das KWW zunächst in eine Hydrozyklonanlage (2) gepumpt. Im Anschluss wird das nunmehr lediglich mit dem Feinkorn beladene KWW mit einer Flockungsmittellösung (3) vermischt (siehe Abbildung A-4). Bei dem eingesetzten FM handelt es sich

um Praestol 2540 TR der Firma Solenis, welches in granulierter Form in Bigpacks angeliefert und dann mithilfe einer automatischen Dosierstation (Fa. ProMinent, siehe Abbildung A-5) in drei in Reihe geschalteten Kammern standardmäßig als 0,23 %-Lösung mit Trinkwasser angesetzt wird.

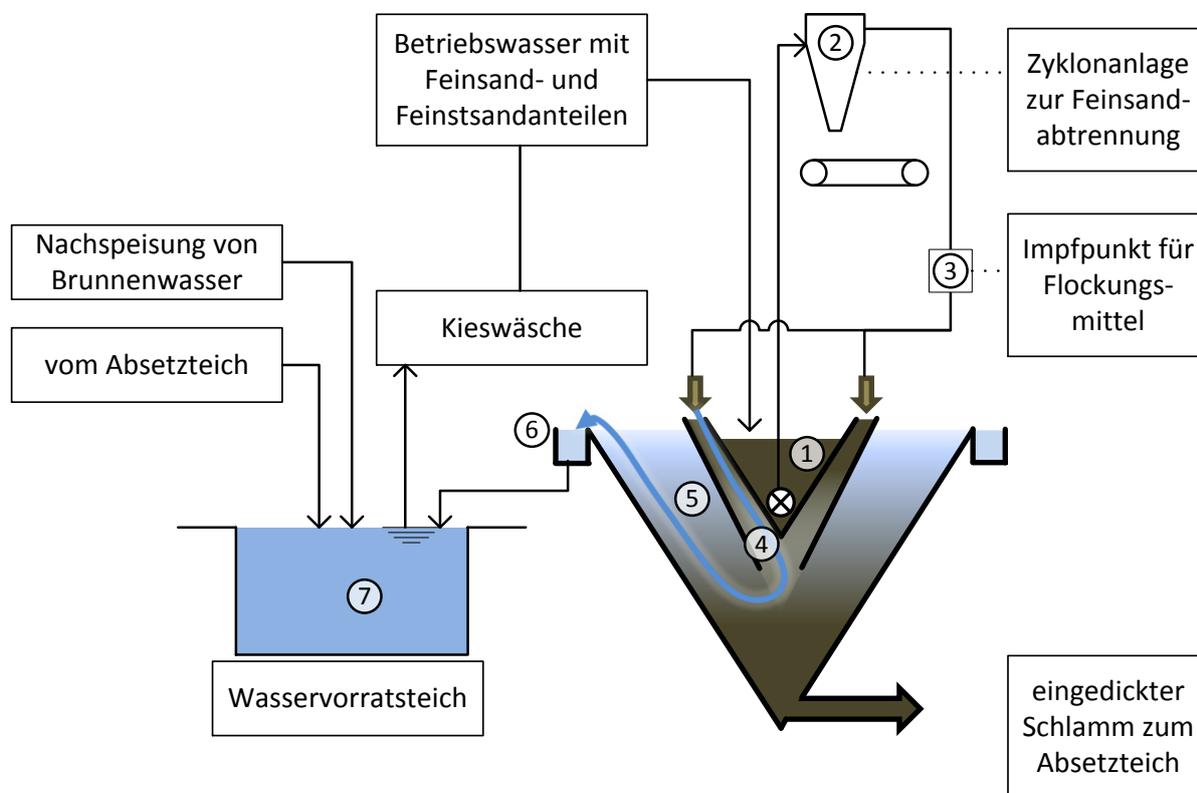


Abbildung 3-4: Verfahrensschema des Kieswaschwasserkreislaufs

Das mit FM versetzte KWW wird dann über eine Rinne gleichmäßig von oben in den mittleren Bereich (4) geleitet. In diesem fließt das KWW weiter nach unten in den äußeren Konus (5). Dort wird das KWW umgelenkt und nach oben geleitet. Durch die stetige Querschnittsaufweitung in Fließrichtung soll es zu einer Strömungsberuhigung kommen, die das Absetzen der Flocken im Gegenstrom auf die äußere Konuswand ermöglicht. Die abgesetzten Flocken bilden dann eine Schlammphase, welche auf der Konuswand gravitationsbedingt nach unten rutscht. Von dort wird der so eingedickte Schlamm kontinuierlich in einen Absetzteich (siehe Abbildung 3-3) abgepumpt. Das gereinigte KWW fließt über den Rand der äußeren Konuswand (6) in eine Sammelrinne (Abbildung A-6).

Das auf diese Art gereinigte KWW wird in einen Wasservorratsteich (7) geleitet (siehe Abbildung A-7), aus dem der Wasserbedarf der Kieswäsche gedeckt wird. Wasserverluste, welche hauptsächlich auf das Haftwasser am Produkt und den Wasseranteil im eingedickten Schlamm zurückzuführen sind, werden durch Rückförderung von Klarwasser aus dem Absetzteich und durch Brunnenwasser ausgeglichen.

Da der aufgegebene Rohkies Qualitätsunterschiede (variierender Anteil abschlämmbarer Bestandteile) aufweist, variiert auch die Feststoffbelastung des zu reinigenden KWW. Es bedarf daher einer

Steuerung der FM-Dosis, um Überdosierungen zu vermeiden. In der Kieswäsche Gymnich wird hierzu eine iterierende Methode eingesetzt. Basis der Methode ist die in Abbildung 3-5 vereinfacht dargestellte Regelungstechnik.

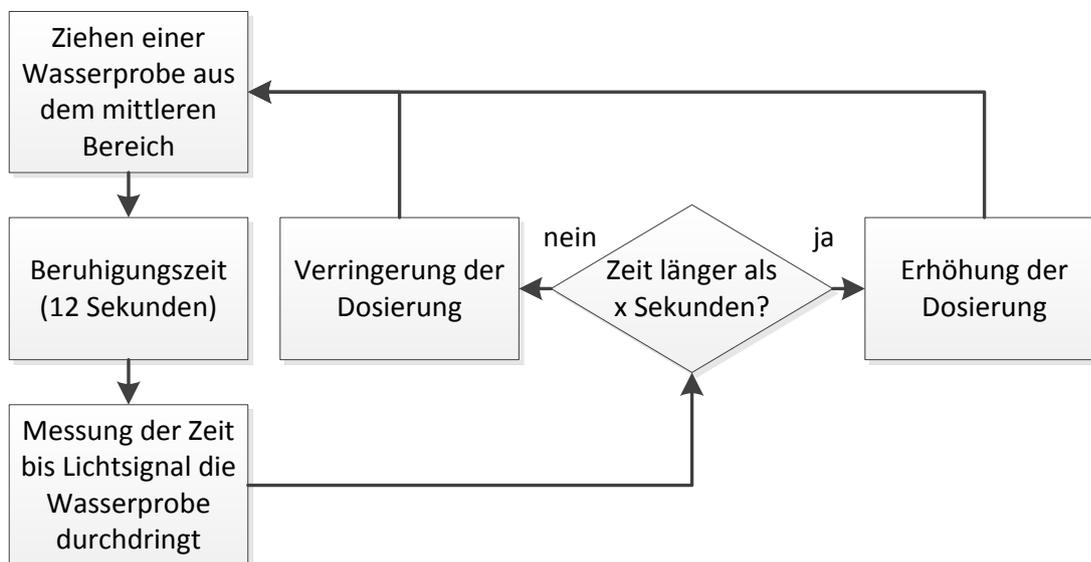


Abbildung 3-5: Vereinfachtes Schema der Regelungstechnik der Flockungsmitteldosierung

In dem sich permanent wiederholenden Prozess wird zunächst eine Wasserprobe vom Auslauf des mittleren Konus (Punkt (4) in Abbildung 3-4) in eine rohrförmige, durchsichtige Messvorrichtung gepumpt (siehe Abbildung A-9). Der Pumpvorgang wird gestoppt und es folgt eine Beruhigungszeit von 12 Sekunden, in der sich Flocken bilden und absetzen können. Die Bewertung der Flockungswirkung erfolgt mit Hilfe eines Lichtstrahls, der die Suspension durchleuchtet. Ab einer zuvor kalibrierten Intensität der Transmission des Lichtstrahls wird die Flockung als erfolgreich bewertet. Die Zeit, die bis zur erfolgreichen Flockung vergangen ist, wird daraufhin mit einer zuvor kalibrierten Zielzeit abgeglichen. Ist diese Zeit länger als die Zielzeit, wird die Dosierung des FM abhängig von der Zeitdifferenz erhöht, um die Absetzgeschwindigkeit der Flocken zu erhöhen und umgekehrt.

Auf diese Weise wird der Einsatz des FM automatisch überwacht und optimiert. Der Einsatz automatischer Dosierstationen ist aus wasserwirtschaftlicher Sicht zu begrüßen.

3.1.2.2 Tagebau Vernich

Der Kiestagebau Vernich (siehe Abbildung 3-6) liegt südlich von Weilerswist in Nordrhein-Westfalen. Er wird von der Fischer Vernich GmbH, einem Tochterunternehmen der Holemans Gruppe, betrieben. Die Fördermenge liegt bei ca. 200.000 Tonnen pro Jahr.

Die Aufbereitung des KWW erfolgte bis Oktober 2019 zunächst mithilfe eines Absetzbeckens unter dem Einsatz des polyacrylamidbasierten FM Praestol 2540 TR. Das anfallende KWW wurde mit einer konstanten pauschalen Flockungsmittelmenge beaufschlagt. Demnach wurde keine Regelungstechnik

für die Dosierung eingesetzt und nur auf Erfahrungswerte zurückgegriffen. Das KWW floss nach der Zugabe des FM über eine ca. 150 m lange Rohrleitung in ein ca. 140 m langes und 50 m breites Absetzbecken. Am Ende der Rohrleitung waren statische Mischer eingebaut, die eine ausreichende Durchmischung sicherstellen sollten. Im Absetzbecken sollten die Flocken sedimentieren, sodass am gegenüberliegenden Ende des Beckens wieder klares Wasser für die Kieswäsche zur Verfügung stand und entnommen werden konnte.



Abbildung 3-6: Satellitenbild des Tagebaus Fischer-Vernich (GoogleMaps, 2019d), ergänzt durch Anmerkungen zur ursprünglichen Betriebsweise

Der Kiestagebau wurde aufgrund dieser Verfahrenstechnik ausgewählt, da die notwendige kritische Absetzgeschwindigkeit in dem großen Absetzbecken als vergleichsweise gering eingeschätzt wurde. Als ungünstig wurde jedoch die lange Fließstrecke in der Rohrleitung nach erfolgter FM-Zugabe und die anschließend eingetragene hohe Scherbelastung durch die statischen Mischer eingeschätzt. Unter dem Einsatz von alternativen FM entstandene Flocken sind im Vergleich zu herkömmlichen FM scheranfällig. Daher werden die in der Rohrleitung bereits gebildeten Flocken durch die Scherbelastung gegebenenfalls wieder aufgelöst.

Für den Feldversuch mit dieser Verfahrenstechnik sollte daher der günstige Umstand genutzt werden, dass das alte Absetzbecken (Abbildung 3-6) bereits eine hohe Beladung mit Schlamm aufwies und daher ein neues Absetzbecken angelegt wurde. Das neue Absetzbecken sollte daher für den Feldversuch genutzt werden. Dieses wurde zunächst hauptsächlich mit Brunnenwasser vorgefüllt und

wies daher den Vorteil auf, dass es weitgehend mit Praestol 2540 TR unbelastet war. Zudem sollte die Einleitung des KWW kurz nach der Zugabe des FM ohne den Einsatz von statischen Mischern erfolgen. Durch diesen Umstand sollte die Scherbelastung möglichst gering gehalten werden, um eine möglichst effektive Flockenbildung zu erreichen. Die vollständige Nutzung und Einbindung des neuen Absetzbeckens in den Wasserkreislauf für einen ersten Feldversuch am 24.07.2019 konnte jedoch nicht realisiert werden. Stattdessen wurden beide Absetzbecken parallel benutzt und das neue Absetzbecken nur befüllt. Die genaue Wasserverteilung auf die beiden Absetzbecken konnte messtechnisch nicht ermittelt werden.

Insgesamt wurden die Versuchsbedingungen des ersten Feldversuchs als nicht optimal eingeschätzt. Zum einen lässt die Konfiguration nur schwer Rückschlüsse auf einen Normalbetrieb zu und zum anderen waren die Bedingungen im alten Absetzbecken für die alternativen FM aufgrund der langen Fließstrecke und spät eingetragenen Scherkraft nachteilig.

Daher wurde ein weiterer Feldversuch auf der Kieswäsche Vernich geplant. Hierfür sollten zunächst die Umbaupläne der Fischer Vernich GmbH fertig gestellt werden. Diese sahen eine Betriebsweise mit in Reihe geschalteten Absetzbecken vor. Die Umbauarbeiten konnten im Oktober 2019 fertiggestellt werden. Das neue Verfahrensschema ist in Abbildung 3-7 dargestellt.

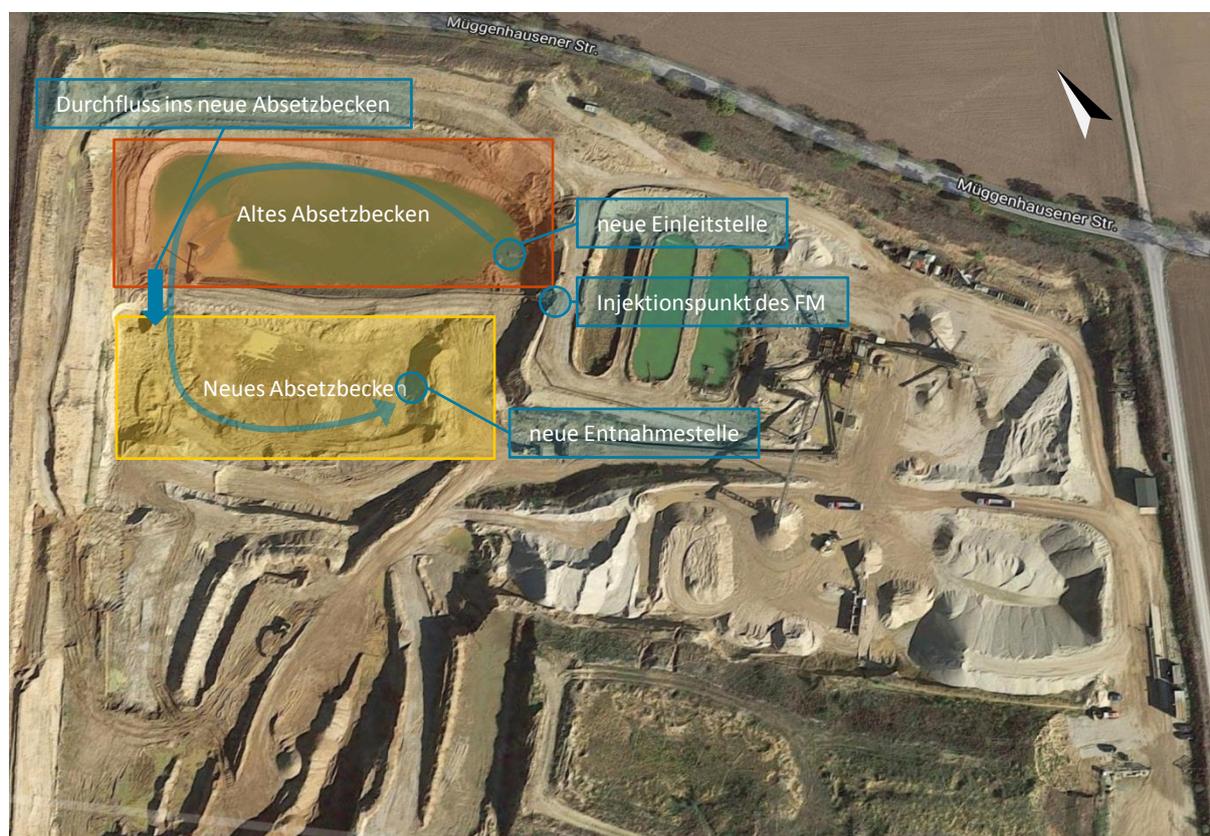


Abbildung 3-7: Satellitenbild des Tagebaus Fischer-Vernich (GoogleMaps, 2019d), ergänzt durch Anmerkungen zur Betriebsweise während des zweiten Feldversuchs am 08.10.2019

Die Einleitstelle befindet sich an der Stelle an der sich zuvor die Entnahmepumpe des alten Absetzbeckens befand und somit in unmittelbarer Nähe zum Injektionspunkt der Flockungsmittellösung. Nach der Injektion des FM durchfließt das FM-versetzte KWW damit keine statische Mischer mehr und nur noch ein Rohrstück von ca. 8 m Länge bis es ins Absetzbecken geleitet wird. Die Scherbelastung auf die Flocken ist demnach geringer als in der vorherigen Konfiguration und die Konfiguration somit besser für den Einsatz von alternativen FM geeignet. In der Nähe der alten Einleitstelle im alten Absetzbecken wurde ein Durchbruch des Damms (siehe Abbildung A-11) vorgenommen, sodass dort das Wasser in das neue Absetzbecken fließen kann. Aus dem neuen Absetzbecken wird an der markierten Entnahmestelle das geklärte KWW über eine schwimmend gelagerte Pumpe als Prozesswasser entnommen. Durch diese Reihenschaltung der Absetzbecken und eine damit entsprechend längere Absetzstrecke plant die Fischer Vernich GmbH zukünftig den Flockungsmiteinsatz gegebenenfalls komplett zu vermeiden.

3.1.2.3 Tagebau Blessem

Der ebenfalls von der Rheinischen Baustoffwerke GmbH betriebene Kiestagebau Blessem (siehe Abbildung 3-8) liegt im Norden von Blessem, einem Stadtteil von Erftstadt (Nordrhein-Westfalen). Da der Grundwasserspiegel durch den Braunkohletagebau abgesenkt ist, ist auch hier der Abbau im Trockenschnitt möglich. Die Fördermenge lag im Jahr 2018 bei ca. 500.000 - 600.000 Tonnen Rohkies. Produziert werden daraus hauptsächlich gewaschene und klassierte Produkte.

Pro Stunde werden in dem Kiestagebau ca. 200 Tonnen Rohkies aufbereitet. Hierzu werden 450 – 460 m³ Waschwasser eingesetzt. Zur Kieswaschwasseraufbereitung steht eine Flockungsstufe, die auf die Verfahrenstechnik eines Schrägklärers beruht, zur Verfügung, die jedoch im Regelbetrieb noch nicht genutzt wird. Stattdessen wird das Kieswaschwasser vollständig in Absetzbecken geleitet. Dieses befindet sich im Tagebaualtbereich und ist durch einen Damm vom Tagebaubetrieb getrennt (siehe Abbildung 3-8). Aus diesem Becken wird an der in Abbildung 3-8 gekennzeichneten Entnahmestelle das Brauchwasser der Kieswäsche wieder entnommen. Da es sich bei der Kiesaufbereitung nicht um einen geschlossenen Wasserkreislauf handelt, werden Verluste, beispielsweise durch Versickerung, Verdunstung oder von Haftwasser am Produkt, durch Flusswasser aus der Erft ausgeglichen.

Der Tagebau Blessem wurde für die Feldversuche ausgewählt, da dort bereits eine betriebsbereite Flockungsstufe installiert wurde. Diese umfasst neben der Polymeransetz- und Dosierstation PAD-2-2000 (2-Kammer-Anlage mit einer Kapazität von jeweils 2 m³) einen Schrägklärer des Typs SK 600 / 40 / 80 / K (beide Fa. Leiblein). Laut Herstellerangaben können mit diesem Schrägklärer Partikel größer als ca. 50 µm abgetrennt werden, falls diese eine höhere Dichte als Wasser besitzen. Da durch den Einsatz von alternativen stärkebasierten FM eher kleinere Flocken entstehen als beim Einsatz von polyacrylamidbasierten FM wurde diese Verfahrenstechnik als aussichtsreich eingeschätzt. Im

Folgenden soll das Prinzip des Schrägklärers, das Verfahrensschema der Kieswäsche und insbesondere der Flockungsstufe für den Anwendungsfall beschrieben werden.



Abbildung 3-8: Satellitenbild des Tagebau Blessem (GoogleMaps, 2019e)

Der Schrägklärer (auch Lamellenklärer) vom Typ 600/40/80/K der Firma Leiblein ist ein druckloses System zur Fest-Flüssig-Abtrennung von Partikeln oder Flocken. Das Verfahrensschema ist in Abbildung 3-9 dargestellt. Das mit FM versetzte KWW fließt zunächst oben in den Schrägklärer und wird dann in diesem durch einen mittig angeordneten Einlaufkanal nach unten geleitet (Schnitt A). Unterhalb der schrägangeordneten Lamellen wird das KWW umgelenkt und fließt durch die Lamellen nach oben, wo es gereinigt über zwei Überläufe fließt und gesammelt abgeleitet wird. Die Reinigung erfolgt hierbei innerhalb der Lamellen. Der Gesamtquerschnitt des Lamellenpakets ist deutlich größer als der des Einlaufkanals, sodass sich aufgrund der Querschnittsaufweitung eine geringere Fließgeschwindigkeit in den Lamellen einstellt. Die Flockenabtrennung erfolgt nach dem dargestellten Prinzip. Die Addition der Vektoren der Fließgeschwindigkeit des Wassers und der Sinkgeschwindigkeit des Partikels führen vereinfacht zur resultierenden Absetzgeschwindigkeit in Richtung des Lamellenbodens. Die Lamellen sind in einem vertikalen Abstand von 40 mm angeordnet, sodass der zu bewältigende Absetzweg der Flocken entsprechend gering ist. Die auf den Lamellenböden sedimentierten Flocken rutschen als Schlammphase im Gegenstrom die Lamellen hinunter. Laut Herstellerangaben beträgt die so zur Verfügung stehende Klärfläche 600 m².

Der Schrägklärer ist im unteren Bereich trichterförmig, sodass dort der Schlamm gesammelt wird. Von dort kann er in Intervallen entweder durch einen manuellen Handschieber oder durch ein automatisch gesteuertes Quetschventil abgelassen werden. Im Trichter ist ein Krählwerk vorhanden, welches den Schlamm fließfähig hält. Im Kiestagebau Blessem wird der Schlamm bei Inbetriebnahme des Schrägklärers in Intervallen in das bestehende Absetzbecken geleitet. Durch den Schlammabzug wird mehr Schlammvolumen entnommen als KWW in den Schrägklärer nachfließt. Daher sinkt der Wasserspiegel im Schrägklärer und damit wird gleichzeitig die Klärung des Waschwassers unterbrochen. Nach Beendigung des Schlammabzugs steigt der Wasserspiegel im Schrägklärer wieder an, bis sich ein kontinuierlicher Abfluss über die Sammelrinnen einstellt. Demnach wird das Kieswaschwasser diskontinuierlich in Klärphasen behandelt. Das gereinigte Waschwasser wird in einen anliegenden Brauchwasserbehälter geleitet, aus dem der Brauchwasserbedarf der Kieswäsche gedeckt wird (siehe Abbildung 3-10). Oben genannte Wasserverluste sowie Wasserverluste, die aus dem Schlammabzug entstehen, werden durch Wasser aus dem Absetzteich ausgeglichen.

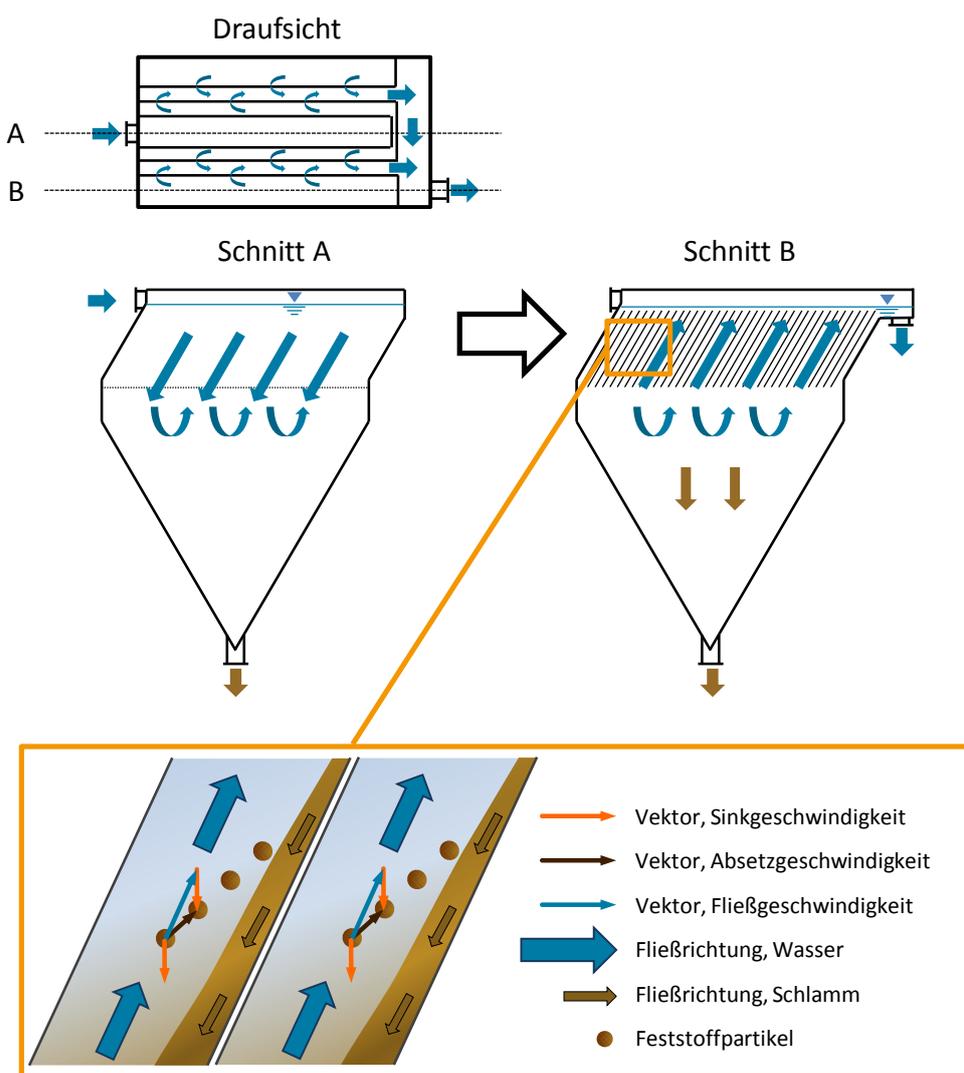


Abbildung 3-9: Verfahrensschema der Feststoffabscheidung im Schrägklärer nach (Leiblein, 2019)

In der Polymeransetz- und Dosierstation PAD-2-2000 wird das FM (Im Anwendungsfall: Praestol 2540 TR) in einem zwei Kammervorgang (jeweils 2 m³ Volumen) angesetzt. In der ersten Kammer wird das FM eingemischt bis die Kammer vollständig gefüllt ist. Das FM wird über eine Dosierschnecke in das einfließende Frischwasser gegeben. Durch ein Rührwerk wird zudem für eine kontinuierliche Durchmischung gesorgt. Die gewünschte Konzentration der Ansetzlösung lässt sich über die Dauer der Förderung der Dosierschnecke während des Befüllvorgangs regeln. Hierfür ist für jedes FM die Fördermenge pro Minute zuvor zu bestimmen. Ist die erste Kammer gefüllt, wird die Lösung nach einer eventuell nötigen Reifezeit in die zweite Kammer gepumpt, welche als Vorratsbehälter für die Dosierpumpe dient.

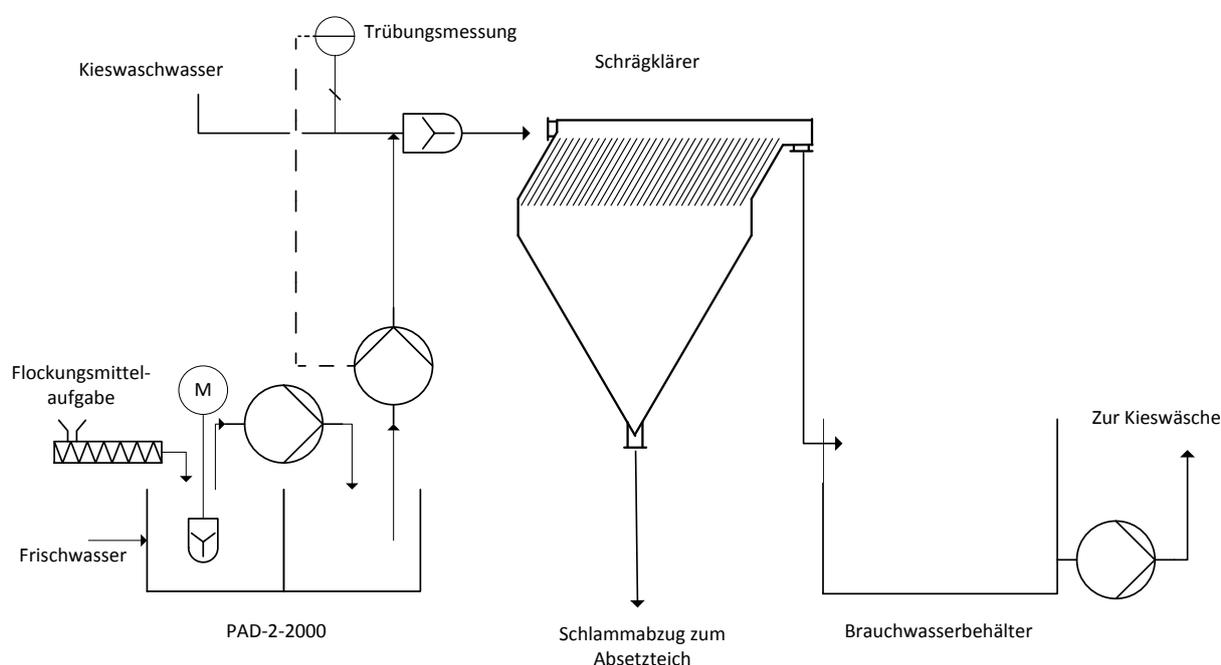


Abbildung 3-10: Verfahrensschema der Flockungsstufe der Kieswäsche Blessem (Leiblein, 2015)

Aus der zweiten Kammer wird die Flockungsmittellösung in den anfallenden Kieswaschwasserstrom gepumpt und über statische Mischer im Rohr mit dem KWW vermischt. Die Regelung der Dosierung erfolgt über eine Trübungsmessung des KWW vor der Zugabe des FM. Anhand der Trübung wird so ein Flockungsmittelbedarf prognostiziert. Die Prognose beruht hierbei auf empirisch ermittelten Werten. So sind demnach für jedes FM die Parameter der Ansetzkonzentration und der Dosierleistung der Dosierpumpe entsprechend mit verschiedenen Rohstoffqualitäten zu kalibrieren. Es ist anzumerken, dass während des Regelbetriebs die Regelungstechnik kein direktes Feedback über den Flockungserfolg erhält.

3.2 Acrylamid-Untersuchung

Durch eine Messkampagne sollte im Rahmen des Forschungsprojekts der Frage nachgegangen werden, ob durch den Einsatz herkömmlicher FM auf Polyacrylamidbasis in Kombination mit der Kreislaufführung des Waschwassers eine Freisetzung oder Akkumulation von AMD stattfindet. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob AMD im Bodeneluat aus Schlämmen der Absetzteiche nachweisbar ist.

3.2.1 Auswahl der Probenahmestandorte

Für die Fragestellung, ob sich AMD im Wasserkreislauf anreichert, wurden das aufbereitete Waschwasser sowie das Prozesswasser, bevor es zur Kieswäsche eingesetzt wird, beprobt. Damit befinden sich im Hauptwasserkreislauf zwei signifikante Probenahmestellen. Für die Fragestellung, ob AMD in die Umwelt emittiert wird, wurde der sekundäre Wasserkreislauf betrachtet. Dieser umfasst den Schlammablauf der Flockungsstufe zum Absetzteich bis hin zu der Entnahmestelle im Absetzteich, an welcher Klarwasser zurück zur Kieswäsche gefördert wird. Dort wurden drei signifikante Probenahmestellen ausgewählt. Zum einen sollten möglichst frische Schlammproben aus dem Ablauf der Flockungsstufe gewonnen werden. Zum anderen sollte der AMD-Gehalt im Absetzteich untersucht werden. Daher sollte im Absetzteich eine Probenahmestelle gefunden werden, an der sich ältere Schlammproben entnehmen lassen. Zudem sollten Wasserproben aus dem klaren Überstand der Absetzteiche in hinreichendem Abstand zur Einleitstelle des Waschschlammes entnommen werden. In Abbildung 3-11 ist die schematische Verteilung der Probenahmestellen dargestellt.

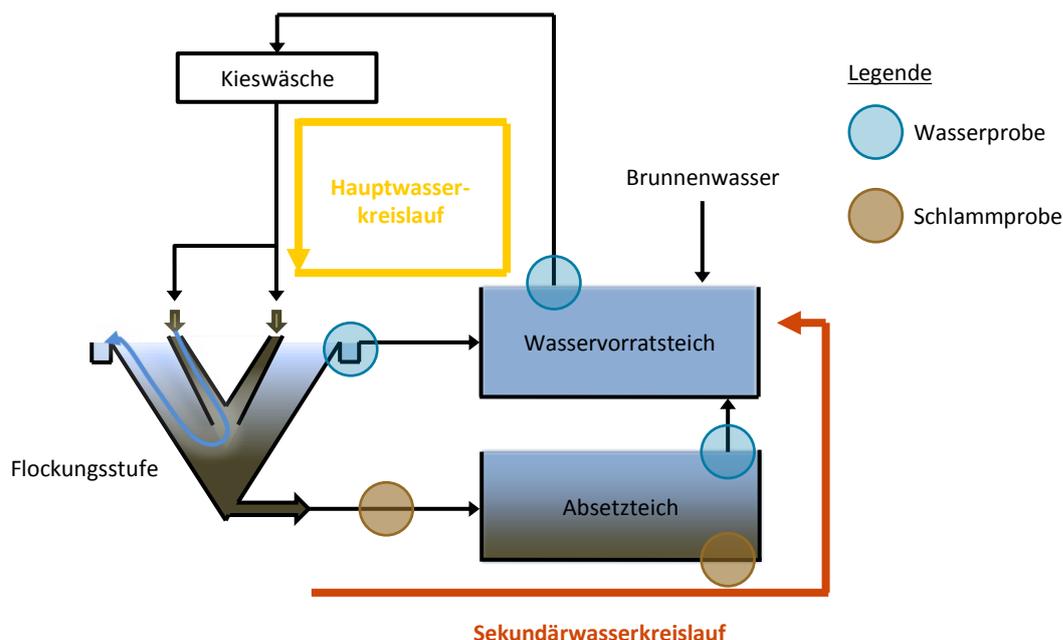


Abbildung 3-11: Schematische Darstellung der Anordnung der Probenahmestellen in den Wasserkreisläufen einer Kieswäsche

Als Beprobungsstandorte wurden die Kieswäschen Dorsfeld und Müggenhausen ausgewählt (beide betrieben durch die Rheinische Baustoffwerke GmbH). Auf beiden Kieswäschen wird das polyacrylamidbasierte FM Praestol 2540 TR in Kombination mit einem Triplexklärer zur Aufbereitung des KWW eingesetzt. Zudem sind auf beiden Kieswäschen die Probenahmestellen entsprechend Abbildung 3-11 zugänglich. In den Abbildungen Abbildung A-17 und Abbildung A-18 sind die Probenahmestellen für die Kieswäschen Dorsfeld und Müggenhausen eingezeichnet.

3.2.2 Methodik

Die Klarwasserproben wurden auf der jeweiligen Kieswäsche vom Triplexklärerüberlauf, vom eingesetzten Waschwasser und vom Überstand des Absetzteiches entnommen. Der pH-Wert und die Temperatur der Proben wurde bestimmt und diese anschließend gekühlt gelagert. Durch den hohen Wassergehalt konnten die frischen Schlammproben vom Schlammabzug des Triplexklärers ohne weitere Schritte entnommen werden. Ältere Schlammproben aus den Absetzteichen wurden von der oberen Sedimentschicht mithilfe eines an einer Teleskopstange befestigten Schöpfbechers entnommen. Die Schlammproben wurden ebenfalls sofort gekühlt gelagert.

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 erwähnt, kann AMD unter aeroben Bedingungen nach kurzen Inkubationszeiten sehr schnell biologisch abgebaut werden. Um dem biologischen Abbau entgegenzuwirken wurde daher neben einer Kühlung auf eine möglichst kurze Lagerung der Proben bis zur Analyse geachtet.

Zur Bestimmung von AMD in Wasser besteht das Standardverfahren nach DIN 38413-6:2007-02 mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion. Die Bestimmungsgrenze für dieses Verfahren liegt bei 0,03 µg/l. In der DIN-Norm wird bezüglich der Probennahme und -lagerung zunächst gefordert, Wasserproben so bald wie möglich nach den Probenahmen aufzuarbeiten. Wenn eine Lagerung nicht zu vermeiden ist, sollten die Proben bei höchstens 6 °C im Dunkeln aufbewahrt werden. Oberflächenwasserproben sind jedoch auch bei dieser Lagerform nicht länger als einen Tag stabil, sodass bei einer längeren Lagerung die Zugabe von Natriumazid zur Konservierung empfohlen wird. (DIN, 2007)

Mit dem Standardverfahren nach DIN 38413-6:2007-02 konnten die Klarwasserproben ohne zusätzliche Vorbehandlung auf AMD untersucht werden (DIN, 2007).

Für die Schlammproben besteht kein Standardverfahren. Aufgrund der in Kapitel 2.3.1 erwähnten sehr guten Wasserlöslichkeit von AMD und der geringen Adsorptionsneigung, wurde in der ersten Beprobungsrunde zunächst aus den Schlammproben ein Eluat (nach DIN EN 12457-4:2003-01) hergestellt und dieses auf AMD untersucht (DIN, 2003).

Da die Eluatherstellung über 24 Stunden ungekühlt erfolgt und ein biologischer Abbau nicht ausgeschlossen werden kann, wurde die Methodik für die letzten beiden Beprobungsrunden zugunsten einer schnelleren Variante abgeändert. Bei dieser Methodik wurde eine definierte Menge der Schlammprobe mit einer definierten Menge an destilliertem Wasser versetzt und über einen kurzen Zeitraum (45 Minuten) geschüttelt. Das Gemisch wird anschließend filtriert ($< 0,45 \mu\text{m}$) und das Filtrat auf AMD analysiert. Die gemessenen AMD-Konzentrationen entsprechen demnach hauptsächlich dem gelösten Anteil an AMD (ohne adsorbiertes AMD) in der Wasserphase des Waschschlammes. Die AMD-Analytik sowie die Probenvorbehandlung wurde durch das IWW Zentrum Wasser (Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH, Mülheim an der Ruhr) stets am Tag nach der Probenahme durchgeführt.

Die Qualität der AMD-Analytik wurde mit künstlich angesetzten Musterproben verifiziert. Hierzu wurde mit acrylamidfreiem Klarwasser der Kieswäsche Buir eine Klarwasserprobe mit einer definierten AMD-Konzentration¹⁸ von $10 \mu\text{g/l}$ angesetzt (siehe Tabelle 3-3). Durch das IWW Mülheim wurde die AMD-Konzentration zu $9,52 \mu\text{g/l}$ bestimmt. Demnach wurde eine leicht geringere Konzentration gemessen, die gegebenenfalls auf einen biologischen Abbau von AMD während der Lagerung zurückzuführen ist. Insgesamt wurde die AMD-Konzentration aber sehr gut getroffen.

Tabelle 3-3: Eingestellte und gemessene Acrylamidkonzentration in Modellproben

Modellprobe	Beschreibung	Eingestellte Konzentration in $\mu\text{g/l}$	Gemessene Konzentration in $\mu\text{g/l}$
Nullprobe	Unbelastetes Klarwasser	0,00	$< 0,05$
Klarwasser	Klarwasser mit AMD versetzt	10,00	9,52
Schlamm	Schlammprobe mit AMD versetzt	3,85	2,61

Des Weiteren wurde eine Probe vom Waschschlamm der Kieswäsche Buir mit einer definierten AMD-Menge versetzt. Bezogen auf den Wassergehalt der Probe lag die theoretische Konzentration von AMD im Porenwasser bei $3,85 \mu\text{g/l}$. Hierbei wurde die AMD-Konzentration vom IWW Mülheim zu $2,61 \mu\text{g/l}$ bestimmt. Demnach wurde auch in der Schlammprobe ein geringerer AMD-Gehalt gemessen, der zum einen auf einen möglichen biologischen Abbau und zum anderen auf eine mögliche Adsorption von AMD an die Feststoffmatrix zurückgeführt werden kann.

Die Ergebnisse deuten zum einen darauf hin, dass mit der Methodik ein leicht verringerter AMD-Gehalt bestimmt wird und daher die im Tagebau ermittelten Konzentrationen die realen

¹⁸ Die Acrylamid-Stammlösung wurde mit kristallinem Acrylamid (Reinheit $> 98 \%$; Hersteller Sigma-Aldrich®) hergestellt.

Konzentrationen eher unterrepräsentieren. Zum anderen belegen diese Untersuchungen, dass bei der AMD-Analytik auf eine Kühlung der Proben sowie eine möglichst kurze Lagerung zu achten ist.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Laboruntersuchungen

Durch Laboruntersuchungen sollten in dieser Arbeit zunächst Erkenntnisse zu marktverfügbaren alternativen FM hinsichtlich ihrer Eignung als Alternative zum herkömmlichen FM Praestol 2540 TR gewonnen werden. Daher wurden im ersten Versuchsblock („Voruntersuchungen“, Kapitel 4.1.1) alle FM hinsichtlich ihrer Trübungsreduktion und Flockenabsetzgeschwindigkeit im Dosierbereich von 0,1 bis 0,6 $\text{g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ untersucht. Auf Basis der Ergebnisse wurden geeignete FM für weitergehende Hauptuntersuchungen gewählt:

Im Anschluss an die Voruntersuchungen wurden die vorausgewählten FM detaillierteren Hauptuntersuchungen unterzogen. Die Versuche sollten hierbei auch Aussagen zur pH-Wert- und Temperaturabhängigkeit der Flockungswirkung sowie zur Schlammbeschaffenheit liefern. Auf Basis der Ergebnisse wurde ein geeignetes FM für weitergehende Feldversuche gewählt:

4.1.1 Voruntersuchungen

Zunächst wurde das herkömmliche FM Praestol 2540 TR, welches als Referenz dient, anhand der Versuchsergebnisse charakterisiert. In Abbildung 4-1 sind die gemessenen Trübungswerte des Überstands zum Versuchsende (Ende Sedimentationszeit) dargestellt. Auffallend ist der charakteristische Verlauf der Trübungswerte über die Dosierung. Der Verlauf erklärt sich wie folgt:

- Bereits geringe Dosierungen des FM führen zu einer Trübungsreduktion
- Mit zunehmender Dosierung verbessert sich das Ergebnis hin zu einem Minimum der Trübung. Dieser Punkt entspricht der optimalen Dosierung hinsichtlich der Trübungsreduktion.
- Höhere Dosierungen führen zu einem kontinuierlichen Anstieg der Trübung, da das optimale Verhältnis von FM zu den Partikeln überschritten wird. Durch höhere Dosierungen werden die Oberflächen der Partikel mit FM überladen und somit die Flockungswirkung reduziert.

Das beste Ergebnis hinsichtlich der Trübungsreduktion unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR und den gegebenen Versuchsbedingungen konnte bei 0,2 $\text{g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ erzielt werden. Bei dieser Dosierung wurde eine Trübung des Überstands von 40,2 NTU gemessen. Dieser Wert wurde als maximal möglicher Flockungserfolg als Vergleichswert für die alternativen FM ermittelt. Höhere Dosierungen ab 0,3 $\text{g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ führten zu einer zunehmenden Trübung des Überstands, sodass ab diesem Wert möglicherweise eine Überdosierung von Praestol 2540 TR vorliegt. Übertragen auf den Tagebaubetrieb wird deutlich, dass eine höhere Dosierung nicht zwangsläufig zu einem besseren Waschergebnis führt.

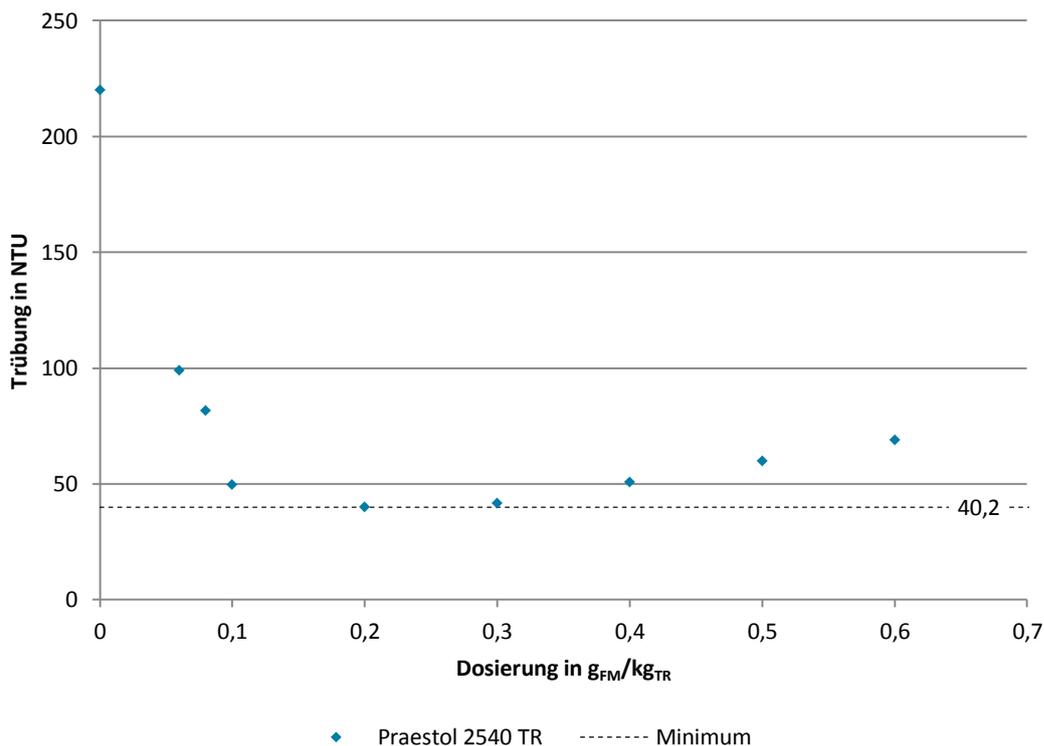


Abbildung 4-1: Trübung des Überstands am Versuchsende bei verschiedenen Dosierungen von Praestol 2540 TR; Temperatur: 20 °C, pH 7

Neben der Trübung wurde die Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase als Kriterium für die Bewertung des Flockungserfolgs herangezogen. Die gemessenen Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphase unter Einsatz von Praestol 2540 TR während der Kontaktzeit und damit während des Rührvorgangs bei 30 Umdrehungen pro Minute sind in Abbildung 4-2 dargestellt. Es ist anzumerken, dass bei höheren Absetzgeschwindigkeiten (ab ca. 15 mm/s) die Genauigkeit der Methodik durch die zeitliche Auflösung der Zeitrafferaufnahmen abnimmt. Zudem bildet sich bei derartigen Absetzgeschwindigkeiten keine eindeutige Phasengrenze aus.

Abbildung 4-2 zeigt, dass mit Praestol 2540 TR bereits bei einer Dosierung von 0,2 g_{FM}/kg_{TR} eine Absetzgeschwindigkeit von ca. 15 mm/s erreicht wird. Dosierungen unter 0,06 g_{FM}/kg_{TR} bewirkten kein messbares Absetzen der Schlammphase während der Kontaktzeit, sodass für diese Werte keine Absetzgeschwindigkeit ermittelt werden konnte.

Die optimale Dosierung von Praestol 2540 TR hinsichtlich der Trübungsreduktion lag bei 0,2 g_{FM}/kg_{TR} und führte zu einer Resttrübung des Überstands von 40,2 NTU. Daher werden in Abbildung 4-3 zunächst die jeweils minimal gemessenen Trübungen unter dem Einsatz der alternativen FM bei Dosierungen von bis zu 0,2 g_{FM}/kg_{TR} dargestellt.

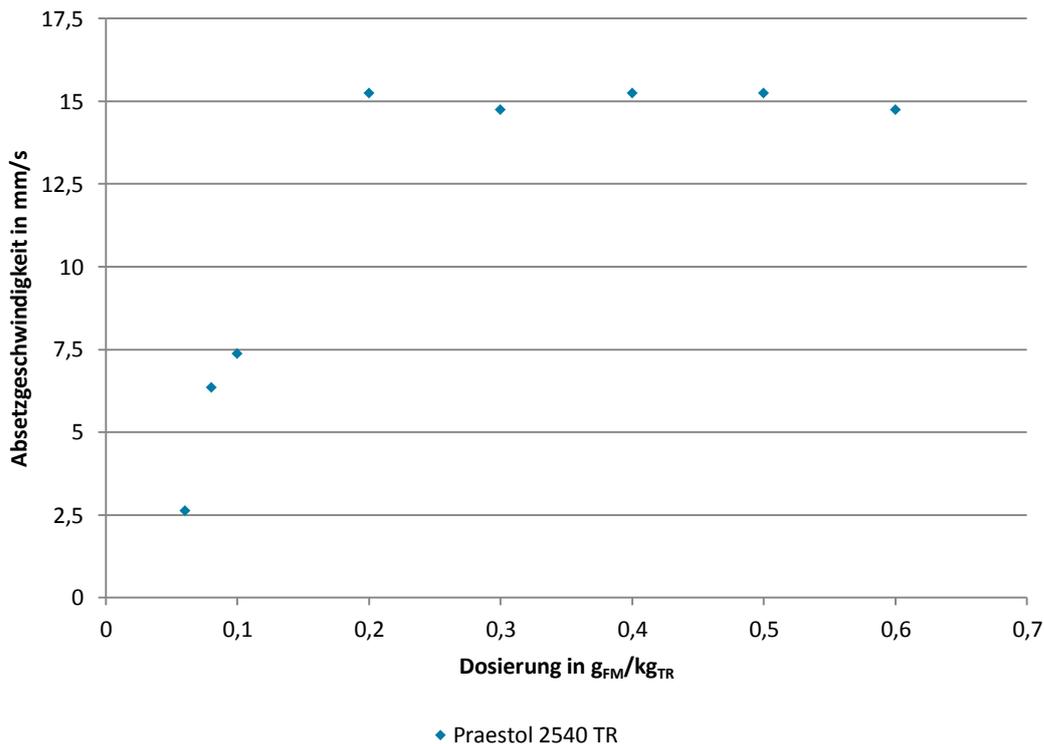


Abbildung 4-2: Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase während der Kontaktzeit (30 Umdrehungen pro Minute) bei verschiedenen Dosierungen von Praestol 2540 TR; Temperatur: 20 °C, pH 7

Aus Abbildung 4-3 geht hervor, dass bei einer Dosierung von 0,2 g_{FM}/kg_{TR} bereits sechs alternative FM die Trübung stärker reduzieren als Praestol 2540 TR. Auch bei den übrigen FM ist der Flockungserfolg im Vergleich zur Nullprobe grundsätzlich gut erkennbar.

Die über den gesamten untersuchten Dosierbereich minimal beobachtete Trübung des Überstands ist in Abbildung 4-4 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass alle alternativen FM bis auf Poly Separ SK 72 bessere Trübungsreduktionen ermöglichen als Praestol 2540 TR. Dafür sind allerdings teils höhere Dosierungen notwendig.

Hinsichtlich der Trübungsreduktion im Dosierbereich bis 0,6 g_{FM}/kg_{TR} liefert der Großteil der alternativen FM bessere Ergebnisse als Praestol 2540 TR. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die Trübung zum Versuchsende gemessen wurde und somit eine Sedimentation der Flocken bei vollständig strömungsberuhigten Verhältnissen erfolgte. Diese Bedingungen finden sich in der Großtechnik nicht wieder. Die Trübungsreduktion kann daher nur erster Hinweis des Flockungserfolgs bewertet werden. Ein weiteres Kriterium für eine erfolgreiche Fest-/Flüssigtrennung ist die Absetzgeschwindigkeit der Flocken.

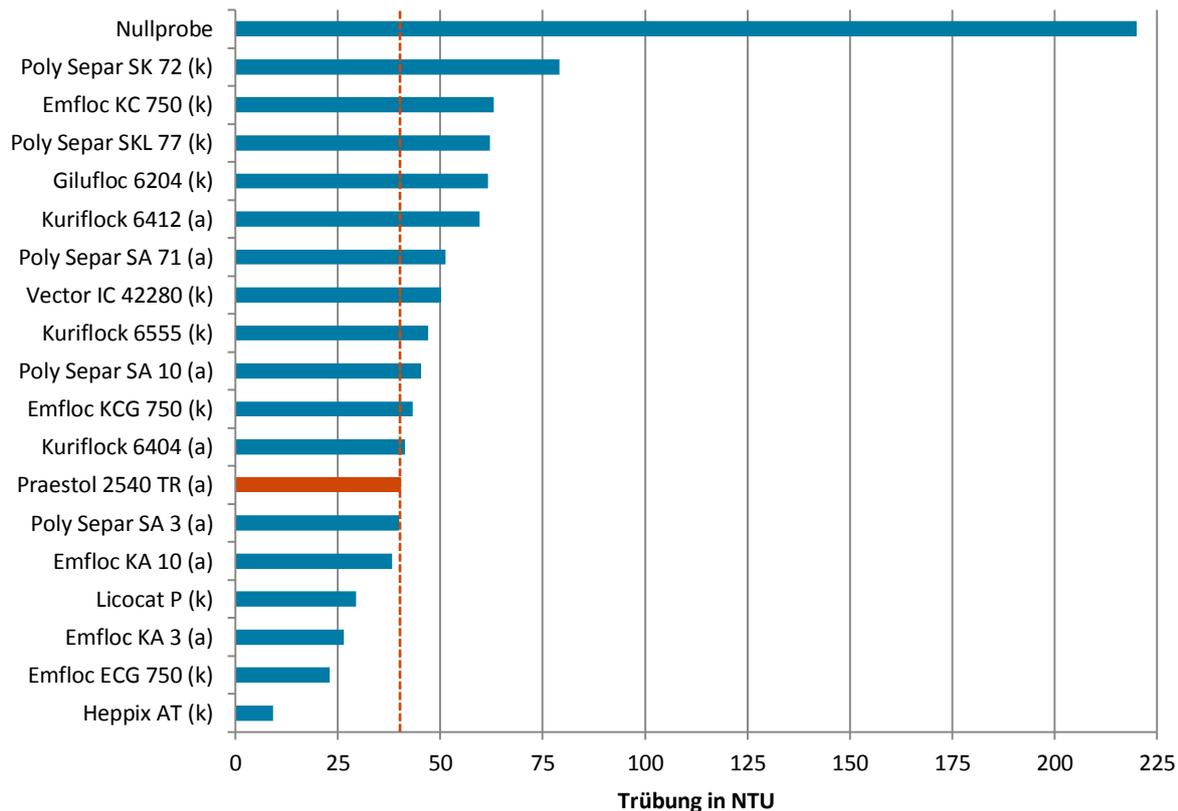


Abbildung 4-3: Minimale beobachtete Trübung des Überstands am Versuchsende bei Dosierungen bis zu 0,2 g_{FM}/kg_{TR}; Temperatur: 20 °C, pH 7; (a) anionisch, (k) kationisch

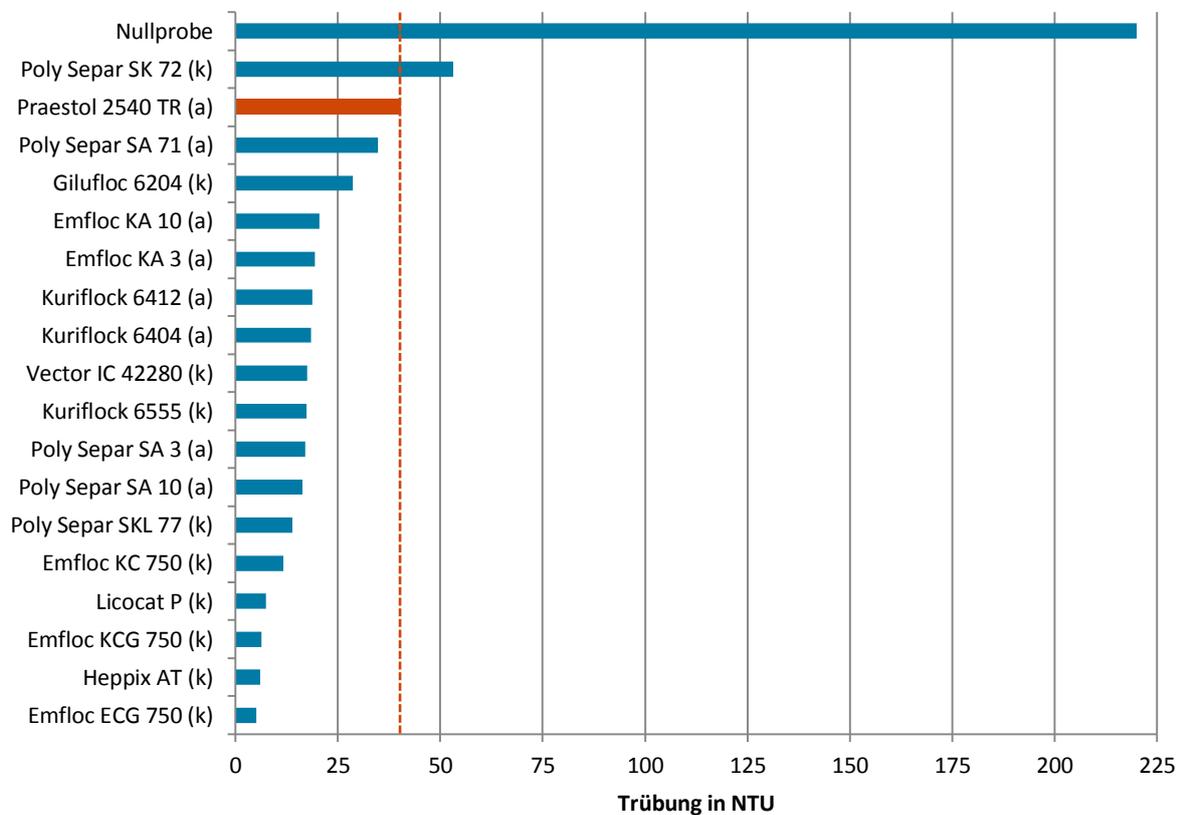


Abbildung 4-4: Minimale beobachtete Trübung des Überstands am Versuchsende bei Dosierungen bis zu 0,6 g_{FM}/kg_{TR}; Temperatur: 20 °C, pH 7; (a) anionisch, (k) kationisch

Die im Folgenden betrachteten Absetzgeschwindigkeiten wurden während der Kontaktzeit des Versuchs und demnach während des Rührvorgangs bei 30 Umdrehungen pro Minute ermittelt, weil in der Großtechnik keine komplett strömungsberuhigten Verhältnisse vorliegen und zudem für Praestol 2540 TR bereits bei sehr geringen Dosierungen ein rasches vollständiges Absetzen der Schlammphase in der Kontaktzeit beobachtet wurde.

In Abbildung 4-5 sind die unter Dosierungen von bis zu $0,6 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ maximal erreichten Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen während der Kontaktzeit dargestellt. Für einen Teil der FM konnten keine Werte ermittelt werden, da die Schlammphase die 300 ml-Marke während der Kontaktzeit nicht erreicht hat. Die Abbildung zeigt zunächst deutlich die signifikant höheren Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphase unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR und dem Polyacrylamid-Stärke-Mischprodukt Kuriflock 6412 (ca. 70 % PAM und ca. 30 % Pflanzenstärke). Diese beiden Produkte übertreffen die nächsthöhere beobachtete Absetzgeschwindigkeit unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 um das 9-fache. Aufgrund der Zielstellung des Projekts ein alternatives FM zu testen, welches nicht auf PAM basiert, wurde Kuriflock 6412 nur zusätzlich untersucht und kann zunächst nicht bei der Auswahl berücksichtigt werden. Insgesamt 7 weitere alternative FM erreichen Absetzgeschwindigkeiten von 0,78 bis 1,69 mm/s im untersuchten Dosierbereich. In dieser Gruppe befinden sich alle anionischen FM der Produktpalette. Das einzige kationisch geladene FM in dieser Gruppe ist das chitosanbasierte Produkt Heppix AT. Bei allen weiteren kationischen Produkten konnten kein Absetzen der Schlammphase bis zur 300 ml-Marke beobachtet werden.

Aus den Ergebnissen wurde folgendes abgeleitet:

- Der Einsatz von anionischen FM führt zu höheren Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphase im untersuchten KWW als der Einsatz von kationischen FM.
- Die Auswahl des alternativen FM für die großtechnischen Feldversuche sollte primär anhand der maximal erreichten Absetzgeschwindigkeit erfolgen. Dies begründet sich im großen Unterschied der Absetzgeschwindigkeiten von polyacrylamidhaltigen und alternativen FM.

Um eine Auswahl der FM für den zweiten Versuchsblock zu erleichtern, wurde die Datengrundlage hinsichtlich höherer Dosierungen bis zu $1,0 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ für die alternativen anionischen FM erweitert.

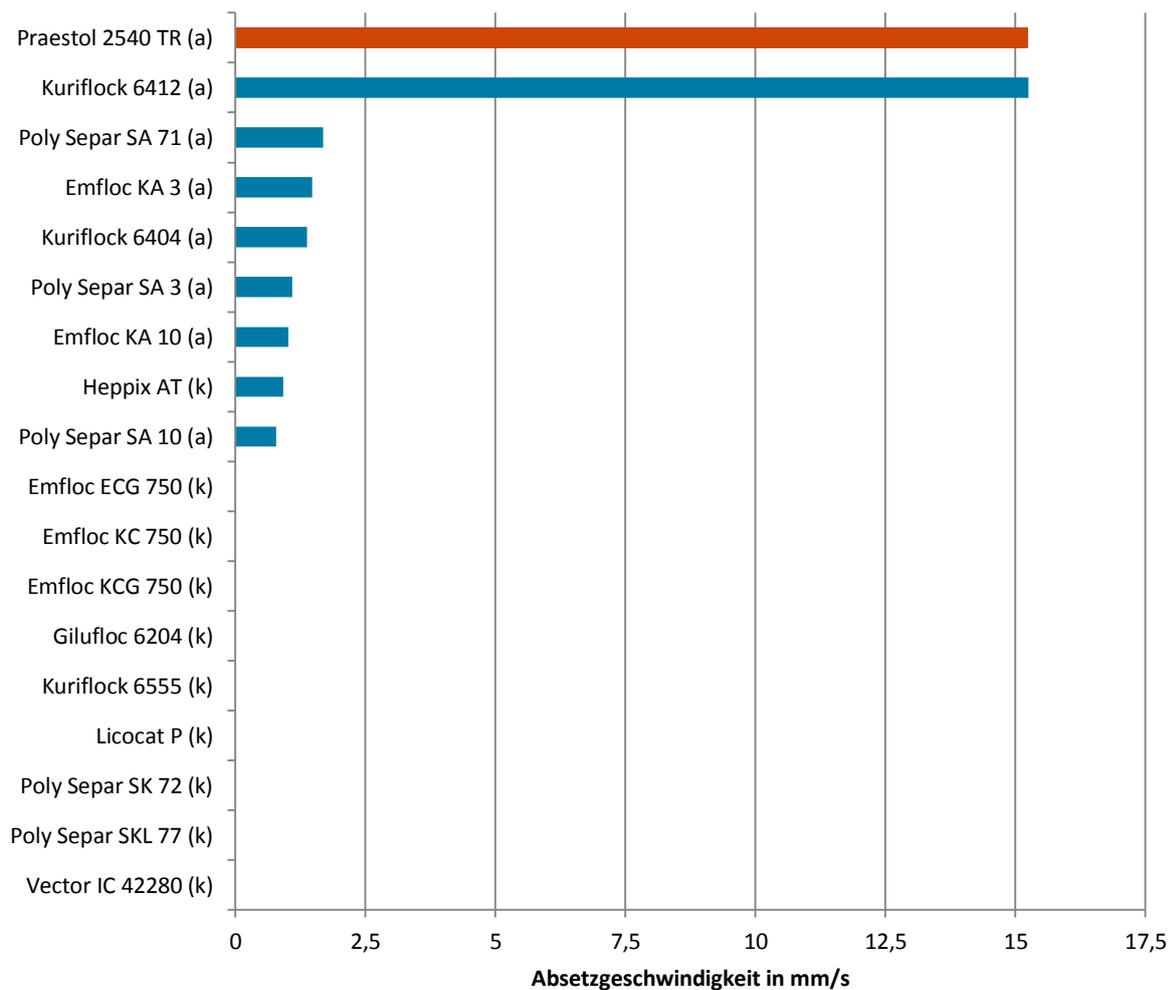


Abbildung 4-5: Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase während der Kontaktzeit (30 Umdrehungen pro Minute) bei einer Dosierung von maximal $0,6 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$; Temperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 7

Im erweiterten Dosierbereich wurden die höchsten Absetzgeschwindigkeiten jeweils bei der höchsten Dosierung von $1,0 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ erreicht. In Abbildung 4-6 sind die hierzu gemessenen Werte jeweils mit der Absetzgeschwindigkeit unter einer Dosierung von $0,6 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ zum Vergleich dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die höhere Dosierung stets zu einer Zunahme der Absetzgeschwindigkeit führt. Dies konnte auch für das kationische Produkt Emfloc ECG 750 beobachtet werden, welches jedoch im Vergleich zu den anionischen Produkten auch unter den höheren Dosierungen geringere Absetzgeschwindigkeiten erreicht. Insgesamt bleiben die Absetzgeschwindigkeiten der alternativen FM auch unter der höheren Dosierung deutlich unter der maximalen Absetzgeschwindigkeit von Praestol 2540 TR (ca. 15 mm/s) zurück. Zudem werden mit Dosierungen von bis zu $1,0 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ die hinsichtlich der Trübung optimalen Dosierungen der alternativen FM überschritten. In Abbildung 4-7 sind zum Vergleich die minimale gemessene Trübung und die Trübung unter einer Dosierung von $1,0 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ dargestellt. Es ist ersichtlich, dass mit steigender Dosierung die Trübung des Überstands am Versuchsende ansteigt. Bei den anionischen FM steigen die Trübungswerte auf über 70 NTU , sodass gegebenenfalls das KWW nur unzureichend geklärt wird. Die Trübungswerte der kationischen

FM nehmen hingegen auch unter der hohen Dosierung nur mäßig zu. Hierbei ist jedoch der Reinigungserfolg aufgrund der geringen Absetzgeschwindigkeit grundsätzlich fraglich.

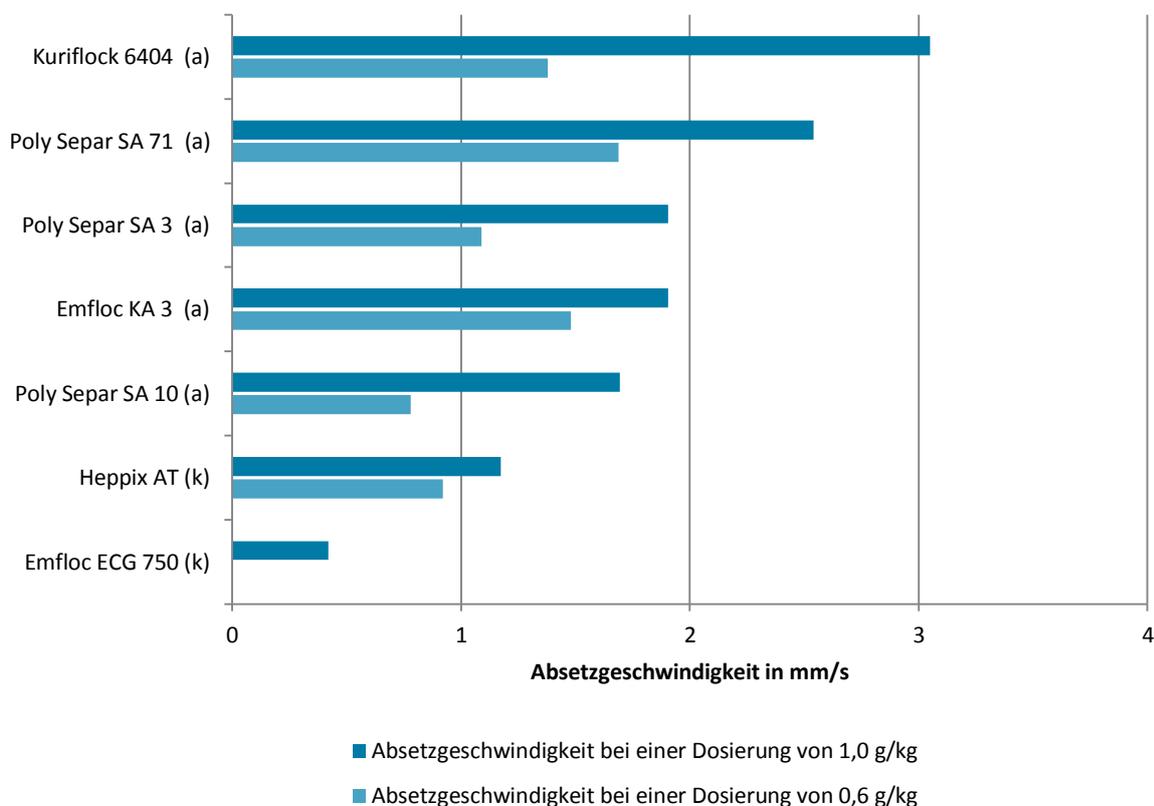


Abbildung 4-6: Vergleich der ermittelten Absetzgeschwindigkeiten während der Kontaktzeit bei Dosierungen von 0,6 $\text{g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ und 1,0 $\text{g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$; Temperatur: 20 °C, pH 7

Für den zweiten Versuchsblock „Hauptuntersuchungen“ sollte auf Grundlage dieser Daten eine Auswahl von drei alternativen FM erfolgen. Nach der ermittelten Absetzgeschwindigkeit als primäres Kriterium erscheinen die anionischen FM Kuriflock 6404, Poly Separ SA 71 sowie Poly Separ SA 3 und Emfloc KA 3 grundsätzlich geeignet¹⁹. Die anionischen FM haben zudem weitere vorteilhafte Eigenschaften:

- Bei den FM handelt es sich um granuliert Trockenware. Dies ermöglicht einen Einsatz in bestehenden Dosier- und Ansetzstationen, welche für Trockenprodukte wie Praestol 2540 TR ausgelegt sind. Bei den meisten, der hier betrachteten kationischen FM, handelt es sich hingegen um Flüssigprodukte, welche nicht in den vorhandenen Ansetz- und Dosierstationen eingesetzt werden können. Trockenprodukte sind zudem im Hinblick auf die Transportkosten als vorteilhaft zu bewerten.

¹⁹ Bei dem Produkt Poly Separ SA 3 handelt es sich, wie weitere Recherchen nahelegen, wahrscheinlich um Handelsware, welche dem Produkt Emfloc KA 3 entspricht. Daher wurde nur Emfloc KA 3 berücksichtigt.

- Wie in Kapitel 2.3.5 bereits erläutert, ist die Toxizität von anionischen Polymeren geringer als die von kationischen Polymeren.
- Geringer modifizierte Pflanzenstärken (entspricht einem geringeren Substitutionsgrad) sind zudem leichter biologisch abbaubar.

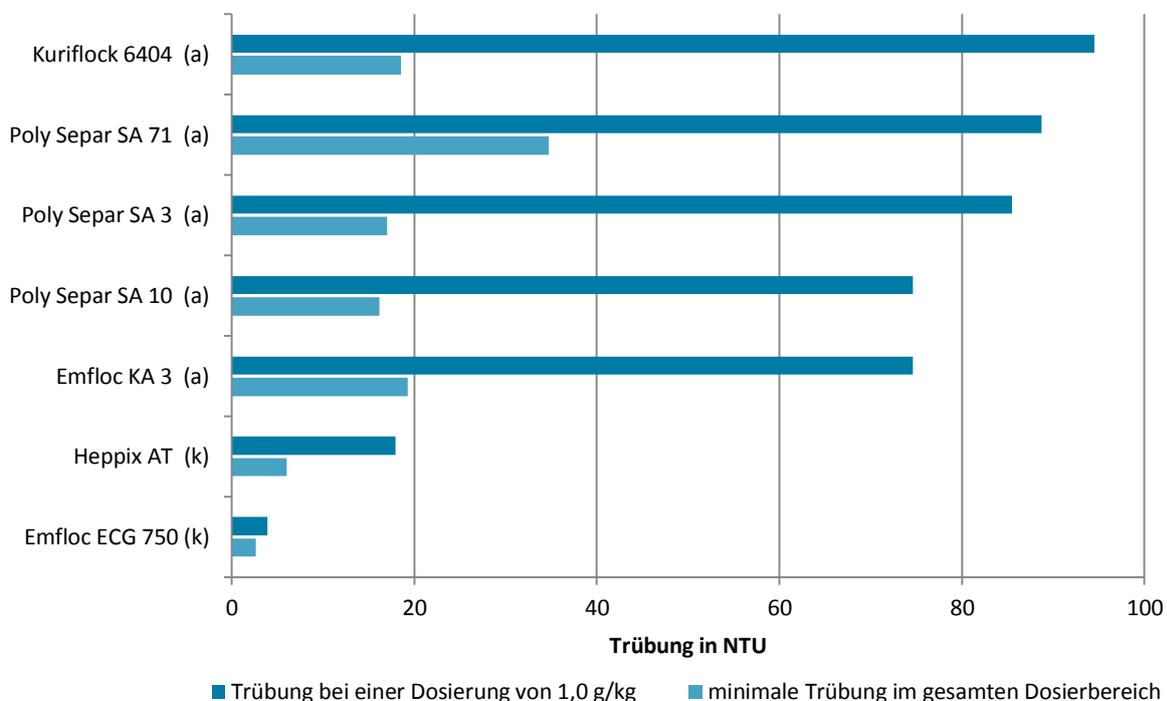


Abbildung 4-7: Trübung bei einer Dosierung von 1,0 g_{FM}/kg_{TR} im Vergleich zur minimalen Trübung im untersuchten Dosierbereich; Temperatur: 20 °C, pH 7

Aufgrund der genannten generellen Vorteile der anionischen FM und dem nach Abbildung 4-6 größten Potenzial hinsichtlich der Absetzgeschwindigkeit, wurden schlussendlich die Produkte Kuriflock 6404, Poly Separ SA 71 und Emfloc KA 3 zusätzlich zum Referenzflockungsmittel Praestol 2540 TR für die weitergehenden Untersuchungen ausgewählt.

4.1.2 Hauptuntersuchungen

Mit den Hauptuntersuchungen wurden weitere Erkenntnisse über die vorausgewählten FM Kuriflock 6404, Poly Separ SA 71 und Emfloc KA 3, sowie Praestol 2540 TR als Referenzflockungsmittel gewonnen. Durch die Erkenntnisse sollten zum einen weitere Grundlagen für die Auswahl des FM für die Feldversuche gewonnen und zum anderen die Eignung der FM unter verschiedenen Randbedingungen (pH-Milieu, Temperatur) untersucht werden. Des Weiteren wurden Analysen hinsichtlich des Verbleibs von FM im Überstand (TOC, TN_b, P_{gelöst}), der Flockenstruktur (Mikroskopie) und des Gesamttrockenrückstands sowie Glühverlusts des Überstands durchgeführt. Im Folgenden werden diese Ergebnisse vorgestellt und diskutiert, sowie die Auswahl des FM für die großtechnischen Feldversuche begründet.

4.1.2.1 Auswertung der Hauptversuche nach Versuchsserien

Zunächst soll ein Vergleich der Versuchsergebnisse anhand der einzelnen Versuchsserien vorgenommen werden. Eine Versuchsserie umfasst hierbei alle Versuche bei gleicher Temperatur und gleichem pH-Wert. Auf diese Weise soll die Flockungswirkung der vier FM vergleichend unter den jeweiligen Bedingungen betrachtet werden. Die Grundlage für die Auswertungen sind die Abbildungen Abbildung B-1 bis Abbildung B-18 (siehe Anhang).

Bei den Trübungen der Überstände zeigte sich auch in den Hauptversuchen der schon in den Vorversuchen beobachtete charakteristische Verlauf über der Dosierung. Dieser charakteristische Verlauf, der im vorherigen Kapitel anhand Abbildung 4-1 bereits für Praestol 2540 TR beschrieben wurde, findet sich demnach auch beim Einsatz von alternativen FM wieder. Es konnte jedoch wie auch in den Vorversuchen Unterschiede zwischen Praestol 2540 TR und den alternativen FM beobachtet werden (vgl. Abbildung 4-8).

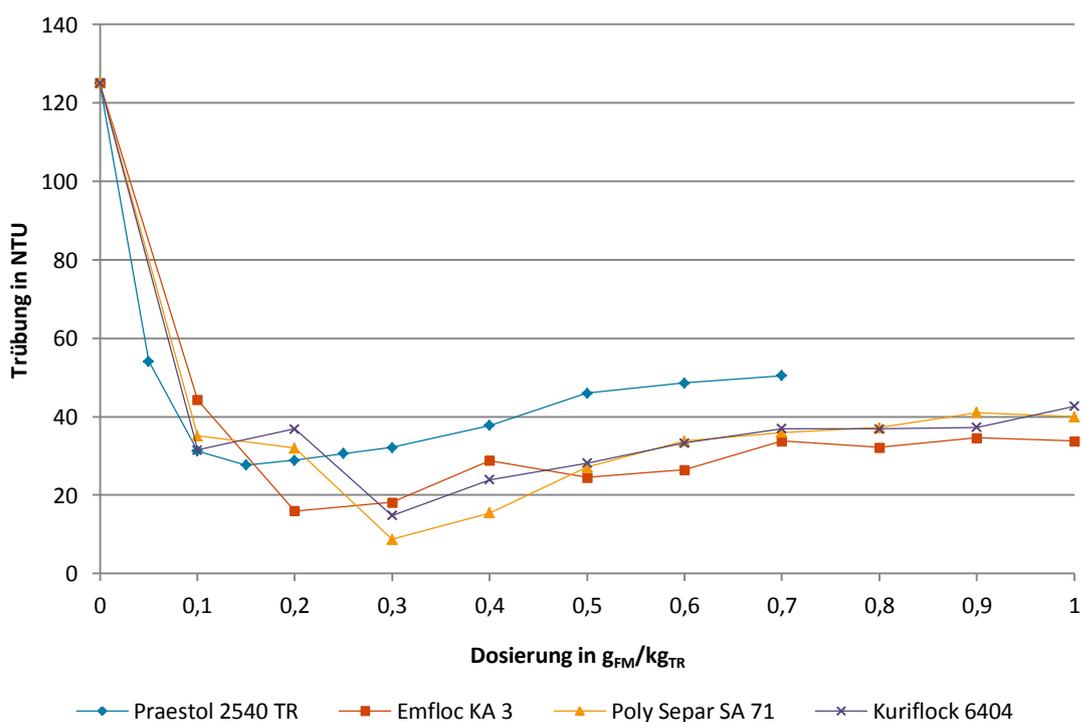


Abbildung 4-8: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 7; 20 °C

Abbildung 4-8 zeigt, dass bei den alternativen FM im Vergleich zu Praestol 2540 TR die Trübungsminima bei höheren Dosierungen erreicht werden. Diese höheren Dosierungen bis hin zur optimalen Dosierung, ab welcher die Trübung wieder zunimmt, führen jedoch zu einer geringeren minimalen Trübung als beim Einsatz von Praestol 2540 TR²⁰. Daraus folgt, dass bei einem gegebenen

²⁰ Diese Beobachtung gilt für alle Versuchsserien außer unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 bei einem pH-Wert von 7 und 25 °C Wassertemperatur (siehe Abbildung B-11)

Reinigungsziel, die alternativen FM einen größeren optimalen Dosierbereich bieten. Des Weiteren konnte die in den Voruntersuchungen gewonnene Erkenntnis, wonach alternative FM eine höhere Reduktion der Trübung – wenn auch unter teils höherer Dosierung – ermöglichen, bestätigt werden.

Der Vergleich hinsichtlich der Trübungsreduktion der drei alternativen FM untereinander zeigte vor allem, dass die FM ähnliche Eigenschaften haben²¹. Es konnten zwar teilweise geringfügig bessere Trübungsreduktionen eines FM in einer Versuchsserie beobachtet werden (siehe Kuriflock 6404 in Abbildung B-5), diese ließen aber in der Gesamtbetrachtung aller Versuchsserien keinen Trend erkennen. Demnach konnten in dieser Hinsicht keine signifikanten Unterschiede zwischen den alternativen FM ermittelt werden.

Auch im Hinblick auf die Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphase konnten die Ergebnisse der Voruntersuchungen bestätigt werden. In Abbildung 4-9 sind die gemessenen Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen über der Dosierung aufgetragen (Versuchsserie: 20 °C Wassertemperatur, pH 7). Aus der Abbildung gehen die deutlichen Unterschiede zwischen Praestol 2540 TR und den alternativen FM hervor. Während bereits sehr geringe Dosierungen (ab 0,05 g_{FM}/kg_{TR}) von Praestol 2540 TR zu einem vollständigen Absetzen der Schlammphase führen, ist dies bei den alternativen FM erst ab Dosierungen von 0,3 g_{FM}/kg_{TR} zu beobachten. Des Weiteren ist die insgesamt deutlich höhere maximale Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zu erkennen. Schwankungen im Verlauf der Absetzgeschwindigkeit sind auf die zunehmende Ungenauigkeit der Messmethode bei höheren Absetzgeschwindigkeiten zurückzuführen (minimale zeitliche Auflösung der Zeitrafferaufnahmen: 1 Sekunde).

Im Vergleich der Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zeigten die drei alternativen FM untereinander keine signifikanten Unterschiede.

²¹ Besonders deutlich in Abbildung B-3 zu erkennen.

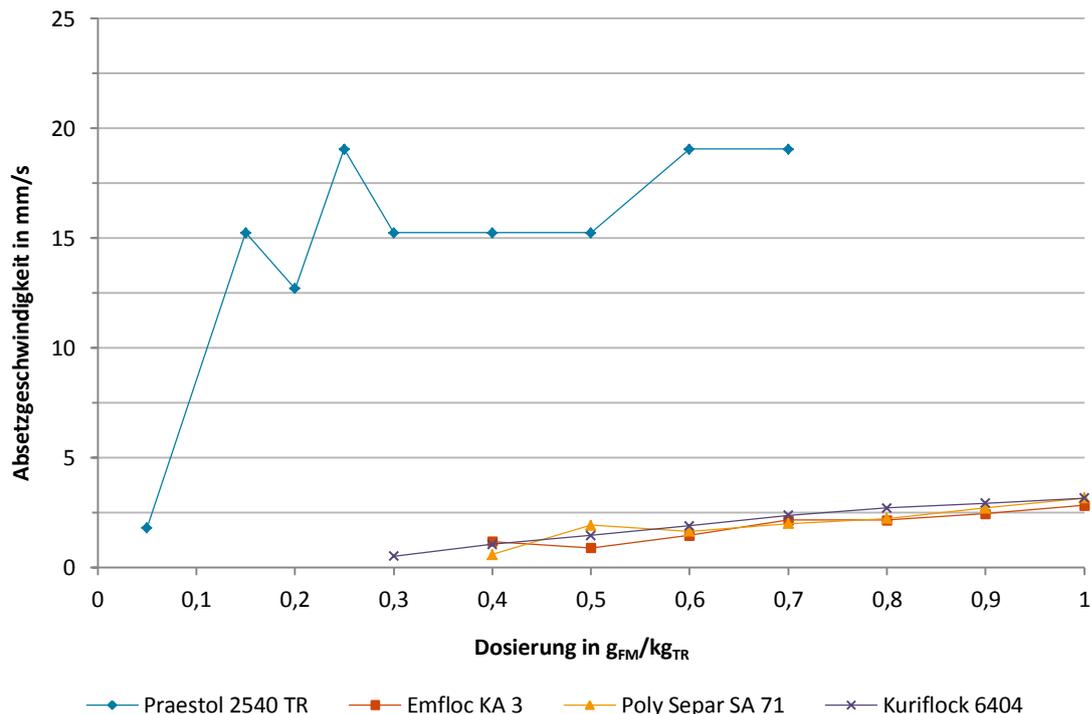


Abbildung 4-9: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 7; 20 °C

4.1.2.2 pH-Wert-Abhängigkeit der Flockung

Im Folgenden wird die Flockungswirkung der vier FM hinsichtlich der Abhängigkeit vom pH-Wert betrachtet. Die Grundlage dieser Auswertung sind die Abbildungen Abbildung B-19 bis Abbildung B-24, Abbildung B-33 bis Abbildung B-38, Abbildung B-48 bis Abbildung B-53 und Abbildung B-62 bis Abbildung B-67.

Im Hinblick auf die Trübung des Überstands konnte für die vier FM eine deutlich geringere Trübung bei einem pH-Wert von 5 beobachtet werden. Diese geringere Trübung ist jedoch auch ohne FM-Einsatz bei den Nullproben ersichtlich (siehe Zusatzuntersuchungen in Abbildung 4-10). Daher ist dieser Trend möglicherweise auf den Effekt des pH-Werts auf die Abstoßungskräfte der Partikel zurückzuführen und nicht auf eine verbesserte Wirkung der FM bei sinkenden pH-Werten.

Insgesamt zeigten die gemessenen Werte, dass die alternativen FM hinsichtlich der Trübungsreduktion über den untersuchten pH-Wertbereich von 5 bis 8,5 voraussichtlich funktionsfähig sind.

Im Hinblick auf die Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen konnte für Praestol 2540 TR keine Abhängigkeit vom pH-Wert beobachtet werden. Dies ist gegebenenfalls darauf zurückzuführen, dass der o.g. Effekt keinen signifikanten Einfluss auf die Flockung mit Praestol 2540 TR hat, welcher zudem aufgrund der Messungenauigkeit bei höheren Absetzgeschwindigkeiten nicht quantifizierbar ist. Für die alternativen FM ist hinsichtlich der Versuchsserien unter 20 °C und 25 °C eine Abnahme der

Absetzgeschwindigkeit bei einem pH-Wert von 8,5 erkennbar. Da diese Beobachtung für alle drei alternativen FM zutrifft, lässt diese auch keinen Rückschluss für die Auswahl des FM für die Feldversuche zu. Es ist jedoch festzuhalten, dass es gegebenenfalls mit steigenden pH-Wert zu einer Abnahme der Leistungsfähigkeit der alternativen FM kommt.

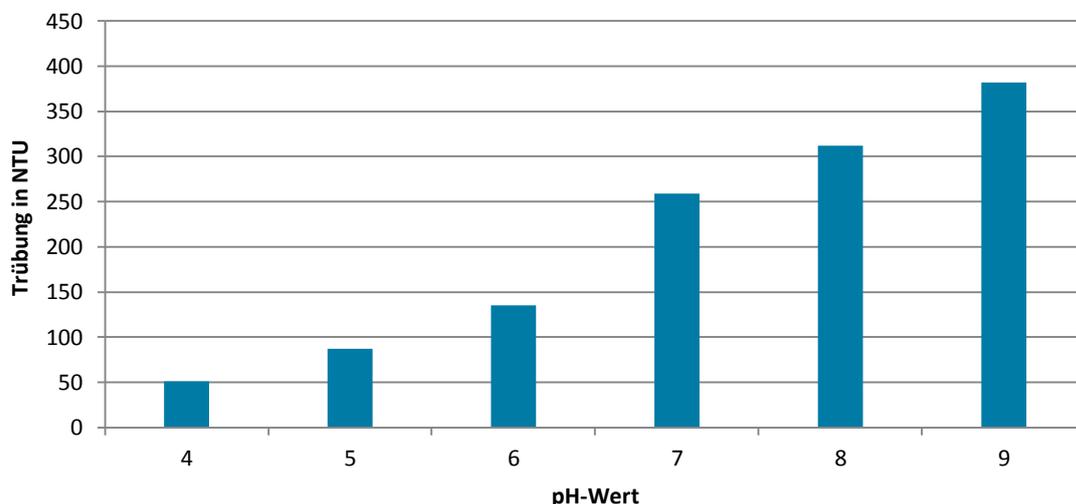


Abbildung 4-10: Trübungswerte der Überstände ohne Einsatz von Flockungsmitteln (Nullproben) bei unterschiedlichen voreingestellten pH-Werten; 20 °C Wassertemperatur, KWW der Kieswäsche Buir

Aus den Erkenntnissen hinsichtlich der Trübung und der Absetzgeschwindigkeit lässt sich insgesamt schließen, dass niedrigere pH-Werte vorteilhafter für die Flockungswirkung sind.

4.1.2.3 Temperatur-Abhängigkeit der Flockung

Im Folgenden wird die Flockungswirkung der vier FM hinsichtlich der Abhängigkeit von der Wassertemperatur betrachtet. Die Grundlage dieser Auswertung sind die Abbildungen Abbildung B-25 bis Abbildung B-30, Abbildung B-39 bis Abbildung B-44, Abbildung B-54 bis Abbildung B-59 und Abbildung B-68 bis Abbildung B-73.

Im Hinblick auf die Trübung des Überstands zum Versuchsende konnte für alle vier FM kein signifikanter Einfluss der Wassertemperatur beobachtet werden.

Im Hinblick auf die Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase konnte für alle FM eine Abnahme der Absetzgeschwindigkeit bei einer Wassertemperatur von 6 °C im Vergleich zu den höheren Temperaturen festgestellt werden. Lediglich unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 bei einem pH-Wert von 8,5 konnte die Beobachtung – auch aufgrund der niedrigeren Absetzgeschwindigkeiten unter 20 °C und 25 °C - nicht bestätigt werden (siehe Abbildung B-59). Der Vergleich der Absetzgeschwindigkeiten bei 20 °C und 25 °C zeigt bei 7 von 12 Versuchsserien (siehe Abbildungen Abbildung B-26, Abbildung B-40, Abbildung B-42, Abbildung B-44, Abbildung B-55, Abbildung B-69 und Abbildung B-71) ebenfalls diesen Trend, auch wenn dieser aufgrund der geringeren

Temperaturdifferenz weniger deutlich ausfällt. Als mögliche Erklärung für die erhöhte Absetzgeschwindigkeit bei höheren Wassertemperaturen lässt sich die mit steigender Temperatur steigende Polymerausdehnung heranziehen (Bratby, 2006). Eine höhere Polymerausdehnung ist für den in Kapitel 2.1 beschriebenen Flockungsmechanismus nach dem Brückenbildungsmodell von Vorteil. Wird dieser Flockungsmechanismus gegenüber dem Mosaikbildungsmodell begünstigt, werden größere Flocken gebildet, die wiederum zu einer erhöhten Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase führen.

Insgesamt lässt sich durch diese Beobachtung kein Rückschluss für die Auswahl des FM für die Feldversuche ziehen, da der Effekt für alle drei alternativen FM gleichermaßen auftritt. Es ist jedoch festzuhalten, dass es gegebenenfalls mit sinkender Wassertemperatur zu einer Abnahme der Leistungsfähigkeit der alternativen FM kommt. Dies trifft jedoch auch für Praestol 2540 TR zu.

4.1.2.4 Ergebnisse der TOC-, TNb- und $P_{\text{gelöst}}$ -Untersuchungen

Ein Verbleib von FM im Überstand ist in der Großtechnik zu vermeiden, weil ein Verbleib von FM im gereinigten Waschwasser auf eine ungewollte Überdosierung des FM hindeutet. Neben dem ökonomischen Aspekt ist eine Überdosierung aus ökologischer Sicht gegebenenfalls nachteilig, da ein Nährstoffeintrag (Stickstoffanteil in polyacrylamidbasierten FM) in Absetzteichen zu einer Eutrophierung führen kann. Des Weiteren kann FM-haltiges, wiederverwendetes Waschwasser zu einer unerwünschten vorzeitigen Flockung im Waschprozess oder einer Beladung der Produkte mit FM führen.

Um die TOC- und TNb-Konzentrationen im Überstand einordnen zu können wurden die FM in der Originalsubstanz hinsichtlich ihrer TOC- und TNb-Gehalte untersucht. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 4-1 dargestellt. Zusätzlich wurde der Phosphorgehalt der FM bestimmt, obgleich diese laut der Summenformeln kein Phosphor enthalten sollten. Der Rohstoff Stärke enthält jedoch geringe Mengen von Phosphor, sodass eventuelle Rückstände in den Stärken enthalten sein könnten (Tegge, 2007). Diese Untersuchung hatte demnach das Ziel, mögliche Nährstoffeinträge durch die Verbringung des Waschschlammes einschätzen zu können.

Tabelle 4-1: Massengehalte von TOC, TNb und $P_{\text{gelöst}}$ an den Flockungsmitteln

Flockungsmittel	TOC	TNb	$P_{\text{gelöst}}$
	w/w %	w/w %	w/w %
Praestol 2540TR	44,80	11,28	0,00
Emfloc KA 3	33,96	0,26	0,08
Poly Separ SA 71	32,08	0,00	0,06
Kuriflock 6404	28,12	0,00	0,04

Auf Grundlage der Massegehalte aus Tabelle 4-1 sollen nun die Ergebnisse der TOC-, TNb- und $P_{\text{gelöst}}$ -Bestimmungen der Überstände betrachtet werden.

In Abbildung 4-11 ist die TOC-Konzentration der Überstände unter dem Einsatz der vier untersuchten FM dargestellt. Es ist zunächst ersichtlich, dass für alle FM über alle Dosierungen eine höhere TOC-Konzentration im Vergleich zur Nullprobe gemessen wurde. Diese Zunahme lässt sich auf den Verbleib von FM und deren Zuschlagsstoffen im Überstand zurückführen. Des Weiteren ist ein Trend hinsichtlich eines steigenden TOC-Gehalts mit der Zunahme der Dosierung der FM erkennbar. Demnach verbleibt bei einer zunehmenden Überdosierung auch zunehmend mehr FM gelöst im Überstand, welches nicht mehr an die Schlammpartikel adsorbiert.

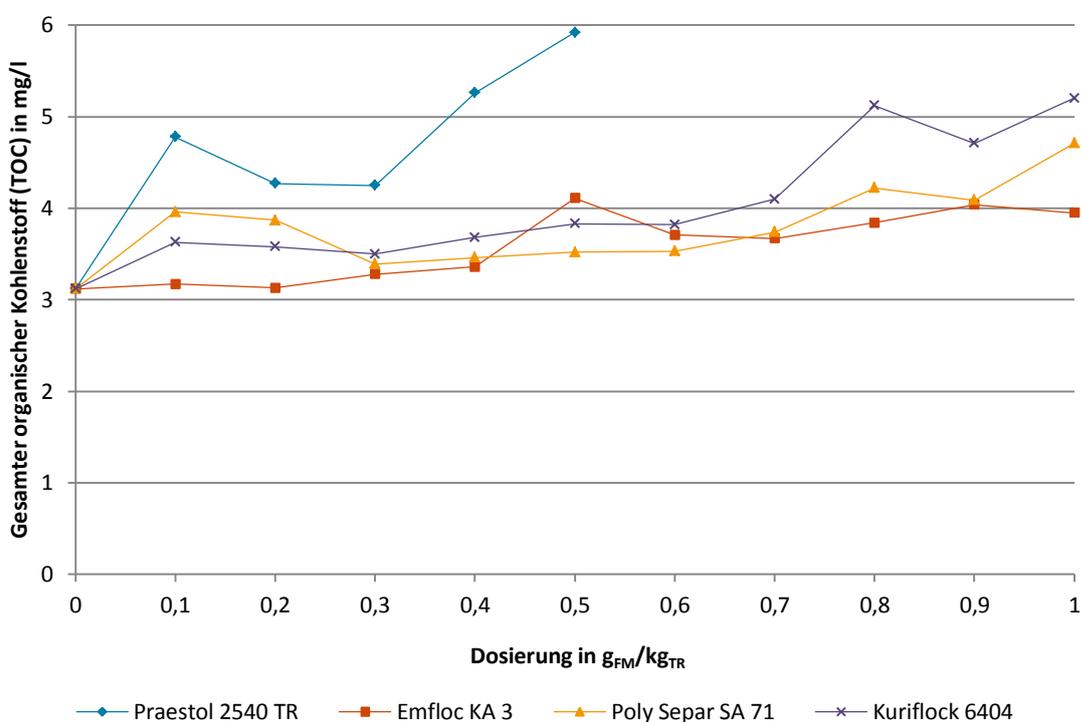


Abbildung 4-11: Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) im Überstand zum Versuchsende, Versuchsserien: 20 °C, pH 7

In Abbildung 4-12 ist die TNb-Konzentration der Überstände unter dem Einsatz der vier untersuchten FM dargestellt. Für Praestol 2540 TR ist ab einer Dosierung über 0,3 g_{FM}/kg_{TR} eine Zunahme der TNb-Konzentration zu beobachten. Diese Zunahme wurde auch hinsichtlich der TOC-Konzentration beobachtet und lässt sich auf den in Tabelle 4-1 aufgeführten Stickstoffmassengehalt von 11,28 w-% des FM zurückführen. Für die alternativen FM konnte keine signifikante Steigerung der TNb-Konzentration beobachtet werden. Dies ist auf die sehr geringen bzw. nicht nachweisbaren Stickstoffmassengehalte der alternativen FM zurückzuführen.

Demnach ist hinsichtlich der alternativen FM kein Eintrag von Stickstoff in den Wasserkreislauf zu besorgen. Der Stickstoffeintrag durch das herkömmliche FM Praestol 2540 TR ist vor dem Hintergrund

der schlechten biologischen Abbaubarkeit des FM und der damit einhergehenden schlechten Bioverfügbarkeit nicht zwangsläufig als Nährstoffeintrag in den Wasserkreislauf zu bewerten. Da alle Analysen der Überstände hinsichtlich des gelösten Phosphorgehalts unter der Nachweisgrenze lagen, ist zudem für alle vier FM mit keinem signifikanten Phosphoreintrag in den Wasserkreislauf zu rechnen.

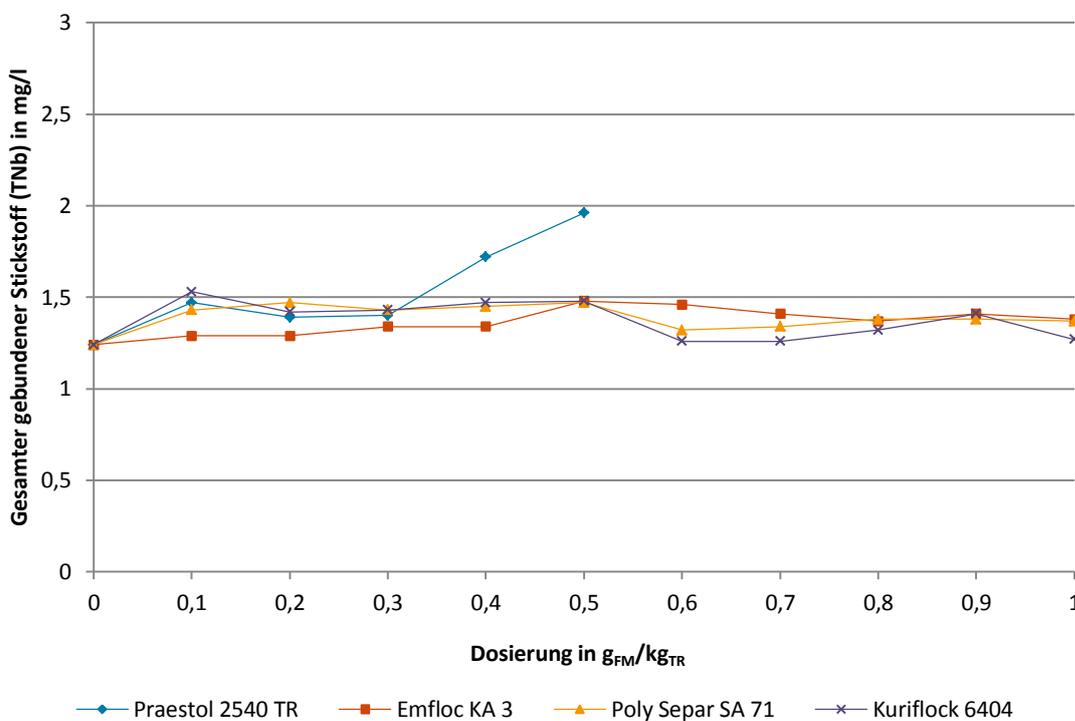


Abbildung 4-12: Gesamter gebundener Stickstoff (TNb) im Überstand zum Versuchsende, Versuchsserien: 20 °C, pH 7

4.1.2.5 Ergebnisse der Untersuchungen zu den Gesamttrockenrückständen und Glühverlusten der Überstände

Eine weitere Möglichkeit der Bewertung des Flockungserfolgs stellt die gravimetrische Bestimmung des Feststoffgehalts im Überstand mithilfe des Gesamttrockenrückstands dar. Diese Methode wird allerdings nur bei Suspensionen mit hohen Feststoffgehalten empfohlen (DVGW, 1998).

In dieser Arbeit wurde der Gesamttrockenrückstand des Überstands betrachtet, um die gemessenen Trübungswerte hinsichtlich der Reduktion der Feststoffmasse einschätzen zu können. Die Auswertung des Gesamttrockenrückstands ließen keine Korrelation mit den beobachteten Trübungsverläufen erkennen (vgl. Abbildung B-32, Abbildung B-46, Abbildung B-61 und Abbildung B-75). Da der Feststoffgehalt wahrscheinlich zu gering ist, wurden die Untersuchungen zum Gesamttrockenrückstand und zum Glühverlust nicht weiter verfolgt und an dieser Stelle nicht weiter ausgewertet.

4.1.2.6 Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen der sedimentierten Flocken

Hinsichtlich des FM Praestol 2540 TR konnte stets eine Aggregation der bereits sedimentierten Flocken beobachtet werden. Der hierbei gebildete Schlamm wies eine zusammenhängende, gallertartige Konsistenz auf. Demnach erscheint eine Bildung von Polymerbrücken auch zwischen den Flocken als wahrscheinlich. Diese Schlammbeschaffenheit konnte bei den alternativen FM nur bei den höchsten Dosierungen und in abgeschwächter Form beobachtet werden. Bei geringeren Dosierungen wiesen die Schlammproben der alternativen FM eher eine schluffähnliche Konsistenz auf, welche eher einer natürlichen Beschaffenheit entsprach.

In Abbildung 4-13 sind die Aufnahmen der mikroskopischen Untersuchung bei 10-facher Vergrößerung von Schlammproben einer Nullprobe, sowie von Versuchen mit Praestol 2540 TR und Emfloc KA 3 unter Dosierungen von $0,05 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ und $0,5 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ dargestellt. Zunächst ist deutlich die Flockungswirkung der FM bereits unter der geringsten untersuchten Dosierung von $0,05 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ im Vergleich zur Nullprobe ersichtlich. Besonders deutlich wird die zuvor beschriebene Schlammbeschaffenheit jedoch bei einer Dosierung von $0,5 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$. Bei dem Schlamm unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 lassen sich immer noch einzelne Flocken erkennen, wohingegen der Schlamm unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR deutlich die gallertartige, zusammenhängende Konsistenz aufweist.

Des Weiteren deutet der Vergleich zwischen den Aufnahmen zu den Dosierungen von Emfloc KA 3 von $0,05 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ und $0,5 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ eine Zunahme der Flockengröße an (siehe auch Abbildung B-77 und Abbildung B-78, mit 40-facher bzw. 80-facher Vergrößerung). Bei höheren Dosierungen lassen sich in der Schlammstruktur jedoch keine einzelnen Flocken mehr erkennen.

Durch die mikroskopische Untersuchung konnte insgesamt gezeigt werden, dass sich bei gleicher Dosierung beim Einsatz von Praestol 2540 TR größere Flocken bilden als beim Einsatz der alternativen FM. Dies bestätigt die Untersuchungen zu den Absetzgeschwindigkeiten in Kapitel 4.1.2.1.

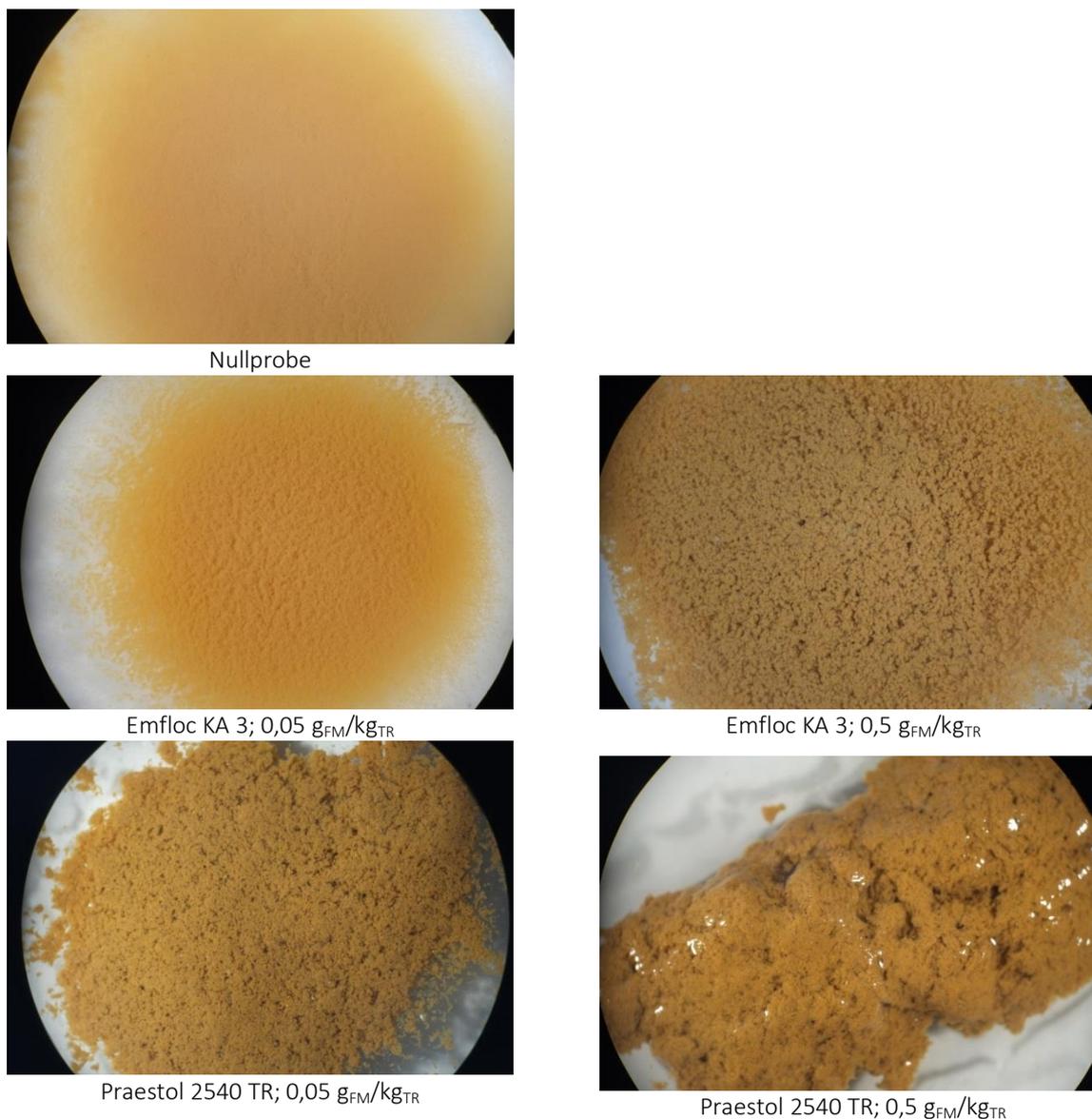


Abbildung 4-13: Mikroskopieaufnahmen von Schlammproben bei 10-facher Vergrößerung; (20 °C; pH 7)

4.1.2.7 Zusammenfassung der Hauptuntersuchungen und Auswahl des alternativen Flockungsmittels für die großtechnischen Feldversuche

Bei den alternativen FM werden im Vergleich zu Praestol 2540 TR die Trübungsminima bei höheren Dosierungen erreicht. Diese höheren Dosierungen führen jedoch zu einer geringeren minimalen Trübung als beim Einsatz von Praestol 2540 TR. Daraus folgt zum einen, dass mit den alternativen FM gegebenenfalls eine bessere Trübungsreduktion möglich ist. Zum anderen bieten die alternativen FM bei einem gegebenen Reinigungsziel einen größeren optimalen Dosierbereich.

Im Hinblick auf die Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphase wurden die Ergebnisse aus den Voruntersuchungen bestätigt, wonach die Absetzgeschwindigkeiten bei dem Einsatz von Praestol 2540 TR unter allen Dosierungen deutlich höher liegen.

Die Resttrübung ist vom pH-Wert abhängig. Bei einem pH-Wert von 5 konnten die besten Trübungsreduktionen beobachtet werden, die nicht direkt auf eine verbesserte Wirkung der FM zurückgeführt werden konnten. Bei den alternativen FM kann sich ein pH-Wert von 8,5 gegebenenfalls nachteilig auf die Absetzgeschwindigkeit auswirken.

Im Hinblick auf die Wassertemperatur konnte kein Einfluss auf die Resttrübung beobachtet werden. Die Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase nahm jedoch für alle FM bei einer Wassertemperatur von 6 °C im Vergleich zu den höheren Temperaturen ab.

Aus den TOC-/TNb-/P_{gelöst}-Untersuchungen ließ sich schließen, dass hinsichtlich der alternativen FM kein Eintrag von Nährstoffen in den Wasserkreislauf zu besorgen ist. Der Stickstoffeintrag durch das herkömmliche FM Praestol 2540 TR ist vor dem Hintergrund der schlechten biologischen Abbaubarkeit des FM nicht zwangsläufig als Nährstoffeintrag in den Wasserkreislauf zu bewerten.

Durch die mikroskopische Untersuchung konnte insgesamt gezeigt werden, dass sich bei gleicher Dosierung beim Einsatz von Praestol 2540 TR größere Flocken bilden als beim Einsatz der alternativen FM.

Durch die Hauptuntersuchungen im Labor konnten keine signifikanten Unterschiede in der Flockungswirkung der alternativen FM beobachtet werden. So wurden lediglich Erkenntnisse zum Flockungsverhalten gewonnen, die gleichermaßen für die drei alternativen FM beobachtet worden sind.

Zum FM Emfloc KA 3 lagen detailliertere Informationen vor, als zum FM Poly Separ SA 71 und Kuriflock 6404. Bei dem Produkt Poly Separ SA 71 handelt es sich zudem um Handelsware, sodass kein direkter Kontakt zum Hersteller bestand. Relevante Unterschiede in den vorliegenden Informationen sind die Angaben zum Ladungsgehalt bzw. DS. Hierbei wird der DS von Emfloc KA 3 zu 0,2 angegeben, der Ladungsgehalt von Poly Separ SA 71 als „mittel“ und der Ladungsgehalt von Kuriflock 6404 als „hoch“. Die letzteren beiden Angaben ermöglichen, mangels definierter Einordnung des DS als mittel oder hoch, keinen Vergleich. Ein DS von 0,2 (maximaler DS von 3) sollte jedoch eine eher geringe Modifikation des Stärkemoleküls darstellen, sodass von einer besseren biologischen Abbaubarkeit als bei höheren Modifikationen ausgegangen werden kann. Des Weiteren hat der Hersteller Emslandstärke GmbH eine konstruktive Zusammenarbeit und Möglichkeiten zur Anpassung des FM auf die Bedürfnisse der Kieswäsche angeboten.

Auf Basis der Erkenntnisse wurde Emfloc KA 3 als alternatives FM für Einsatz in großtechnischen Feldversuchen ausgewählt.

4.2 Großtechnische Feldversuche

Durch Feldversuche in insgesamt drei Kieswäschen mit jeweils verschiedenen Verfahrenstechniken zur Flockenabtrennung wurde die großtechnische Eignung des vorausgewählten FM Emfloc KA 3 untersucht.

4.2.1 Tagebau Gymnich

Der erste Feldversuch fand in der Kieswäsche Gymnich statt. Dies begründete sich darin, dass aus rechtlichen und technischen Gründen sich der Einsatz dort schnellstmöglich realisieren ließ. So lag bereits eine wasserrechtliche Erlaubnis zum Einsatz von FM vor, die für den kurzen Testbetrieb auch auf das alternative FM erweitert werden konnte. Des Weiteren ließ sich die Polymeransetzstation leicht für den Einsatz von Emfloc KA 3 umrüsten.

4.2.1.1 Durchführung

Der Versuch wurde am 20.03.2019 durchgeführt. Die Polymeransetzstation wurde mit dem FM Emfloc KA 3 über die gesamte Versuchsdauer manuell befüllt. Vor Versuchsbeginn wurde die Polymeransetzstation auf das neue FM kalibriert. Dies ist nötig, da die Ansetzkonzentration über die Frequenz der Dosierschnecke und somit volumetrisch berechnet wird und die FM unterschiedliche Schüttdichten aufweisen. Im Vorfeld des großtechnischen Versuchs wurde die Dosierschnecke ausgetauscht (Erhöhung des Durchmessers von 15 mm auf 30 mm), um die Förderleistung zu erhöhen und höhere Ansetzkonzentrationen zu ermöglichen.

Während des Versuchs konnte zum einen die Rohstoffaufgabemenge variiert werden, um bei einem konstant gehaltenen Waschwassereinsatz die Feststoffbeladung (abschlämbbare Bestandteile) im KWW zu variieren. Zum anderen konnte die Ansetzkonzentration der Flockungsmittellösung eingestellt werden. Hierbei wurde jedoch stets die maximal mögliche Ansetzkonzentration gewählt. Die im Folgenden angegebene Dosierung in Prozent bezieht sich stets auf die Förderleistung der Dosierpumpe mit der aktuell gewählten Ansetzkonzentration. Zur Beurteilung wurden - neben der optischen Betrachtung des Flockungserfolgs – auch regelmäßig Wasserproben am Überlauf des Triplexklärers gezogen und die Trübung bestimmt. Zusätzlich wurden die automatisch geregelten Dosierungswerte dokumentiert.

Im Folgenden soll die Vorgehensweise nach Versuchsbeginn im zeitlichen Ablauf vorgestellt werden:

- 08:30 Die Kieswäsche wurde bei voller Leistung (350 t/h Rohstoffaufgabe) in Betrieb genommen. Die Ansetzstation wurde manuell auf die maximale Ansetzkonzentration von 0,6 % (entspricht ca. 6 g/l) eingestellt.
- 08:53 Ein Durchbruch der Flocken im Überlauf des Triplexklärers war erkennbar (Abbildung A-8). Es wurde daher entschieden, die Rohstoffaufgabe auf 250 t/h zu senken um den Anteil an abschlämmbaren Stoffen im KWW zu reduzieren.
- 09:04 Die Ansetzkonzentration musste auf 0,45 % (entspricht ca. 4,5 g/l) gesenkt werden, da die Dosierpumpe mit der vorherigen Ansetzkonzentration mehr Flockungsmittellösung gefördert hat als durch die Polymeransetzstation angesetzt werden konnte.
- 09:15 Die Rohstoffaufgabemenge wurde auf 125 t/h reduziert, um eine automatische Hochregelung der Dosierung zu ermöglichen.
- 09:21 Die Regelungstechnik der Ansetzstation wurde manuell auf 33 % als Startwert eingestellt.
- 10:35 Die Dosierung wird durch das System kontinuierlich bis auf 80 % hochgeregelt.
- 11:04 Die Dosierung bleibt konstant bei 80 %, das System blieb stabil bei ebenfalls gleichbleibender und ausreichender Trübungsreduktion. Daher erfolgte eine Erhöhung der Rohstoffaufgabemenge auf 150 t/h.
- 11:21 Die Dosierung erreicht 100 %.
- 11:39 Bei einer konstanten Dosierung von 100 % und der Ansetzkonzentration von 0,45 g/l steigt die Trübung kontinuierlich an. Es kommt zu einem Austrag von Flocken und damit zu einer unzureichenden Reinigung des KWW.

Anschließend wurde der Versuch beendet.

4.2.1.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4-14 soll ein Überblick über die Daten zu den wichtigen Versuchsparametern der Rohstoffaufgabemenge, der Dosierung des FM und der gemessenen Trübung des Triplexklärerüberlaufs über der Zeit gegeben werden. Die Trübung und die Rohstoffaufgabemenge sind hierbei auf der primären Ordinatenachse dargestellt. Die Dosierung des FM, welche durch die Regelungstechnik bestimmt wird, ist auf der sekundären Ordinate dargestellt. Da die Ansetzkonzentration des FM während des Feldversuchs angepasst werden musste, ist zu den jeweiligen Werten der Dosierung die entsprechende Ansetzkonzentration zu beachten.

Zu Erkennen ist, dass mit den Eingangswerten bei einer Rohstoffaufgabemenge von 350 t/h keine ausreichende Reinigung (Trübung über 200 NTU) trotz voller Dosierleistung erreicht werden konnte.

Auch durch eine Reduktion der Rohstoffaufgabemenge auf 250 t/h konnte zunächst kein ausreichender Flockungserfolg beobachtet werden. Da zudem die Ansetzkonzentration des FM von ca. 6 g/l auf 4,5 g/l reduziert werden musste, wurde die Rohstoffaufgabe nochmals reduziert, um sich auf diese Weise der maximal möglichen Reinigungsleistung anzunähern.

Der Startwert für die Dosierung wurde manuell auf 33 % der möglichen Förderleistung der Dosierpumpe eingestellt. Die weitere Anpassung der Dosierung erfolgte dann im Automatikbetrieb. Im Zeitraum von ca. 10:15 Uhr bis 11:15 Uhr erreichte die Dosierung einen stabilen Zustand bei 77 % bis 80 %. Tabelle 4-2 lässt erkennen, dass während des stabilen Betriebs ca. 18,54 kg_{FM}/h eingesetzt wurden. Bezogen auf die Rohstoffaufgabemenge von 125 t_{Rohkies}/h ergibt sich ein Verbrauch von ca. 148,32 g_{FM}/t_{Rohkies}. Der Anteil an abschlämbbaren Bestandteilen (< 63 µm) im Rohstoff lag während des Feldversuchs bei 3,6 %.

Daraus folgt, dass der Verbrauch an alternativen FM im Versuchsbetrieb bei 4,12 g_{FM}/kg_{Abb} lag. Im Normalbetrieb liegt der FM-Verbrauch bei 0,27 g_{FM}/kg_{Abb} bzw. ca. 7,5 g_{FM}/t_{Rohkies}. Daher entsprach der spezifische FM-Verbrauch im Versuchsbetrieb in etwa dem 15-fachen des Verbrauchs im Normalbetrieb bei der Nutzung von Praestol 2540 TR.

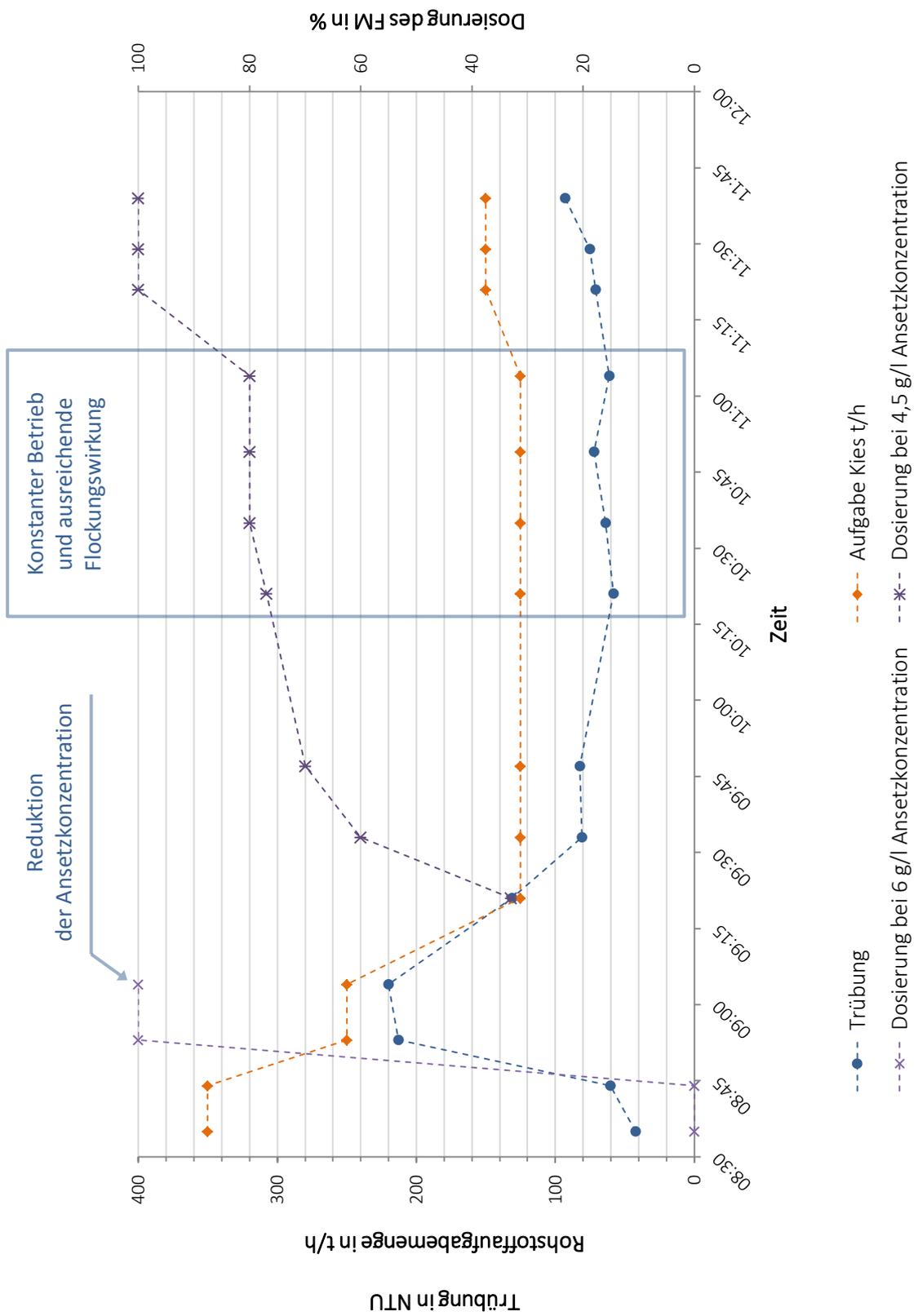


Abbildung 4-14: Zeitlicher Verlauf der Rohstoffaufgabemenge, Dosierung und Trübung während des ersten großtechnischen Feldversuchs in Gymnich

Tabelle 4-2: Daten des Feldversuchs Gymnich im Zeitraum von 10:15 Uhr bis 11:15 Uhr im Vergleich zu Daten aus dem Normalbetrieb

	Werte im Zeitraum von 10:15 Uhr bis 11:15 Uhr während des Feldversuchs	Vergleichswerte „Normalbetrieb“
Rohstoffaufgabemenge	125 t/h	350 t/h
Anteil abschlämmbarer Stoffe	3,6 %	3,1 % ²²
FM	Emfloc KA 3	Praestol 2540 TR
Ansetzkonzentration	4,5 g/l	2,3 g/l
Dosierung	77 - 80 %	-
Maximale Zugabe von FM-Lösung (entspricht 100 %)	5150 l/h	-
Durchschnittliche Trübung	64 NTU	-

Tabelle 4-3: Versuchsergebnisse des Feldversuchs Gymnich

	Werte im Zeitraum von 10:15 Uhr bis 11:15 Uhr während des Feldversuchs	Vergleichswerte „Normalbetrieb“
Dosierung bezogen auf die Aufgabemenge	148,3 g _{FM} /t _{Rohkies}	7,5 g _{FM} /t _{Rohkies} ²³
Dosierung bezogen auf die abschlämmbaren Stoffe	4,12 g _{FM} /kg _{Abb}	0,27 g _{FM} /kg _{Abb}

Eine anschließende Erhöhung der Rohstoffaufgabemenge auf 150 t/h hatte zur Folge, dass die Dosierung auf 100% hochgeregelt wurde und es zu einem Durchbruch der Trübe kam. Der Versuch musste daher beendet werden.

²² Durchschnitt der Werte von Januar 2018 bis März 2019

²³ Gemittelter Wert aus Daten von Januar 2018 bis März 2019

Demnach lassen sich zunächst folgende Ergebnisse festhalten:

- Das FM Emfloc KA 3 zeigte grundsätzlich eine Flockungswirkung auch unter Feldbedingungen.
- Ein stabiler Betrieb der Aufbereitungsstufe war nur unter deutlich verminderter Rohstoffaufgabemenge möglich.
- Die spezifische Dosierung des FM bezogen auf die Menge an abschlämmbaren Stoffen entsprach im Vergleich zum Normalbetrieb mit dem herkömmlichen FM Praestol 2540 TR dem 15-fachen.

Der Einsatz von Emfloc KA 3 erscheint vor diesem Hintergrund weder aus wasserwirtschaftlicher noch aus ökonomischer Sicht sinnvoll.

Des Weiteren ist anzumerken, dass derart hohe FM-Dosierungen auch aus technischer Sicht wenig sinnvoll erscheinen. So konnte durch die Laboruntersuchungen gezeigt werden, dass die optimale spezifische Dosierung von Emfloc KA 3 hinsichtlich der Trübungsreduktion im Bereich von $0,2 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ bis $0,6 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ liegt. Die im Feldversuch realisierte Dosierung von $4,12 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{Abb}}$ liegt somit deutlich über der optimalen Dosierung. Demnach lag im Feldversuch hinsichtlich der Trübungsreduktion eine Überdosierung vor. Die Absetzgeschwindigkeit kann zudem nicht stetig linear mit höheren Dosierungen zunehmen, da ab einer bestimmten Dosierung die Überladung der Partikeloberflächen mit FM zu einer Abnahme der Absetzgeschwindigkeit führt. Diese These konnte durch ergänzende Laboruntersuchungen gestützt werden. Die Ergebnisse von ergänzenden Laborversuchen deuten an, dass die Absetzgeschwindigkeit nicht linear mit der Dosierung zunimmt (vgl. Abbildung B-47). Demnach sind derart hohe Dosierungen, wie sie im Feldversuch eingesetzt wurden, wahrscheinlich auch im Hinblick auf die Absetzgeschwindigkeit nicht sinnvoll.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die im Tagebau Gymnich bestehende Verfahrenstechnik keinen Einsatz des FM Emfloc KA 3 im Normalbetrieb zulässt.

4.2.2 Tagebau Vernich

Auf der Kieswäsche Vernich (Fischer Vernich GmbH) wurden zwei Feldversuche durchgeführt. Für die Kieswäsche lag bereits eine wasserrechtliche Erlaubnis zum Einsatz von FM vor, die für den kurzen Testbetrieb durch die Bezirksregierung Arnsberg auch auf das alternative FM erweitert wurde. Des Weiteren ließ sich die Polymeransetzstation für den Einsatz von Emfloc KA 3 nutzen.

Für den ersten Feldversuch konnten keine optimalen Testbedingungen realisiert werden. Da beide Absetzbecken parallel beschickt wurden und die Verteilung zudem nicht bestimmt werden konnte, lagen in beiden Absetzbecken keine Bedingungen vor, die Rückschlüsse auf einen Normalbetrieb zulassen. Unter einem Flockungsmiteinsatz von $18,9 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{t}_{\text{Rohkies}}$ (entspricht dem 2,4-fachen der normalen spezifischen Dosiermenge von Praestol 2540 TR) wurde in dem alten Absetzbecken ein

Trübungsanstieg von 5,4 NTU auf 185 NTU über zwei Betriebstage beobachtet. Da die Beschickung des alten Absetzbeckens im Testbetrieb durch eine Teillableitung in das neue Absetzbecken niedriger lag als im Normalbetrieb, lässt sich daraus schließen, dass auch mit alleiniger Beschickung des alten Absetzbeckens kein Normalbetrieb möglich ist. Dies ist gegebenenfalls auf die in Kapitel 3.1.2.2 beschriebene für das alternative FM ungünstige Konfiguration der Rohrleitungen zurückzuführen.

Daher wurde ein weiterer Feldversuch auf der Kieswäsche Vernich vom 08.10.2019 bis zum 10.10.2019 durchgeführt, welcher im Folgenden ausführlicher behandelt werden soll. Für den Feldversuch wurden zunächst die Umbaupläne der Fischer Vernich GmbH fertig gestellt, sodass die beiden Absetzbecken in Reihe geschaltet wurden.

4.2.2.1 Durchführung

Der Feldversuch wurde wie folgt durchgeführt:

- Die Zweikammer-Polymeransetzstation wurde im Voraus entleert, gereinigt und mit dem FM Emfloc KA 3 befüllt. Die Dosierung des FM erfolgt volumetrisch über eine Dosierschnecke. Die Förderung der Dosierschnecke lag bei ca. 108 g/min (83 % Förderleistung). Die Dosierstation wurde in Betrieb genommen und eine ca. 0,177 %-ige FM-Lösung angesetzt.
- Die Kieswäsche wurde am 08.10.2019 um 06:30 Uhr unter der normalen Last von 190 t/h und mit der zuvor beschriebenen Konfiguration in Betrieb genommen. Abbildung A-12 zeigt, dass das alte Absetzbecken vor Versuchsbeginn (09:00 Uhr) bereits getrübt ist. Um 10:00 Uhr wurde die Flockungsmitteldosierung gestartet. Hierbei wurde das anfallende KWW mit $15,7 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{t}_{\text{Rohkies}}$ behandelt.
- Während des Feldversuchs wurde eine gemischte Rohstoffqualität aufgegeben.
- Die Trübung wurde jeweils zum Betriebsschluss bzw. Versuchsbeginn und -ende gemessen.
- Der Versuch endete am 10.10.2019 um 13:00 Uhr. Das alte Absetzbecken wies weiterhin eine leichte Trübung auf (vgl. Abbildung A-13).

4.2.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Im Vergleich zum ersten Feldversuch wurde die Konfiguration der Absetzbecken für den Einsatz des alternativen FM deutlich optimiert. Durch die kürzere Fließstrecke nach der Flockungsmittelzugabe und den Verzicht auf statische Mischer im Rohr, wird die Scherbelastung auf die Flocken stark reduziert. Zudem ermöglicht die Reihenschaltung der beiden Absetzbecken eine ausreichend lange Absetzzeit. Daher wurde für den Versuch zunächst eine geringere Dosierung des FM Emfloc KA 3 im Vergleich zum ersten Feldversuch gewählt. In Tabelle 4-4 wird eine Übersicht der Versuchsdaten des zweiten Feldversuchs im Vergleich zu Daten des Normalbetriebs mit der ursprünglichen Konfiguration gegeben. Die Dosierung von Emfloc KA 3 entsprach demnach mit $15,7 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{t}_{\text{Rohkies}}$ in etwa der

doppelten Dosierung des vorherigen Normalbetriebs mit Praestol 2540 TR und nur einem Absetzbecken. Da jedoch geplant ist, mit der neuen Konfiguration der Absetzbecken gegebenenfalls auf den Einsatz von FM zu verzichten, ist der Vergleich mit den vorherigen Betriebsbedingungen nicht direkt möglich. Des Weiteren liegen auch keine Erfahrungswerte zum Normalbetrieb mit der neuen Konfiguration vor.

Tabelle 4-4: Daten des zweiten Feldversuchs in Vernich vom 08.10.2019 bis zum 10.10.2019 im Vergleich zu Daten aus dem vorherigen Normalbetrieb

	Werte zum zweiten Feldversuch 08.10.2019 – 10.10.2019	Vergleichswerte „Normalbetrieb“ mit dem alten Absetzbecken
Rohstoffaufgabemenge	190 t/h	190 t/h
Flockungsmittel	Emfloc KA 3	Praestol 2540 TR
Dosierung bezogen auf die Aufgabemenge	15,7 g _{FM} /t _{Rohkies}	7,9 g _{FM} /t _{Rohkies}

Die Messwerte zur Trübung des geförderten Prozesswassers sind in Abbildung 4-15 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Trübung über die Versuchsdauer sehr gering bleibt.

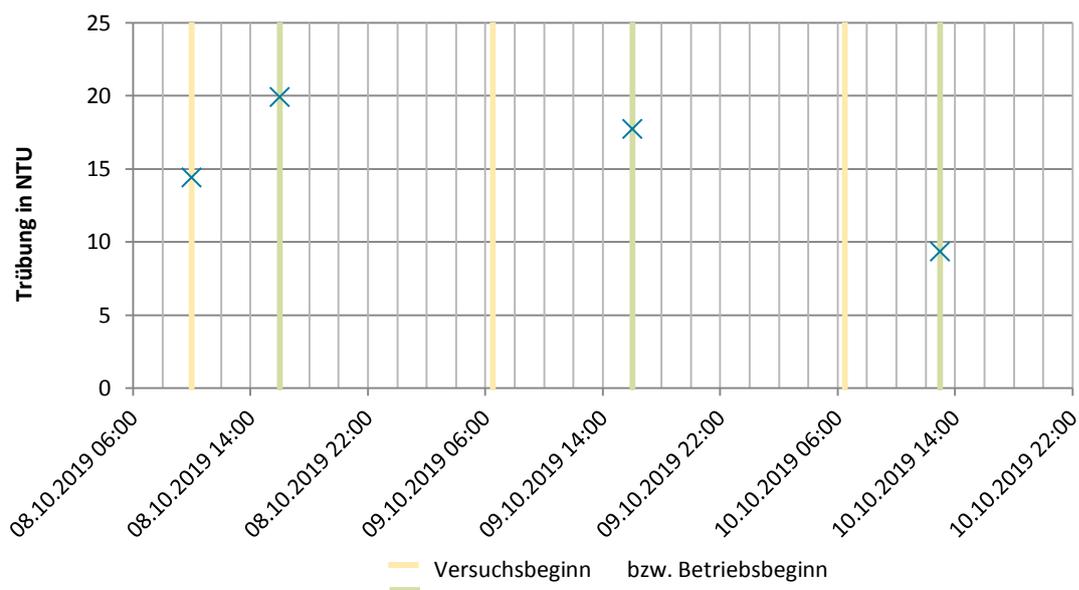


Abbildung 4-15: Zeitlicher Verlauf der Trübung des entnommenen Prozesswassers während des zweiten Feldversuchs auf der Kieswäsche Vernich

Demnach wäre unter dieser Konfiguration der Absetzbecken und einer Dosierung des FM Emfloc KA 3 von $15,7 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{t}_{\text{Rohkies}}$ vorrausichtlich ein stabiler Betrieb der Kieswäsche möglich. Da diese Konfiguration der Absetzbecken jedoch gegebenenfalls auch einen vollständigen Verzicht auf FM ermöglicht und zudem keine Referenzwerte zum Einsatz von Praestol 2540 TR vorlagen, ist mit diesem Ergebnis keine abschließende Bewertung der Effizienz von Emfloc KA 3 möglich.

4.2.3 Tagebau Blessem

Für den dritten Feldversuch mit dem FM Emfloc KA 3 wurde die Kieswäsche Blessem ausgewählt, da die dort vorhandene Verfahrenstechnik des Schrägklärers in Kombination mit alternativen FM als aussichtsreich eingeschätzt wurde. Zudem handelt es sich bei einem Schrägklärer um eine Standardverfahrenstechnik, sodass eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Kiestagebaue möglich ist. Da die Flockungsstufe der Kieswäsche zuvor noch nicht in Betrieb genommen wurde, musste zunächst eine wasserrechtliche Erlaubnis für einen Probetrieb eingeholt werden. Nachdem diese vom Rhein-Erft-Kreis erteilt wurde, wurde die Flockungsstufe unter Einsatz des FM Praestol 2540 TR über mehrere Wochen in Betrieb genommen, um Erfahrungswerte zu generieren. Nachdem dies erfolgte, konnte der Feldversuch am 03.09.2019 durchgeführt werden.

4.2.3.1 Durchführung

Tabelle 4-5 zeigt die durchschnittlichen Daten zum Flockungsmitelesatz von Praestol 2540 TR im Probetrieb und von Emfloc KA 3 im Versuchsbetrieb. Aus den Daten geht hervor, dass konstant etwa die 2,1-fache Menge an Emfloc KA 3 eingesetzt wurde im Vergleich zum durchschnittlichen Einsatz von Praestol 2540 TR.

Tabelle 4-5: Daten zur Dosierung der FM im Probe- und Versuchsbetrieb auf der Kieswäsche Blessem

	Daten während des Probetriebs mit Praestol 2540 TR	Daten während des Versuchsbetriebs mit Emfloc KA 3
FM-Lösung Ansatzkonzentration	4,39 g/l	6,46 g/l
Pumpleistung der Dosierpumpe	70 %	100 %

Als Vorgehensweise wurde die Rohstoffaufgabemenge zunächst von 200 t/h auf 100 t/h und damit die Feststoffbelastung des KWW reduziert, um sie im weiteren Verlauf des Feldversuchs wieder zu erhöhen. Durch diesen Vorgang sollte eine Annäherung an die maximal mögliche Aufgabemenge erfolgen.

Mit diesen Startbedingungen konnte, obwohl eine Flockungswirkung zu beobachten war, keine Klärung des KWW erzielt werden (siehe Abbildung A-14). Als nächste Maßnahme wurde die Rohstoffaufgabemenge auf 75 t/h reduziert, um das Flockungsmittel-Feststoff-Verhältnis und somit die Absetzgeschwindigkeit zu erhöhen. Der Effekt dieser Maßnahme konnte jedoch nur kurzzeitig (< 15 Minuten) beobachtet werden, da zwischenzeitlich die Flockungsmittelzugabe durch einen technischen Fehler unterbrochen wurden. Es ist daher nicht möglich eine Aussage aus diesem Betriebszustand zu ziehen. Die Anlage wurde nach diesem Fehler erneut in Betrieb genommen.

Für den weiteren Versuchsverlauf wurde jedoch die Strategie geändert. So sollte die Rohstoffaufgabemenge nicht weiter reduziert werden und zunächst bei 100 t/h verbleiben. Wie in Kapitel erläutert steigt die Absetzgeschwindigkeit mit höherem Flockungsmittel-Feststoff-Verhältnis nicht linear an. Stattdessen wurde daher die Reduktion des Waschwassereinsatzes von 450 bis 460 m³/h auf 350 bis 360 m³/h beschlossen. Durch den reduzierten Waschwassereinsatz sollte hierbei als maßgebliches Ziel nicht die Auswaschung von abschlämmbaren Bestandteilen reduziert werden, sondern die notwendige kritische Absetzgeschwindigkeit gesenkt werden. Bei einem Waschwasserstrom von 350 bis 360 m³/h reduziert sich zunächst die Betriebssicherheit, da sich leichter Ablagerungen bilden oder Düsen verstopfen können. Der Großteil der abschlämmbaren Stoffe wird jedoch weiterhin ausgewaschen. Daher kommt es zum einen zu einer höheren Feststoffkonzentration und zum anderen zu einer geringeren Fließgeschwindigkeit im System. Dadurch wird zum einen die Scherbelastung auf die Flocken reduziert und zum anderen insbesondere die Fließgeschwindigkeit in den Lamellen reduziert, wodurch wiederum die Aufenthaltsdauer der Flocken in den Lamellen erhöht wird. Aufgrund dessen ist die notwendige kritische Absetzgeschwindigkeit verringert. Mit diesen Parametern konnte eine gute Klärung des KWW erzielt werden.

Als nächster Schritt wurde die Rohstoffaufgabemenge auf 125 t/h erhöht. Dies hatte eine kontinuierliche Trübungszunahme bis hin zum Kippunkt, an dem Flocken aus dem Schrägklärer ausgetragen wurden (siehe Abbildung A-16), zur Folge. Daher erfolgte eine erneute Reduktion der Rohstoffaufgabemenge auf 100 t/h, um zu überprüfen ob sich ein erneuter Reinigungserfolg einstellt. Dies konnte nicht beobachtet werden. Das ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Lamellen zu stark mit Schlamm beladen waren und somit die Funktionsfähigkeit des Schrägklärers zunächst eingeschränkt war.

Daraufhin wurde ein Neustart der Flockungsstufe durchgeführt, indem der Schrägklärer vollständig entleert wurde. Durch diese Maßnahme sollten die Lamellen vom Schlamm befreit werden. Die Flockungsstufe wurde anschließend wieder mit 350 bis 360 m³/h Waschwasservolumenstrom und 100 t/h Rohstoffaufgabe in Betrieb genommen. Es konnte erneut eine gute Klärwirkung beobachtet werden.

Durch eine anschließende Erhöhung des Waschwasservolumenstroms auf ca. 440 m³/h wurde überprüft, ob die Klärwirkung in direktem Zusammenhang mit der Fließgeschwindigkeit steht. Dies konnte bestätigt werden, da die Trübung des Schrägklärerüberlaufs zunächst zunahm und nach kurzer Zeit Flocken ausgetragen wurden.

4.2.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Über die Bilanzierung der eingesetzten Flockungsmittelmengen während des Probebetriebs mit Praestol 2540 TR wurde ein Verbrauch von 6–8 Gramm pro Tonne Rohstoff bei gutem Aufgabematerial und ein Verbrauch von 11–13 Gramm pro Tonne Rohstoff bei schlechtem Aufgabematerial ermittelt. Im Schnitt wurden ca. 9,2 g_{FM}/t_{Rohkies} verbraucht. Dieser Wert soll als Referenz für die Bewertung des Feldversuchs dienen.

In Abbildung 4-16 sind die gemessenen Trübungswerte zu den Betriebsphasen über die Zeit aufgelistet. Verbundene Punkte entsprechen einer Klärphase. Die Klärphasen sind jeweils durch den diskontinuierlichen Schlammabzug im Schrägklärer unterbrochen. Die einzelnen Klärphasen sind in der Abbildung 4-16 zudem farblich nach den Betriebseinstellungen zusammengefasst.

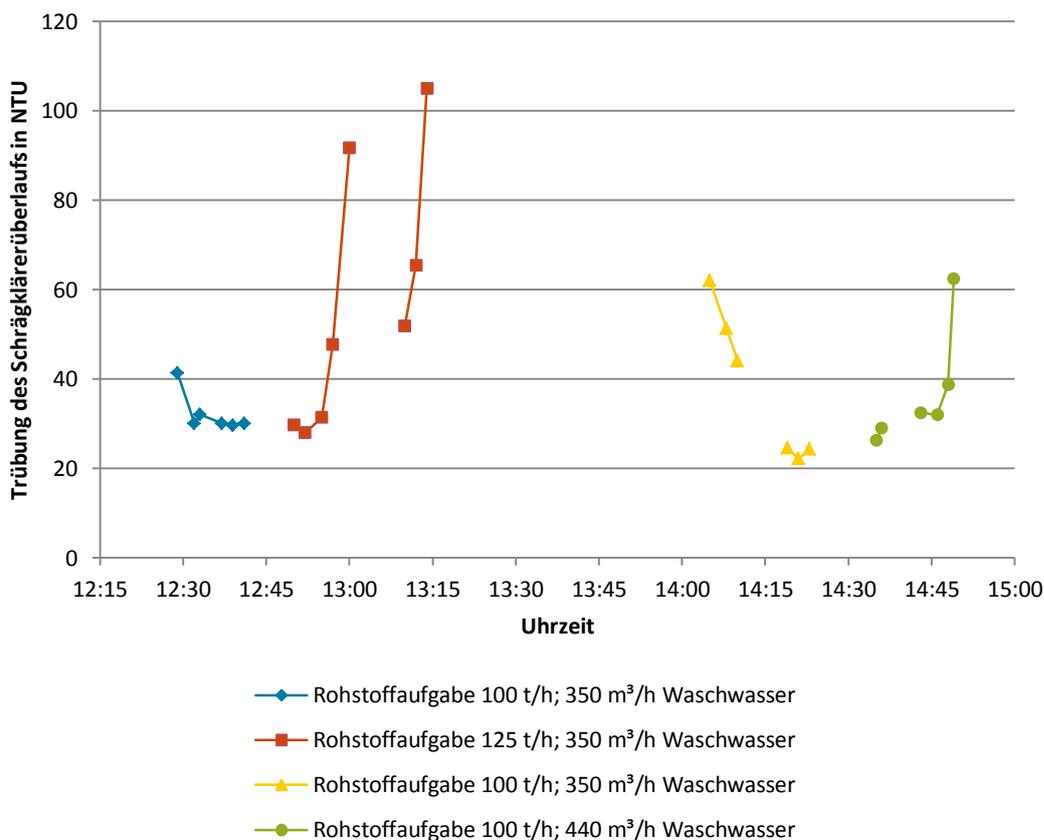


Abbildung 4-16: Trübungsverlauf des Schrägklärerüberlaufs während des Feldversuchs auf der Kieswäsche Blessem

Die Darstellung beginnt mit der ersten Klärphase, welche eine erfolgreiche Klärung des KWW anhand der Trübung von ca. 30 NTU bis 40 NTU erkennen lässt. Es ist sichtlich, dass mit der Konfiguration von

100 t/h Rohstoffaufgabe und 350 m³/h Waschwasser (blau) in der ersten Klärphase nach kurzer Zeit eine Trübung des Überlaufs von ca. 30 NTU erreicht werden konnte (siehe Abbildung A-15). Dies entspricht einer sehr guten Reinigung des KWW.

Im nächsten Schritt wurde die Rohstoffaufgabemenge auf 125 t/h erhöht. Anhand der steigenden Trübungswerte der zwei Klärphasen (rot) ist der unzureichende Reinigungserfolg ersichtlich (siehe auch Abbildung A-16).

Nach dem infolge des Trübungsdurchbruchs nötigen Neustart der Anlage im Zeitraum zwischen 13:15 und 14:00 wurde die Kieswäsche wieder mit der Konfiguration von 100 t/h Rohstoffaufgabe und 350 m³/h Waschwasser (gelbe Werte) in Betrieb genommen. Nach Beginn der Dosierung des FM konnte eine fortwährende Verbesserung der Klärung in der ersten Klärphase beobachtet werden. In der zweiten Klärphase wurde das Wasser durchgehend sehr gut gereinigt, wobei Trübungswerte unter 25 NTU beobachtet wurden. Eine anschließende Steigerung des Waschwasserstroms auf ca. 440 m³/h, welcher fast dem Normalzustand entsprach, führte zu einer erneuten Überlastung des Systems.

Durch die separate Erhöhung der Rohstoffaufgabemenge und des Waschwasserstroms jeweils ausgehend von einem stabilen Betriebszustand, konnte gezeigt werden, dass die Konfiguration von 100 t/h Rohstoffaufgabe und 350 m³/h Waschwasserstrom in etwa der maximalen Reinigungskapazität des vorhandenen Schrägklärers entspricht. Um einen stabilen Betrieb mit ausreichender Reinigungsleistung zu erreichen, musste die Rohstoffaufgabemenge um 50 % reduziert und gleichzeitig eine Flockungsmitteldosierung des alternativen FM Emfloc KA 3 von 38,8 g_{FM}/t_{Rohkies} eingesetzt werden. Demnach wurde eine 4,2-fache spezifische Dosierung im Vergleich zu Praestol 2540 TR eingesetzt. Daraus lässt sich schließen, dass die im Kieswerk Blessem bestehende Verfahrenstechnik ebenfalls keine Substitution von Emfloc KA 3 im Normalbetrieb zulässt.

4.3 Hydrogeochemische Bilanzbetrachtung

Die bei der Kieswäsche anfallenden Waschschlämme werden auf Kieswäschen in der Regel in Absetzteiche geleitet, welche in den Altbereichen der Tagebaue angelegt werden. Dort sedimentieren und verbleiben die Feststoffe und werden so oftmals in Bereiche eingebaut, welche zurzeit bedingt durch die Sumpfungsmaßnahmen der Braunkohletagebaue trockengefallen sind. Nach erfolgtem Grundwasserwiederanstieg werden die Schlämme jedoch anteilig im Grundwasser liegen. Auf Kieswäschen, welche das KWW unter dem Einsatz von FM aufbereiten, ist dieser Waschschlamm flockungsmittelhaltig. Daher werden entsprechende Mengen Organik in den Grundwasserleiter eingebracht, die potenziell mikrobiell umgesetzt werden können.

Da ein Einsatz von alternativen FM eine höhere Dosierung im Vergleich zu den herkömmlichen FM erfordert, sind mögliche Auswirkungen der organischen Bestandteile auf die Redoxverhältnisse im

Grundwasserleiter über eine hydrogeochemische Bilanzbetrachtung abzuschätzen. Dadurch soll beurteilt werden, ob mikrobiell katalysierte Redoxreaktionen zur Ausbildung anaerober Redoxmilieubedingungen im Grundwasser und der damit möglicherweise einhergehenden Freisetzung unerwünschter Stoffe führen können.

Hierzu wurden die Dosierung von Emfloc KA 3 betrachtet, die während des Feldversuchs in Blessem zu einer Klärung des KWW bei verringerter Rohstoffaufgabemenge führte (ca. $0,84 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{Abb}}$). Über das stöchiometrische Verhältnis von Kartoffelstärke und die Berücksichtigung der Substitution der funktionellen Gruppen wurde der Gehalt an organischem Kohlenstoff im FM und damit im abgesetzten Waschschlamm berechnet (Gehalt an organischem Kohlenstoff: ca. $1,5 \text{ g}_{\text{C}_{\text{org}}}/\text{kg}_{\text{Sediment}}$).

Die in einem Kilo Waschschlamm gebundene Menge an Emfloc KA 3 reicht aus, um ca. 4.000 mg gelösten Sauerstoff zu reduzieren (Wisotzky, et al., 2018). Bei vollständiger mikrobieller Umsetzung würde der Abbau des FM demnach zu strikt anaeroben Redoxmilieubedingungen im Grundwasser führen. Hierbei handelt es sich allerdings um eine Worst-Case-Betrachtung, weil der durch Luftsauerstoff an den Tagebauoberflächen oxidierte Anteil der FM nicht berücksichtigt wurde.

Dieser Zusammenhang ist andererseits ein Hinweis für die schlechte biologische Abbaubarkeit der herkömmlichen FM (wie Praestol 2540 TR), da strikt anaerobe Redoxverhältnisse in den Absetzbecken der im Rahmen des Forschungsprojektes besuchten Kieswäschen, zumindest nach organoleptischer Prüfung nicht festgestellt werden konnten.

4.4 Acrylamid-Untersuchungen

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der AMD-Untersuchungen vorgestellt und diskutiert werden.

4.4.1 Ergebnisse der Messkampagnen

Die gemessenen AMD-Konzentrationen der Klarwasserproben an den verschiedenen Probenahmestellen während der drei Messkampagnen sind in Tabelle 4-6 dargestellt. Die gemessenen AMD-Konzentrationen im Poren- und Haftwasser der Schlammproben unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors sind in Tabelle 4-7 dargestellt.

An allen Probenahmestellen konnten in den Kieswäschen AMD-Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze an mindestens einem Zeitpunkt gemessen werden. In nur drei von 18 Klarwasserproben konnte kein AMD bestimmt werden. Die gemessenen Konzentrationen der Klarwasserproben liegen im Bereich von $0,05 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$ bis $10,24 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$. Die Ergebnisse liegen damit in der Größenordnung der Konzentrationen die Touzé et al. (2015) auf einer Kieswäsche in Frankreich (siehe auch Kapitel 2.3.1) gemessen haben. Dort wurden positive AMD-Befunde, welche im gesamten

Wasserkreislauf der Kieswäsche über vier Messkampagnen beobachtet wurden, im Bereich von 0,08 µg/l bis 5,66 µg/l gemessen.

In insgesamt neun von zwölf Schlammproben konnte AMD nachgewiesen werden. Die AMD-Konzentrationen in den Wasserphasen der Schlammproben lagen hierbei im Bereich von 0,12 µg/l bis 3,18 µg/l und damit in der Größenordnung der AMD-Konzentrationen in den Klarwasserproben.

Tabelle 4-6: Acrylamidkonzentration im Prozesswasser der Kieswäschen Dorsfeld und Müggenhausen

Kieswäsche	Probenahmeort	Analyseergebnisse nach Datum in µg/l		
		16.04.2019	30.07.2019	28.08.2019
Dorsfeld	Klarwasser Absetzteich	0,31	0,14	0,18
Dorsfeld	Überlauf Triplexklärer	0,44	0,10	< 0,05
Dorsfeld	Vorratsteich	< 0,05	0,12	< 0,05
Müggenhausen	Klarwasser Absetzteich	0,38	0,17	0,10
Müggenhausen	Überlauf Triplexklärer	10,24	0,08	0,69
Müggenhausen	Eingesetztes Waschwasser	8,95	0,14	0,38

Tabelle 4-7: Acrylamidkonzentrationen in den Wasserphasen der Prozessschlämme der Kieswäschen Dorsfeld und Müggenhausen

Kieswäsche	Probenahmeort	Analyseergebnisse nach Datum in µg/l		
		16.04.2019	30.07.2019	28.08.2019
Dorsfeld	Ablauf Triplexklärer	0,15	0,27	0,17
Dorsfeld	Älterer Schlamm im Absetzteich	0,12	0,27	< 0,12
Müggenhausen	Einlauf Absetzteich	3,18	1,92	< 0,18
Müggenhausen	Älterer Schlamm im Absetzteich	0,12	0,40	< 0,64

4.4.2 Diskussion der Messergebnisse

Die gewonnenen Messwerte zeigen, dass AMD im Wasserkreislauf der beiden betrachteten Kieswäschen vorhanden ist.

In allen Klarwasserproben der Kieswäsche Müggenhausen konnte AMD bestimmt werden, wobei die gemessenen AMD-Konzentrationen größtenteils deutlich höher als die auf der Kieswäsche Dorsfeld waren. Hervorzuheben sind hierbei die hohen Messwerte vom 16.04.2019 mit bis zu $10,24 \mu\text{g}_{\text{AMD}}/\text{l}$.

Da Praestol 2540 TR für die Anwendung in der Trinkwasseraufbereitung zugelassen ist, muss der Grenzwert von $200 \text{ mg}_{\text{Acrylamid}}/\text{kg}_{\text{FM}}$ in der Originalsubstanz erfüllt sein. Auf der Kieswäsche Müggenhausen sollte demnach die maximale Zunahme der Acrylamidkonzentration bei einmaliger FM-Zugabe bei ca. $2 \mu\text{g}/\text{l}$ liegen (Durchschnittliche Dosierung von $25 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{t}_{\text{Rohkies}}$; angenommener Wasserverbrauch von $2,5 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{Rohkies}}$). Demnach ist die beobachtete AMD-Konzentration im Überlauf des Triplexklärers von $10,24 \mu\text{g}_{\text{AMD}}/\text{l}$ vermutlich auf eine Akkumulation von AMD im Wasserkreislauf zurückzuführen. Dies wird durch die gemessene Konzentration von $8,95 \mu\text{g}_{\text{AMD}}/\text{l}$ (16.04.2019) im eingesetzten Waschwasser bekräftigt.

Auf der Kieswäsche Dorsfeld hingegen ist aufgrund der geringen AMD-Konzentration im Vorratsteich nicht von einer Akkumulation von AMD auszugehen. Da der Flockungsmiteinsatz mit durchschnittlich $20 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{t}_{\text{Rohkies}}$ nur leicht geringer ist, lässt sich dies gegebenenfalls auf die unterschiedliche Form der Zwischenspeicherbecken auf den Kieswäschen zurückführen. Auf der Kieswäsche Müggenhausen ist der Zwischenspeicher ein einfacher Tank, wohingegen der Zwischenspeicher auf der Kieswäsche Dorsfeld ein Teich mit einer längeren Fließstrecke ist, welcher eine längere Aufenthaltszeit bietet und möglicherweise den biologischen Abbau begünstigt.

Durch die Beprobung des sekundären Wasserkreislaufs sollte der Verbleib von AMD geklärt werden. Durch die geringe Adsorptionsneigung von AMD ließe sich erwarten, dass die AMD-Konzentrationen im Klarwasser und in der Wasserphase des Schlamms in etwa in derselben Größenordnung liegen. Bei der Auswertung der Ergebnisse ließen sich jedoch deutliche Unterschiede beobachten. Zudem konnte keine Tendenz in den Werten erkannt werden. So wurde beispielsweise in Müggenhausen am 16.04.2019 eine AMD-Konzentration von $10,24 \mu\text{g}/\text{l}$ im Überlauf des Triplexklärers und beim Einlauf in den Absetzteich (entspricht dem Ablauf des Triplexklärers) eine niedrigere Konzentration von $3,18 \mu\text{g}/\text{l}$ gemessen. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen wurde am 30.07.2019 im Überlauf eine Konzentration von $0,08 \mu\text{g}/\text{l}$ und im Ablauf eine deutlich höhere Konzentration von $1,92 \mu\text{g}/\text{l}$ gemessen. Zwischen den Zeitpunkten der Probenahme kann sich gegebenenfalls die Dosierung ändern, dies sollte jedoch keine Unterschiede in dieser Größenordnung bewirken.

Die beobachteten AMD-Konzentrationen in den Waschschlammproben zeigen demnach einen Eintrag von AMD in den Absetzteich. Es konnte in allen Wasserproben, welche in hinreichenden Abstand zur Einleitstelle des Waschschlamms entnommen wurden, AMD nachgewiesen werden. Die Konzentrationen lagen hierbei im Bereich von $0,1 \mu\text{g}/\text{l}$ bis $0,38 \mu\text{g}/\text{l}$. Auch in vier von sechs älteren Schlammproben (genaue Lagerzeit unbekannt) konnte AMD im Konzentrationsbereich von $0,12 \mu\text{g}/\text{l}$

bis 0,40 µg/l nachgewiesen werden. Es ist demnach nicht von einem vollständigen biologischen Abbau von AMD bis zur Rückförderung in den Hauptwasserkreislauf oder bis zur Versickerung auszugehen. Die gemessenen Werte liegen jedoch unter dem in Kapitel 2.3.6 beispielhaft ermittelten GFS von 0,5 µg/l, sodass die AMD-Konzentration gegebenenfalls als geringfügig einzuordnen ist.

Weiterhin soll erwähnt werden, dass die Beprobungsrunden an zwei Dienstagen und einem Mittwoch, jeweils am Vormittag, erfolgten. Sollte es beim FM-Einsatz zu einer AMD-Akkumulation kommen, wären jedoch die höchsten Konzentrationen am Ende der Woche zum Betriebsschluss zu erwarten, da jeweils über Nacht und über das Wochenende ein biologischer Abbau von AMD stattfinden sollte. Des Weiteren wurden die zwei letzten Beprobungsrunden bei sehr warmer Witterung im Sommer durchgeführt. Die Wassertemperaturen lagen hierbei im Bereich von 20 °C bis 26 °C, sodass von einer deutlich höheren biologischen Aktivität als bei winterlichen Temperaturen ausgegangen werden muss.

Eine Beprobung des Grundwassers im Abstrom der Kieswäschen im obersten Grundwasserstockwerk konnte aufgrund der Sumpfungsmaßnahmen des Braunkohletagebaus nicht realisiert werden. Es konnte demnach nicht geklärt werden, ob die positiven Befunde von AMD im Klarwasser und Schlamm der Absetzteiche dazu führen, dass AMD ins Grundwasser eingetragen wird.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dem vorliegenden Forschungs- und Entwicklungsvorhaben wurde der Einsatz von polyacrylamidbasierten Flockungsmitteln (FM) zur Aufbereitung von Kieswaschwasser (KWW) aus wasserwirtschaftlicher Sicht untersucht und bewertet. Ein weiteres Ziel des Projektes war die Identifizierung und großtechnische Erprobung von alternativen FM, die biologisch abbaubar sind und aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. Darüber hinaus wurde untersucht, ob das Monomer Acrylamid (AMD) bei der Kieswäsche mit polyacrylamidbasierten FM (hier Praestol 2540 TR) freigesetzt wird.

5.1 Einsatz von polyacrylamidbasierten Flockungsmitteln

Zur wasserwirtschaftlichen Bewertung des Einsatzes von polyacrylamidbasierten FM wurde zunächst eine Literaturrecherche durchgeführt. Hierbei wurden die biologische Abbaubarkeit inklusive möglicher Abbauprodukte, die Mobilität, die Toxizität und die Bestimmungsmethoden von polyacrylamidbasierten FM sowie von AMD betrachtet.

Im Hinblick auf den Einsatz von Polyacrylamiden (PAM) in der Kieswäsche ergaben sich anhand der Literaturrecherche folgende Erkenntnisse:

- Eine Desorption von polyacrylamidbasierten FM von der Feststoffmatrix ist nicht zu erwarten, demnach kann PAM grundsätzlich als immobil eingestuft werden.
- Zahlreiche Studien zeigen einen biologischen Abbau von PAM unter bestimmten Randbedingungen. Ob diese Erkenntnisse auf die Redoxbedingungen und mikrobiellen Milieus von Kiestagebauen übertragbar sind, ist allerdings unklar. Die Abbaurate unter den Bedingungen in Kiestagebauen ist weitgehend unbekannt. Zu Klärung dieser Frage wären weitergehende Untersuchungen, beispielsweise mit ^{14}C -markierten PAM, erforderlich.
- Derzeit bestehen keine Analysemethoden zum quantitativen Nachweis von PAM in natürlicher Feststoffmatrix.
- Bezogen auf die Ökotoxizität von PAM zeigte die Sichtung der Literatur, dass die verschiedenen Eigenschaften von PAM-Polymeren und PAM-Copolymeren (Ladungsdichte, molare Masse, Verzweigungsgrad, Ladungscharakter, etc.) keine allgemeingültigen Aussagen zulassen. Um ökotoxische Wirkungen auf das aquatische Ökosystem zu minimieren, sollten Überdosierungen von PAM grundsätzlich vermieden werden.

Im Hinblick auf die Eigenschaften des Monomers AMD ergaben sich anhand der Literaturrecherche folgende Erkenntnisse:

- Die wassergefährdenden und humantoxikologischen Eigenschaften sowie die hohe Mobilität von AMD werden in diversen Studien belegt.
- Unter den Bedingungen der Kieswäschen kann nach einer anfänglichen Inkubationszeit ein deutlicher biologischer Abbau von AMD erfolgen.
- Dennoch wurden an verschiedenen Standorten signifikante AMD-Konzentrationen in den Wasserkreisläufen und dem Umfeld von Kieswäschen, welche polyacrylamidbasierte FM einsetzen, beobachtet.
- Als möglicher Richtwert für einen tolerierbaren AMD-Gehalt im Sickerwasser von Absetzteichen wurde auf Grundlage der Literatur ein Geringfügigkeitsschwellenwert von $0,5 \mu\text{g}_{\text{AMD}}/\text{l}$ hergeleitet.

Um eine mögliche Freisetzung von Acrylamid in Kiesbetrieben im Tätigkeitsgebiet des Erftverbandes zu untersuchen, wurden im Rahmen dieses Projektes an zwei Gewinnungsstandorten jeweils drei Beprobungen an geeigneten Probenahmestellen des betrieblichen Wasserkreislaufs durchgeführt. Dabei wurden die Erkenntnisse aus der Literaturstudie grundsätzlich bestätigt. So konnte AMD an insgesamt 24 von 30 Schlamm- und Wasserproben bestimmt werden. Die Konzentrationen lagen hierbei zwischen $0,08 \mu\text{g}/\text{l}$ bis $10,24 \mu\text{g}/\text{l}$. Dieses Konzentrationsniveau deutet darauf hin, dass eine Anreicherung von AMD im primären Wasserkreislauf der Kieswäschen erfolgt. Zudem führen die technisch bedingten Monomergehalte der eingesetzten FM offenbar zu einer mehr oder weniger kontinuierlichen Freisetzung von AMD in den Wasserkreislauf der untersuchten Kieswäschen.

Grundsätzlich zeigen die durchgeführten Untersuchungen, dass eine automatische Regelungstechnik für den Einsatz von polyacrylamidbasierten FM aus wasserwirtschaftlicher Sicht zu empfehlen ist, um Überdosierungen zu vermeiden und nachteilige Auswirkungen auf das Boden- und Grundwasser zu minimieren.

5.2 Untersuchungen von alternativen, biologisch abbaubaren Flockungsmitteln im Labormaßstab

Um eine mögliche Substitution von herkömmlichen, polyacrylamidbasierten FM durch alternative FM bewerten zu können, wurden zunächst eine Literaturrecherche sowie eine Recherche der derzeit marktverfügbaren alternativen FM durchgeführt. Darauf aufbauend wurden Laboruntersuchungen und großtechnische Feldversuche durchgeführt.

Mit der Marktrecherche konnten insgesamt 17 potenziell geeignete, alternative FM identifiziert werden, die aktuell marktverfügbar sind. Diese Mittel wurden in das Untersuchungsprogramm aufgenommen.

Für die marktverfügbaren alternativen FM wurde ein zweistufiges Versuchsprogramm durchgeführt. Dabei wurden die alternativen FM mit Hilfe von Jarrests hinsichtlich ihrer Flockungseigenschaften unter Nutzung von realem KWW, das in verschiedenen Kiesbetrieben gewonnen wurde, untersucht. Die ermittelten Flockungseigenschaften der alternativen FM wurden anschließend der Wirkung des herkömmlichen Referenz-FM Praestol 2540 TR vergleichend gegenübergestellt.

In dem ersten Teil des Versuchsprogramms wurden grundlegende Erkenntnisse zu den derzeit marktverfügbaren FM gesammelt, um eine Auswahl von besonders wirksamen FM für umfangreichere Detailuntersuchungen treffen zu können. Als Bewertungskriterien wurden hierbei primär die Trübungsreduktion des Flockungsprozesses sowie die Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase untersucht. Auf Basis der Ergebnisse sowie weiterer ökologischer und technischer Kriterien wurden schließlich drei anionisch modifizierte, granuliert Kartoffelstärken (Kuriflock 6404, Poly Separ Sa 71, Emfloc KA 3) für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

In dem zweiten Teil des Versuchsprogramms wurden die vorgenannten drei FM unter verschiedenen Randbedingungen im Labormaßstab detailliert untersucht. Bei den Laborversuchen wurden die spezifischen Dosierungen, der pH-Wert sowie die Temperatur des genutzten KWW variiert, um die Bedingungen der Kieswäschen möglichst realitätsnah nachzubilden. Als primäre Bewertungsgrundlage wurden erneut die Trübungsreduktion des Flockungsprozesses und die Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase erfasst. Im Einzelnen lieferten die Laborversuche folgende Erkenntnisse:

- Alle untersuchten alternativen FM zeigten eine Flockungswirkung in Kombination mit KWW.
- Bezogen auf die Trübungsreduktion zeigten die alternativen FM überwiegend eine bessere Wirkung als das Referenzmittel Praestol 2540 TR. Die besten Ergebnisse wurden hierbei mit kationischen FM erzielt.
- Bezogen auf die Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase zeigten die alternativen FM im Vergleich zu Praestol 2540 TR jedoch eine deutlich schlechtere Klärwirkung. So bildeten sich unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR deutlich größere Flocken als bei den alternativen FM, was die Absetzgeschwindigkeiten bei Nutzung von Praestol 2540 TR deutlich erhöhte. Aus der Reihe der alternativen FM wurden die höchsten Absetzgeschwindigkeiten für anionisch modifizierte Kartoffelstärken nachgewiesen.
- Für die Anwendung der FM im Realmaßstab erscheint der Absetzgeschwindigkeit im Vergleich zur Trübungsreduktion die weitaus größere Bedeutung zuzukommen.
- Eine Zunahme des pH-Werts reduzierte im untersuchten Bereich die Effektivität der FM hinsichtlich der Trübungsreduktion. Bei den alternativen FM wurde zudem eine Abnahme der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase mit steigendem pH-Wert beobachtet.

- Die Absetzgeschwindigkeit der Flocken sinkt mit Abnahme der Temperatur. In den Wintermonaten ist daher eine geringere Effektivität der FM zu erwarten.

Nach Abschluss der Laborversuche wurde das alternative FM Emfloc KA 3 der Firma Emslandstärke GmbH für den Einsatz in den großtechnischen Feldversuchen ausgewählt.

5.3 Einsatz von Emfloc KA 3 der Firma Emslandstärke GmbH im technischen Maßstab

Die Feldversuche wurden auf drei Kieswäschen mit unterschiedlichen Aufbereitungstechniken durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten in den Kies- und Sandtagebauen Gymnich und Blessem der Rheinische Baustoffwerke GmbH sowie im Tagebau Vernich der Fischer Vernich GmbH. Tabelle 5-1 zeigt die wesentlichen Untersuchungsergebnisse im Überblick.

Im Tagebau Gymnich erfolgt die Kieswäsche mit einem sog. Triplexklärer, im Tagebau Blessem mit einem Lamellenklärer. Beide Verfahrenstechniken werden auch in anderen Kiesbetrieben für die nassmechanische Klassierung der Rohstoffe eingesetzt.

In beiden Kieswäschen konnte mit Emfloc KA 3 eine stabile Reinigungsleistung erst mit einer spezifischen FM-Dosierung von $148,3 \text{ g/t}_{\text{Rohkies}}$ in Gymnich bzw. $38,8 \text{ g/t}_{\text{Rohkies}}$ in Blessem erreicht werden. Im Vergleich zur Dosierung von Praestol 2540 TR entsprechen diese Werte einer ca. 15-fach bzw. 4,2-fach höheren spezifischen Dosierung. Zudem musste in beiden Kieswerken die Rohstoffaufgabemenge deutlich um bis zu ca. 64 % reduziert werden, um mit Emfloc KA 3 einen stabilen Betrieb zu erreichen.

Die genannten Kieswerke können mit einer um bis zu 64 % reduzierten Produktion nicht wirtschaftlich betrieben werden. Darüber hinaus sind für eine ausreichende Reinigungswirkung stark erhöhte Mengen des alternativen FM Emfloc KA 3 notwendig. Der kontinuierliche Einsatz von Emfloc KA 3 wäre daher mit einem entsprechend erhöhten Eintrag von leicht abbaubarer Organik in die Absetzbecken verbunden, in dessen Folge sich strikt anaerobe Redoxbedingungen mit den bekannten negativen Auswirkungen auf die Wasserqualität einstellen können. Der Einsatz von Emfloc KA 3 ist daher auch aus wasserwirtschaftlicher Sicht nicht sinnvoll. Insgesamt zeigten die Untersuchungen in Gymnich und Blessem, dass ein Einsatz von Emfloc KA 3 mit der bestehenden Verfahrenstechnik, die ursprünglich für die Nutzung von Praestol 2540 TR konzipiert wurde, nicht möglich ist.

Tabelle 5-1: Übersicht über die Ergebnisse der Feldversuche

Feldversuch	Gymnich	Vernich	Blessem
Verfahrenstechnik im Normalbetrieb	Triplexklärer	Zwei Absetzbecken, in Reihe geschaltet	Ein Absetzteich (Probetrieb: Schrägklärer)
Flockungsmiteinsatz im Normalbetrieb	Praestol 2540 TR 7,5 g/t _{rohkies}	bisher Praestol 2540 TR (vollständiger Verzicht angedacht)	Kein FM Einsatz Probetrieb: Praestol 2540 TR mit 9,2 g/t _{rohkies}
Verfahrenstechnik im Versuchsbetrieb	Triplexklärer	Zwei Absetzbecken, in Reihe geschaltet	Schrägklärer
Rohstoffaufgabemenge im stabilen Versuchsbetrieb bezogen auf den Normalbetrieb	36 %	100 %	50 %
Flockungsmiteinsatz von Emfloc KA 3 im stabilen Versuchsbetrieb	148,3 g/t _{rohkies}	15,7 g/t _{rohkies}	38,8 g/t _{rohkies}
Anmerkungen	Sehr hohe Dosierung des FM; eine Überdosierung ist nicht auszuschließen	-	Der Waschwassereinsatz wurde von ca. 460 m ³ /h auf ca. 360 m ³ /h reduziert
Rückschlüsse	Stabiler Versuchsbetrieb nur unter deutlich verminderter Rohstoffaufgabemenge und sehr hohem FM-Einsatz möglich. Keine Substitution von Praestol 2540 TR im Normalbetrieb mit bestehender Verfahrenstechnik möglich.	Stabiler Versuchsbetrieb bei ca. 2-facher spezifischer Dosierung über ca. 2,5 Betriebstage möglich. Keine Referenzwerte zum Einsatz von Praestol 2540 TR vorhanden.	Stabiler Versuchsbetrieb nur unter deutlich verminderter Rohstoffaufgabemenge möglich. Keine Substitution von Praestol 2540 TR im Normalbetrieb mit bestehender Verfahrenstechnik möglich.

Im Tagebau Vernich erfolgt die Reinigung des Kieswaschwassers mit Hilfe einfacher Absetzbecken, wobei im Standardbetrieb ebenfalls Praestol 2540 TR zur Beschleunigung der Sedimentation eingesetzt wird. Im dortigen Feldversuch wurde Emfloc KA 3 mit einer spezifischen Dosierung von $15,7 \text{ g/t}_{\text{Rohkies}}$ über 2,5 Betriebstage eingesetzt. Über die gesamte Versuchsdauer blieb die Trübung des gereinigten Prozesswassers konstant niedrig, so dass bis zum Ende des Versuchs ein weitgehend stabiler Betrieb erreicht werden konnte. Hierbei ist allerdings anzumerken, dass die Übertragbarkeit der Untersuchungsergebnisse auf den Normalbetrieb mit Praestol 2540 TR eingeschränkt ist, weil kurz vor Beginn der Feldversuche ein neues Absetzbecken hergestellt wurde und daher entsprechende Erfahrungs- bzw. Vergleichswerte nicht zur Verfügung standen. Ungeachtet dessen zeigen die Feldversuche in Vernich, dass eine Nutzung von alternativen FM bei wasserwirtschaftlich tragbaren Dosierungen in Kombination mit ausreichend dimensionierten Absetzbecken prinzipiell möglich erscheint.

5.4 Ausblick

Nach dieser Untersuchung können die derzeit am Markt verfügbaren alternativen FM die herkömmlichen Mittel auf Basis von Polyacrylamid in der bestehenden Verfahrenstechnik nicht ersetzen. Für eine erfolgreiche Substitution müssten die alternative FM von Seiten der Hersteller zunächst weiterentwickelt werden, um die Wirksamkeit der Mittel an die spezifischen Erfordernisse der Kies- und Sandindustrie anzupassen.

Eine weitere Möglichkeit liegt in der Erprobung des Einsatzes zweier FM in Kombination. Denkbar wäre beispielsweise der Einsatz von FM, die auf einer Mischung von einem polyacrylamidbasierten und einem alternativen FM beruhen. Ein Beispiel hierfür ist das in dieser Arbeit untersuchte Kuriflock 6412 (ca. 30 % Stärke und 70 % PAM), welches hinsichtlich der Flockungswirkung erste vielversprechende Ergebnisse im Labormaßstab lieferte. In diesem Zusammenhang wären jedoch weitergehende Untersuchungen nötig.

Eine Dualflockung, bei der zwei FM nacheinander dem KWW zugegeben werden, hat möglicherweise ebenfalls ein Potenzial, den FM Einsatz zu optimieren und Effizienzsteigerungen zu erreichen. Für den Einsatz in Kiesbetrieben wäre allerdings vermutlich eine Anpassung der bestehenden Verfahrenstechnik erforderlich. Beim Erftverband laufen aktuell Laboruntersuchungen zur Dualflockung, deren Ergebnisse zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch ausstehen.

Literaturverzeichnis

- ABDELMAGID H M und TABATABAI M A** DECOMPOSITION OF ACRYLAMIDE IN SOILS [Journal] // JOURNAL OF ENVIRONMENTAL QUALITY. - 1982. - 4 : Bd. 11. - S. 701-704. - 10.2134/jeq1982.00472425001100040029x.
- Acharya Kumud, Schulman Candi und Young Michael H** Physiological Response of *Daphnia magna* to Linear Anionic Polyacrylamide: Ecological Implications for Receiving Waters [Journal] // WATER AIR AND SOIL POLLUTION. - 10 2010. - 1-4 : Bd. 212. - S. 309-317. - 10.1007/s11270-010-0344-x.
- Agarwal M, Srinivasan R und Mishra A** Study on flocculation efficiency of okra gum in sewage waste water [Journal] // MACROMOLECULAR MATERIALS AND ENGINEERING. - 9 2001. - 9 : Bd. 286. - S. 560-563. - 10.1002/1439-2054(20010901)286:9<560::AID-MAME560>3.0.CO;2-B.
- Aly Amal A** Preparation, characterization and evaluation of anionic starch derivatives as flocculants and for metal removal [Journal] // STARCH-STARKE. - 8 2006. - 8 : Bd. 58. - S. 391-400. - 10.1002/star.200600487.
- ASTM D2035 - 13:** Standard Practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water. - West Conshohocken, USA : ASTM International, 2013.
- BIESINGER K E [et al.]** COMPARATIVE TOXICITY OF POLYELECTROLYTES TO SELECTED AQUATIC ANIMALS [Journal] // JOURNAL WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. - 1976. - 1 : Bd. 48. - S. 183-187. - 0043-1303.
- BIESINGER K E und STOKES G N** EFFECTS OF SYNTHETIC POLYELECTROLYTES ON SELECTED AQUATIC ORGANISMS [Journal] // JOURNAL WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. - 3 1986. - 3 : Bd. 58. - S. 207-213. - 0043-1303.
- Binet Stephane [et al.]** Water and acrylamide monomer transfer rates from a settling basin to groundwaters [Journal] // ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH. - 5 2015. - 9 : Bd. 22. - S. 6431-6439. - 10.1007/s11356-014-3106-2.
- BMEL** Düngemittelverordnung - DüMV // Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln. - [s.l.] : Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, 2019. - Düngemittelverordnung vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2482), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 2. Oktober 2019 (BGBl. I S. 1414) geändert worden ist.
- Bolto Brian und Gregory John** Organic polyelectrolytes in water treatment [Journal] // WATER RESEARCH. - 6 2007. - 11 : Bd. 41. - S. 2301-2324. - 10.1016/j.watres.2007.03.012.

- Bratby John** Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment [Buch]. - Seattle : IWA Publishing, 2006. - Bd. 2nd ed.. - ISBN13: 9781843391067.
- Butrim S M [et al.]** Preparation and flocculating properties of highly substituted cationic starches of different vegetable origins [Journal] // COLLOID JOURNAL. - 5 2016. - 3 : Bd. 78. - S. 310-314. - 10.1134/S1061933X16030029.
- CARY G A, MCMAHON J A und KUC W J** THE EFFECT OF SUSPENDED-SOLIDS AND NATURALLY-OCCURRING DISSOLVED ORGANICS IN REDUCING THE ACUTE TOXICITIES OF CATIONIC POLYELECTROLYTES TO AQUATIC ORGANISMS [Journal] // ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY. - 1987. - 6 : Bd. 6. - S. 469-474. - 10.1002/etc.5620060607.
- Caulfield M J [et al.]** Degradation on polyacrylamides. part I. Linear polyacrylamide [Journal] // POLYMER. - 3 2003. - 5 : Bd. 44. - S. 1331-1337. - 10.1016/S0032-3861(03)00003-X.
- Caulfield M J, Qiao G G und Solomon D H** Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides [Journal] // CHEMICAL REVIEWS. - 9 2002. - 9 : Bd. 102. - S. 3067-3083. - 10.1021/cr010439p.
- Charoenpanich Jittima** Removal of Acrylamide by Microorganisms [Artikel] // Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches. - Kroatien : Intech Open Science Online Publishers, 2013. - 10.5772/56150.
- Chen Qing [et al.]** Recent progress in chemical modification of starch and its applications [Journal] // RSC ADVANCES. - 2015. - 83 : Bd. 5. - S. 67459-67474. - 10.1039/c5ra10849g.
- Choy Sook Yan [et al.]** Performance of conventional starches as natural coagulants for turbidity removal [Journal] // ECOLOGICAL ENGINEERING. - 9 2016. - Bd. 94. - S. 352-364. - 10.1016/j.ecoleng.2016.05.082.
- Commission European** Acrylamide (CAS No: 79-06-1) (EINECS No: 201-173-7) // Summary Risk Assessment Report. - United Kingdom : [s.n.], 2002. - Bd. Final report. - <https://echa.europa.eu/>.
- Costa R [et al.]** The effects of acrylamide polyelectrolytes on aquatic organisms: Relating toxicity to chain architecture [Journal] // CHEMOSPHERE. - 10 2014. - Bd. 112. - S. 177-184. - 10.1016/j.chemosphere.2014.03.096.
- Dai Xiaohu [et al.]** Biodegradation of polyacrylamide by anaerobic digestion under mesophilic condition and its performance in actual dewatered sludge system [Journal] // BIORESOURCE TECHNOLOGY. - 2 2014. - Bd. 153. - S. 55-61. - 10.1016/j.biortech.2013.11.007.

- Dao Vu H, Cameron Neil R und Saito Kei** Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications [Journal] // POLYMER CHEMISTRY. - 2016. - 1 : Bd. 7. - S. 11-25. - 10.1039/c5py01572c.
- Deng Y J [et al.]** Bonding between polyacrylamide and smectite [Journal] // COLLOIDS AND SURFACES A-PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS. - 6 2006. - 1-3 : Bd. 281. - S. 82-91. - 10.1016/j.colsurfa.2006.02.030.
- DIN** DIN 38409-1:1987-01 [Norm] // Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des Gesamttrockenrückstandes, des Filtrattrockenrückstandes und des Glührückstandes (H 1). - Berlin : Beuth Verlag, 1987.
- DIN** DIN 38413-6:2007-02 // Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Einzelkomponenten (Gruppe P) - Teil 6: Bestimmung von Acrylamid - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion(HPLC-MS/MS)(P6). - Berlin : Beuth Verlag, 2007. - DOI: 10.31030/9778399.
- DIN** DIN EN 12457-4:2003-01 // Charakterisierung von Abfällen - Auslaugung; Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen - Teil 4: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg. - Berlin : Beuth-Verlag, 2003. - Deutsche Fassung EN 12457-4:2002 . - für Materialien mit einer Korngröße unter 10 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung). - DOI: 10.31030/9274069.
- DIN** DIN EN 1407 - Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Anionische und nicht-ionische Polyacrylamide; Deutsche Fassung EN 1407:2008 // Deutsche Norm. - Berlin : Beuth Verlag, 2008a.
- DIN** DIN EN 1410 - Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Kationische Polyacrylamide; Deutsche Fassung EN 1410:2008 [Deutsche Norm] / Hrsg. e.V. Deutsches Institut für Normung. - Berlin : Beuth Verlag, 2008b.
- DVGW** DVGW-Arbeitsblatt W 218: Flockung in der Wasseraufbereitung - Flockungstestverfahren. - Bonn : Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., 1998.
- DVGW** DVGW-Arbeitsblatt W 219 (A): Einsatz von anionischen und nichtionischen Polyacrylamiden als Flockungshilfsmittel bei der Wasseraufbereitung. - Bonn : Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., 2010.

- DWA** DWA-Regelwerk Merkblatt DWA-M 274 - Einsatz organischer Polymere in der Abwasserreinigung. - Hennef : Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (DWA), 2018. - ISBN: 978-3-88721-607-8.
- ECHA** European Chemicals Agency - Guidance for monomers and polymers - Version 2.0 // Guidance for the implementation of REACH. - Helsinki, Finnland : ECHA, 2012.
- Eikmann T. [et al.]** Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen, ergänzbares Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung. - Berlin : Erich Schmidt Verlag, 1999. - Bd. Grundwerk 2/99.
- EU** European Union Risk Assessment Report on Acrylamide. - Luxemburg : Office for official publications of the european communities, 2002.
- EU** RICHTLINIE 98/83/EG DES RATES über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch // Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft. - Brüssel : [s.n.], 1998.
- Genest Sabine** Einfluss variierender Substitutionsgrade amphiphiler Polysaccharide auf ihre physikochemischen Eigenschaften und deren potentielle Anwendung bei der Sticky-Kontrolle [Dissertation]. - Technische Universität Dresden : [s.n.], 2014.
- GOODRICH M S [et al.]** ACUTE AND LONG-TERM TOXICITY OF WATER-SOLUBLE CATIONIC POLYMERS TO RAINBOW-TROUT (ONCORHYNCHUS-MYKISS) AND THE MODIFICATION OF TOXICITY BY HUMIC-ACID [Journal] // ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY. - 1991. - 4 : Bd. 10. - S. 509-515. - 10.1897/1552-8618(1991)10[509:AALTOW]2.0.CO;2.
- GoogleMaps** Satellitenbild der Kieswäsche Blessem, Koordinaten 50°81'84.10"N6°79'27.49"E, abrufen am 22.10.2019 unter: <https://maps.google.de/>. - Deutschland : [s.n.], 2019e.
- GoogleMaps** Satellitenbild der Kieswäsche Dorsfeld, Koordinaten 50°88'02.64"N6°63'80.65"E, abrufen am 19.08.2019 unter: <https://maps.google.de/>. - Deutschland : [s.n.], 2019a. - © 2019 Aerodata International Surveys, GeoBasis-DE/BKG.GeoContent,Maxar Technologies,Kartendaten © 2019 GeoBasis-DE/BKG.
- GoogleMaps** Satellitenbild der Kieswäsche Gymnich, Koordinaten 50°85'36.31"N6°71'47.20"E, abrufen am 19.08.2019 unter: <https://maps.google.de/>. - Deutschland : [s.n.], 2019c. - © 2019 Aerodata International Surveys, GeoBasis-DE/BKG.GeoContent,Maxar Technologies,Kartendaten © 2019 GeoBasis-DE/BKG.
- GoogleMaps** Satellitenbild der Kieswäsche Müggenhausen, Koordinaten 50°71'17.54"N6°86'47.06"E, abrufen am 19.08.2019 unter: <https://maps.google.de/>. - Deutschland : [s.n.], 2019b. - © 2019

Aerodata International Surveys, GeoBasis-DE/BKG.GeoContent,Maxar Technologies,Kartendaten © 2019 GeoBasis-DE/BKG.

GoogleMaps Satellitenbild der Kieswäsche Vernich, Koordinaten 50°73'11.43"N6°84'22.39"E, abrufen am 19.08.2019 unter: <https://maps.google.de/>. - Deutschland : [s.n.], 2019d. - © 2019 Aerodata International Surveys, GeoBasis-DE/BKG.GeoContent,Maxar Technologies,Kartendaten © 2019 GeoBasis-DE/BKG.

Gregory John und Barany Sandor Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures [Journal] // ADVANCES IN COLLOID AND INTERFACE SCIENCE. - 11 2011. - 1 : Bd. 169. - S. 1-12. - 10.1016/j.cis.2011.06.004.

Guezennec A G [et al.] Microbial aerobic and anaerobic degradation of acrylamide in sludge and [Journal] // ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH. - 5 2015a. - 9 : Bd. 22. - S. 6440-6451. - 10.1007/s11356-014-3767-x.

Guezennec A G [et al.] Transfer and degradation of polyacrylamide-based flocculants in [Journal] // ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH. - 5 2015b. - 9 : Bd. 22. - S. 6390-6406. - 10.1007/s11356-014-3556-6.

Haack V [et al.] Starch derivatives of high degree of functionalization, 8 - Synthesis and flocculation behavior of cationic starch polyelectrolytes [Journal] // MACROMOLECULAR MATERIALS AND ENGINEERING. - 8 2002. - 8 : Bd. 287. - S. 495-502. - 10.1002/1439-2054(20020801)287:8<495::AID-MAME495>3.0.CO;2-K.

Harford Andrew J [et al.] Ecotoxicological assessment of a polyelectrolyte flocculant [Journal] // WATER RESEARCH. - 12 2011. - 19 : Bd. 45. - S. 6393-6402. - 10.1016/j.watres.2011.09.032.

Hennecke Dieter [et al.] Cationic polyacrylamide copolymers (PAMs): environmental half life determination in sludge-treated soil [Journal] // ENVIRONMENTAL SCIENCES EUROPE. - 5 2018. - Bd. 30. - 10.1186/s12302-018-0143-3.

Joshi Sanket J und Abed Raeid M M Biodegradation of Polyacrylamide and Its Derivatives [Journal] // ENVIRONMENTAL PROCESSES-AN INTERNATIONAL JOURNAL. - 6 2017. - 2 : Bd. 4. - S. 463-476. - 10.1007/s40710-017-0224-0.

Junqua Guillaume, Spinelli Sylvie und Gonzalez Catherine Occurrence and fate of acrylamide in water-recycling systems and sludge in aggregate industries [Journal] // ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH. - 5 2015. - 9 : Bd. 22. - S. 6452-6460. - 10.1007/s11356-014-3022-5.

- Kerr Jennifer L [et al.]** EFFECTS OF ANIONIC POLYACRYLAMIDE PRODUCTS ON GILL HISTOPATHOLOGY IN JUVENILE RAINBOW TROUT (ONCORHYNCHUS MYKISS) [Journal] // ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY. - 7 2014. - 7 : Bd. 33. - S. 1552-1562. - 10.1002/etc.2582.
- Krentz D O [et al.]** Properties and flocculation efficiency of highly cationized starch derivatives [Journal] // STARCH-STARKE. - 4 2006. - 3-4 : Bd. 58. - S. 161-169. - 10.1002/star.200500431.
- Labahn Stephanie K [et al.]** Microbially Mediated Aerobic and Anaerobic Degradation of Acrylamide in a Western United States Irrigation Canal [Journal] // JOURNAL OF ENVIRONMENTAL QUALITY. - 9 2010. - 5 : Bd. 39. - S. 1563-1569. - 10.2134/jeq2009.0318.
- Lagaly Gerhard, Schulz Olivier und Zimehl Ralf** Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. [Buch]. - Darmstadt : Steinkopf, 1997. - 3-7985-1087-3.
- Larsson A, Walldal C und Wall S** Flocculation of cationic polymers and nanosized particles [Journal] // COLLOIDS AND SURFACES A-PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS. - 11 1999. - 1 : Bd. 159. - S. 65-76. - 10.1016/S0927-7757(99)00163-6.
- LAWA** Länderarbeitsgemeinschaft Wasser - Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. - Stuttgart : Kulturbuch-Verlag GmbH, 2016. - www.lawa.de.
- Leiblein** Funktionsweise des Schrägklärers [Internetseite]. - [s.l.] : Leiblein GmbH, 2019. - zuletzt aufgerufen am 22.10.2019 unter: <https://www.leiblein.de/produkte/schraegklaerer.html>.
- Leiblein** Verfahrensschema, Variante 1 [Planungsunterlagen zur Kieswäsche Blessem]. - [s.l.] : Leiblein GmbH, 2015.
- Liber K, Weber L und Levesque C** Sublethal toxicity of two wastewater treatment polymers to lake trout fry (*Salvelinus namaycush*) [Journal] // CHEMOSPHERE. - 12 2005. - 8 : Bd. 61. - S. 1123-1133. - 10.1016/j.chemosphere.2005.03.004.
- Liu Lili [et al.]** Microbial degradation of polyacrylamide by aerobic granules [Journal] // ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY. - 2012. - 9 : Bd. 33. - S. 1049-1054. - 10.1080/09593330.2011.606846.
- Lu J. H. und Wu L.** Spectrophotometric Determination of Substrate-Borne Polyacrylamide [Artikel] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. - Washington DC, USA : AMER CHEMICAL SOC, 2002. - 18 : Bd. 50. - S. 5038 -5041. - DOI: 10.1021/jf025528x.
- Mishra A [et al.]** Fenugreek mucilage for solid removal from tannery effluent [Journal] // REACTIVE & FUNCTIONAL POLYMERS. - 2004. - 1 : Bd. 59. - S. 99-104. - 10.1016/j.reactfunctpolym.2003.08.008.

- Mnif Ines, Hurel Charlotte und Marmier Nicolas** Direct injection method for HPLC/MS/MS analysis of acrylamide in aqueous solutions: application to adsorption experiments [Journal] // ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH. - 5 2015. - 9 : Bd. 22. - S. 6414-6422. - 10.1007/s11356-014-3774-y.
- Nelles Walter [et al.]** Bericht der Geschäftsführung [Bericht]. - Duisburg : Bundesverband Mineralische Rohstoffe e.V. (MIRO), 2018.
- Niedermeister M. und Sievers M.** Prüfung und Optimierung von ionischen Flockungshilfsmitteln auf Stärkebasis in technischen Prozessen unter Einbeziehung eines online Sensors zur Flockungsanalyse // Schlussbericht. - Clausthal-Zellerfeld, Deutschland : Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH, 2008.
- Pereira Joana Luisa [et al.]** Is the aquatic toxicity of cationic polyelectrolytes predictable from selected physical properties? [Journal] // CHEMOSPHERE. - 7 2018. - Bd. 202. - S. 145-153. - 10.1016/j.chemosphere.2018.03.101.
- Rapra Smithers** REACH for the Polymer Industry - A Practical Guide [Buch]. - [s.l.] : Lightning Source Inc., 2011. - ISBN 978-1-84735-620-8.
- Renault F [et al.]** Chitosan for coagulation/flocculation processes - An eco-friendly approach [Journal] // EUROPEAN POLYMER JOURNAL. - 5 2009. - 5 : Bd. 45. - S. 1337-1348. - 10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027.
- Ribeiro E A M [et al.]** Polymeric polyelectrolytes obtained from renewable sources for biodiesel wastewater treatment by dual-flocculation [Journal] // EXPRESS POLYMER LETTERS. - 6 2017. - 6 : Bd. 11. - S. 504-517. - 10.3144/expresspolymlett.2017.47.
- Rowland C D, Burton G A und Morrison S M** Implication of polymer toxicity in a municipal wastewater effluent [Journal] // ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY. - 8 2000. - 8 : Bd. 19. - S. 2136-2139. - 10.1897/1551-5028(2000)019<2136:IOPTIA>2.3.CO;2.
- Salehizadeh Hossein, Yan Ning und Farnood Ramin** Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants [Journal] // BIOTECHNOLOGY ADVANCES. - 1 2018. - 1 : Bd. 36. - S. 92-119. - 10.1016/j.biotechadv.2017.10.002.
- Sang Guoliang [et al.]** Biodegradation for hydrolyzed polyacrylamide in the anaerobic baffled reactor combined aeration tank [Journal] // ECOLOGICAL ENGINEERING. - 11 2015. - Bd. 84. - S. 121-127. - 10.1016/j.ecoleng.2015.07.028.

- Shirzad-Semzar Mohsen** Einsatz von derivatisierten Stärken als Flockungsmittel für die Fest/Flüssig-Trennung am Beispiel von Hafenschlicksuspensionen [Dissertation]. - Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg : [s.n.], 2008.
- Sievers Michael [et al.]** Entwässerung von Elbsedimenten - Ein Beispiel für nachhaltigen Ressourceneinsatz [Artikel] // Wasser und Abfall. - Wiesbaden : Springer Fachmedien, Dezember 2016. - 12 : Bd. 18. Jahrgang.
- Song Wenzhe [et al.]** Cleavage of the main carbon chain backbone of high molecular weight polyacrylamide by aerobic and anaerobic biological treatment [Journal] // CHEMOSPHERE. - 12 2017. - Bd. 189. - S. 277-283. - 10.1016/j.chemosphere.2017.09.079.
- Stahl JD [et al.]** Biodegradation of superabsorbent polymers in soil [Artikel] // ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH. - Landsberg : Ecomed Publishers, 2000. - 2 : Bd. 7. - S. 83-88. - DOI: 10.1065/espr199912.014.
- Tareke E [et al.]** Acrylamide: A cooking carcinogen? [Journal] // CHEMICAL RESEARCH IN TOXICOLOGY. - 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA : AMER CHEMICAL SOC, 6 2000. - 6 : Bd. 13. - S. 517-522. - 10.1021/tx99019378.
- Tegge Günther** Stärke und Stärkederivate [Buch]. - Hamburg : Behr's, 2007. - Bde. 3., vollst. überarb. Aufl. 2004, unveränd. Nachdr.. - ISBN: 3-89947-075-3.
- Touze Solene [et al.]** Dissemination of acrylamide monomer from polyacrylamide-based flocculant use-sand and gravel quarry case study [Journal] // ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH. - 5 2015. - 9 : Bd. 22. - S. 6423-6430. - 10.1007/s11356-014-3177-0.
- TrinkwV** Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. März 2016 (BGBl. I S. 459), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Januar 2018 (BGBl. I S. 99) geändert worden ist. - 2018.
- UBA** Bekanntmachung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung - 20. Änderung - (Stand: Dezember 2018). - Berlin : Umweltbundesamt, 2018.
- UBA** Umweltbundesamt - Rigoletto (Online Datenbank). - 2019. - zuletzt aufgerufen am 21.10.2019 unter <http://webrigoletto.uba.de/rigoletto>.
- UBA** Umweltbundesamt: Ableitung und Berechnung von Prüfwerten der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung für den Wirkungspfad Boden – Mensch aufgrund der Bekanntmachung der Ableitungsmethoden und -maßstäbe // Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von

Altlasten. - Berlin : Erich Schmidt Verlag, 1999. - bearbeitet von Bachmann, G.; Oltmanns, J.; Konietzka, R.; Schneider, K..

Wang Jian-Ping [et al.] Synthesis, characterization and application of a novel starch-based flocculant with high flocculation and dewatering properties [Journal] // WATER RESEARCH. - 5 2013. - 8 : Bd. 47. - S. 2643-2648. - 10.1016/j.watres.2013.01.050.

Wen Qinxue [et al.] Biodegradation of polyacrylamide by bacteria isolated from activated sludge and oil-contaminated soil [Journal] // JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS. - 3 2010. - 1-3 : Bd. 175. - S. 955-959. - 10.1016/j.jhazmat.2009.10.102.

WHG Wasserhaushaltsgesetz vom 31. Juli 2009 (BGBl. I S. 2585), das zuletzt durch Artikel 2 des Gesetzes vom 4. Dezember 2018 (BGBl. I S. 2254) geändert worden ist. - 2018.

WHO Acrylamide in Drinking-water // Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. - Genf : World Health Organisation, 2011.

WHO Environmental Health Criteria. Monographien der Weltgesundheitsorganisation. - 2012. - http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_numerical/en/index.html (Quellenangabe nach LAWA (2016)).

WHO Guidelines for Drinking-water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum. - Genf : World Health Organisation, 2017. - Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. - ISBN 978-92-4-154995-0.

Wisotzky Frank, Cremer Nils und Lenk Stephan Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung [Buch]. - Berlin : Springer-Verlag, 2018. - Bd. 2. Auflage. - ISBN 978-3-662-55557-6.

Yang R [et al.] A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment [Artikel] // WATER RESEARCH. - Oxford, England : PERGAMON-ELSEVIER SCIENCE LTD, 2016. - Bd. 95. - S. 59-89. - 10.1016/j.watres.2016.02.068.

Yu Feng [et al.] Isolation and Characterization of Polyacrylamide-Degrading Bacteria from Dewatered Sludge [Journal] // INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL RESEARCH AND PUBLIC HEALTH. - 4 2015. - 4 : Bd. 12. - S. 4214-4230. - 10.3390/ijerph120404214.

Zhao Chuanliang [et al.] Evaluation of a novel dextran-based flocculant on treatment of dye [Journal] // SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT. - 11 2018b. - Bd. 640. - S. 243-254. - 10.1016/j.scitotenv.2018.05.286.

Zhao Nana [et al.] Flocculation performance of anionic starch in oil sand tailings [Journal] // WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY. - 11 2018a. - 6 : Bd. 78. - S. 1268-1275. - 10.2166/wst.2018.405.

Anhang A – Abbildungen

Abbildungen zu den Probenahmestellen für die Laborversuche



Abbildung A-1: Sandfang der Kieswäsche Buir; Probenahmestelle für KWW zur Durchführung der Voruntersuchungen im Labor



Abbildung A-2: Probenahmestelle für KWW der Kieswäsche Blessem zur Durchführung der Hauptuntersuchungen im Labor

Abbildungen zum Feldversuch Gymnich



Abbildung A-3: Triplexklärer

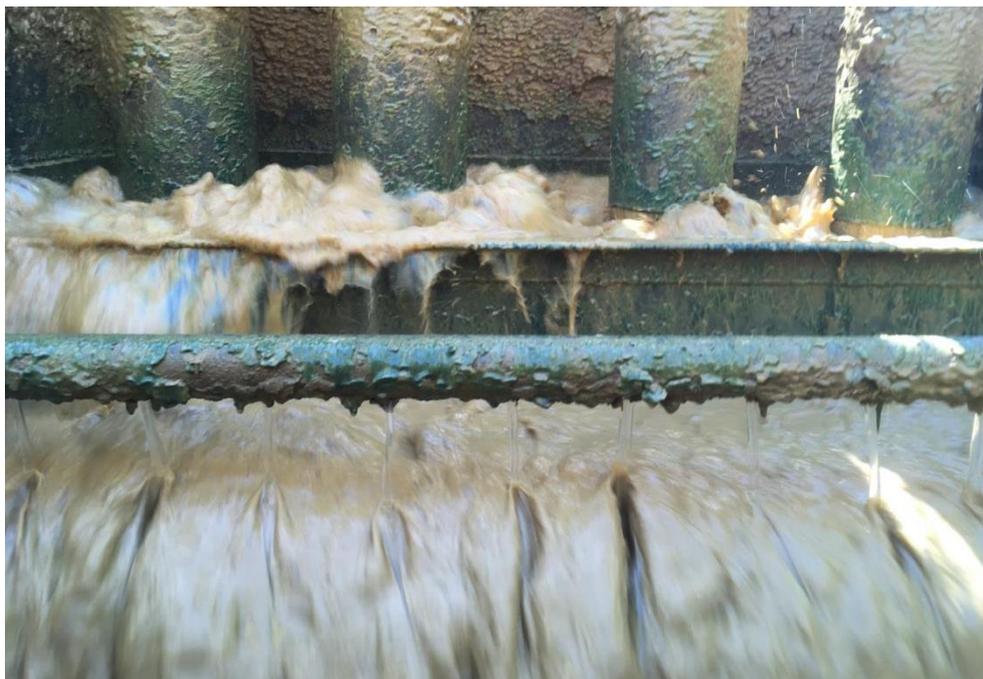


Abbildung A-4: Zugabe der Flockungsmittellösung zum KWW. Die Verteilung über den Wasserstrom erfolgt über mehrere Löcher (Bildmitte)



Abbildung A-5: Dosierstation Gymnich



Abbildung A-6: Überlauf des Triplexklärers der Kieswäsche Gymnich



Abbildung A-7: Wasservorratsteich der Kieswäsche Gymnich



Abbildung A-8: Feldversuch in Gymnich am 20.03.2019 um 08:55, Durchbruch der Flocken am Überlauf des Triplexklärers



Abbildung A-9: Regelungstechnik zur Flockungsmitteldosierung auf der Kieswäsche Gymnich

Abbildungen zu den Feldversuchen in Vernich



Abbildung A-10: Feldversuch in Vernich am 24.07.2019; Aufnahme der Absetzbecken um 14:45 Uhr; Vorne im Bild ist das alte Absetzbecken, im Hintergrund das neue Absetzbecken



Abbildung A-11: Feldversuch in Vernich am 08.10.2019; Durchbruch im Damm zwischen den beiden Absetzbecken. Das Wasser fließt vom alten Absetzbecken (rechts im Bild) in das neue Absetzbecken



Abbildung A-12: Feldversuch in Vernich am 08.10.2019; Aufnahme der Absetzbecken während des zweiten Feldversuchs vor Versuchsbeginn um 09:15 Uhr; Vorne im Bild ist das alte Absetzbecken; im Hintergrund das neue Absetzbecken



Abbildung A-13: Feldversuch in Vernich am 10.10.2019; Aufnahme der Absetzbecken während des zweiten Feldversuchs zum Versuchsende um 13:00 Uhr; Vorne im Bild ist das alte Absetzbecken; im Hintergrund das neue Absetzbecken

Abbildungen zum Feldversuch in Blessem



Abbildung A-14: Feldversuch in Blessem am 03.09.2019 um 11:37; Durchbruch der Flocken am Überlauf des Schrägklärers



Abbildung A-15: Feldversuch in Blessem am 03.09.2019 um 12:39; Gute Klärung des KWW bei 100 t/h Rohstoffaufgabe und 350 m³/h Waschwasser



Abbildung A-16: Feldversuch in Blessem am 03.09.2019 um 13:15; Unzureichende Klärung des KWW bei 125 t/h Rohstoffaufgabe und 350 m³/h Waschwasser

Abbildungen zu den Probenahmestellen der AMD-Messkampagne



Abbildung A-17: Lage der Probenahmestellen der AMD Beprobung auf der Kieswäsche Dorsfeld; Hintergrundbild von GoogleMaps (GoogleMaps, 2019a)



Abbildung A-18: Lage der Probenahmestellen der AMD-Beprobung auf der Kieswäsche Müggenhausen; Hintergrundbild von GoogleMaps (GoogleMaps, 2019b)

Tabelle A-1: Tabellarische Übersicht der Probenahmestellen der AMD-Messkampagne

Kieswäsche	Kennzeichnung der Probenahmestelle	Probenahmeort	Genauere Ortsangabe
Dorsfeld	D1S	Ablauf Triplexklärer	Schlamm vom unteren Ablauf des Triplexklärers
Dorsfeld	D2S	Absetzteich	Schlamm in Ufernähe gegenüber vom Einlauf
Dorsfeld	D3W	Absetzteich	Überstand in Ufernähe gegenüber vom Einlauf
Dorsfeld	D4W	Triplexklärer	Überlauf des Triplexklärers
Dorsfeld	D5W	Vorratsteich	Überstand aus dem Vorratsteich direkt an der Entnahmestelle
Müggenhausen	M1S	Absetzteich	Schlammprobe direkt beim Einlauf in den Absetzteich
Müggenhausen	M2S	Absetzteich	Schlammprobe in Ufernähe mit einigen Metern Abstand zum Einlauf
Müggenhausen	M3W	Absetzteich	Überstand des Absetzteichs an der Entnahmestelle
Müggenhausen	M4W	Triplexklärer	Überlauf des Triplexklärers
Müggenhausen	M5W	Eingesetztes Washwasser	Waschwasser welches zur Kieswäsche eingesetzt wird

Anhang B – Auswertungen

Hauptuntersuchungen

Versuche mit pH 5 und 6 °C / 20 °C / 25 °C

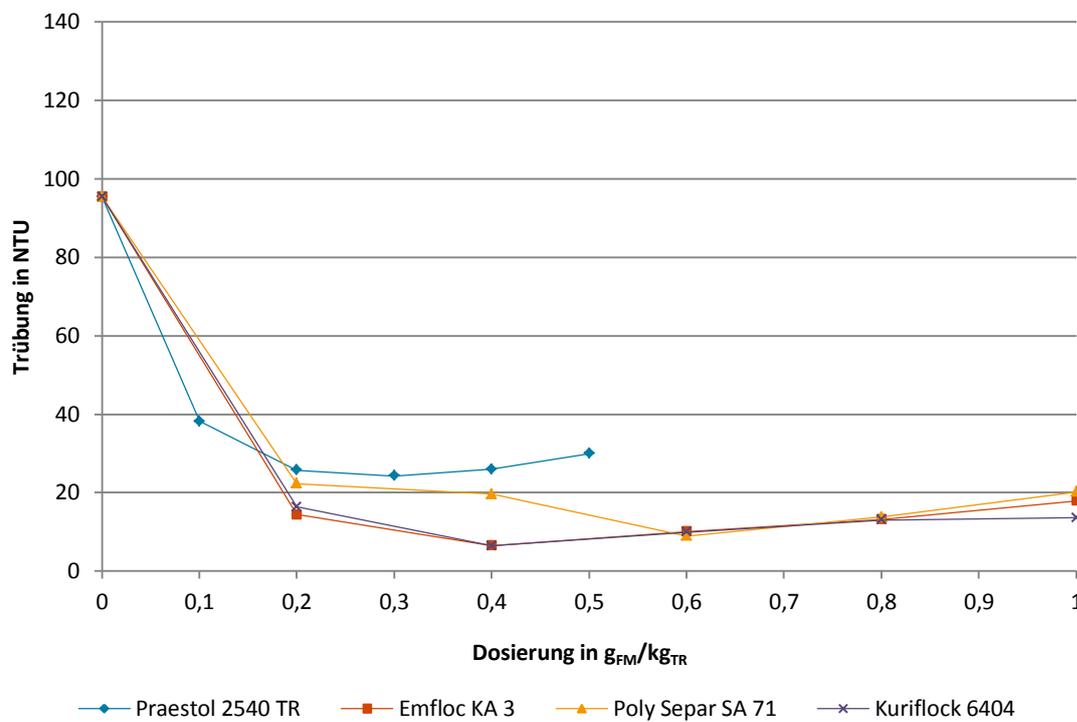


Abbildung B-1: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 5; 6 °C

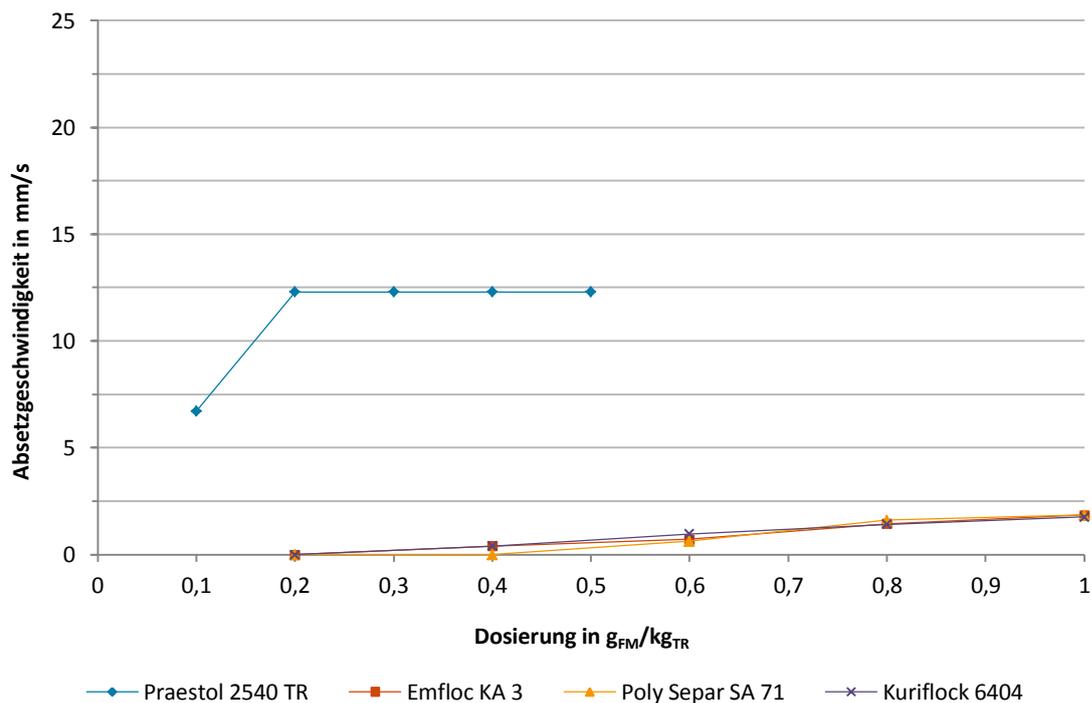


Abbildung B-2: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 5; 6 °C

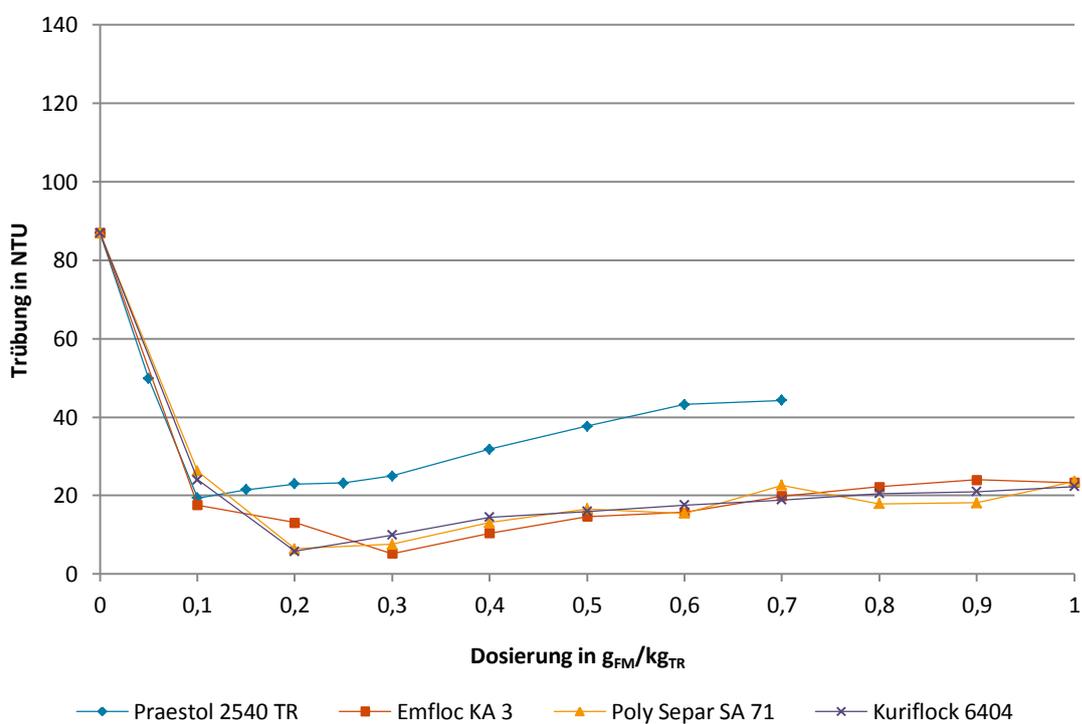


Abbildung B-3: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 5; 20 °C

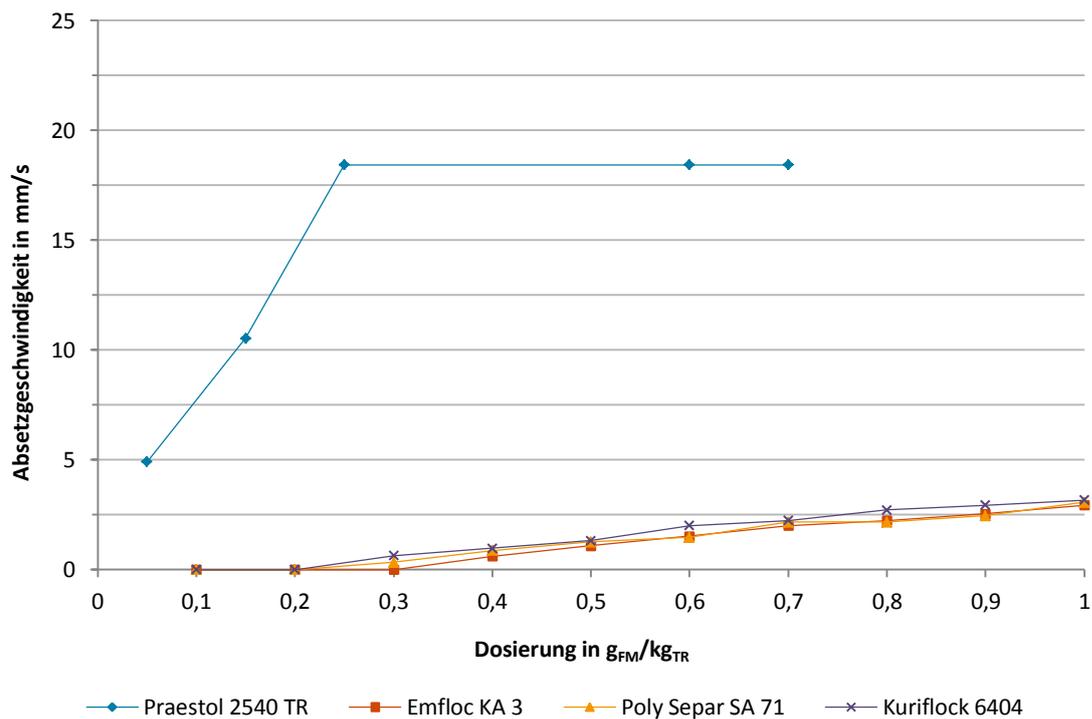


Abbildung B-4: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 5; 20 °C

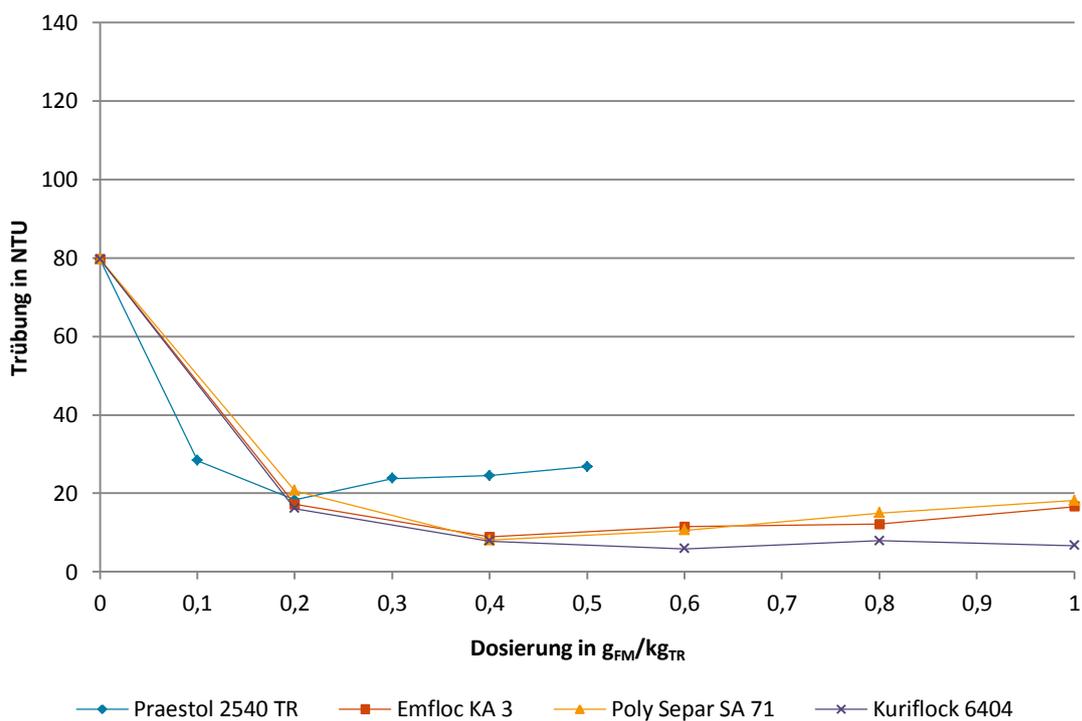


Abbildung B-5: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 5; 25 °C

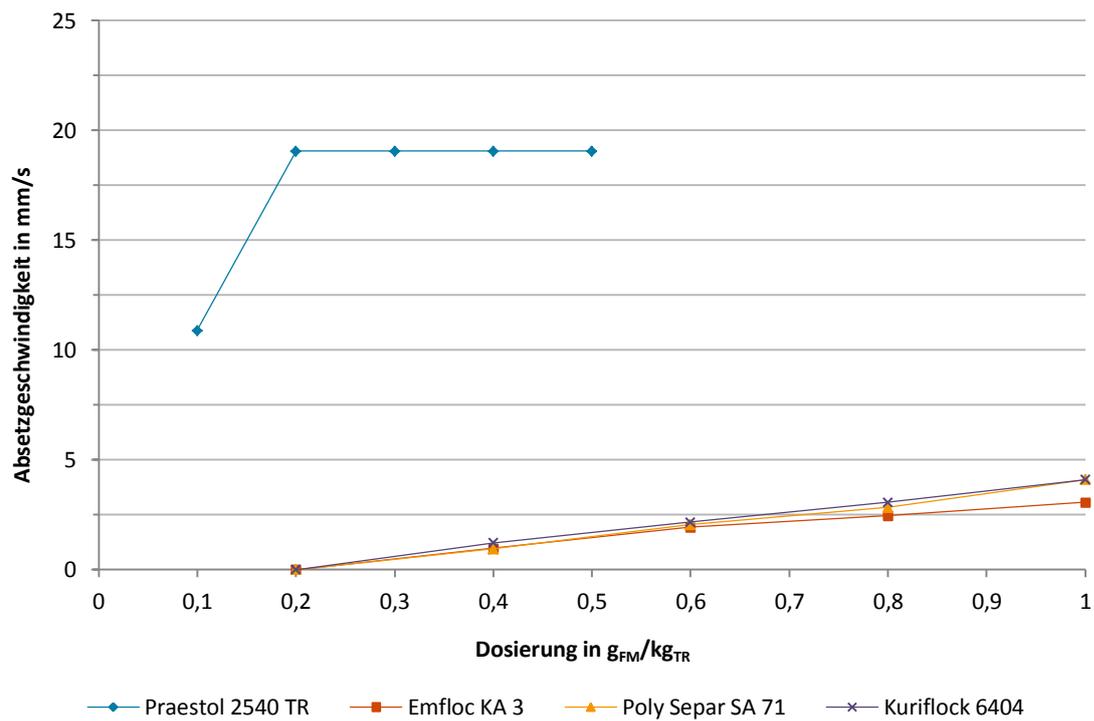


Abbildung B-6: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 5; 25 °C

Versuche mit pH 7 und 6 °C / 20 °C / 25 °C

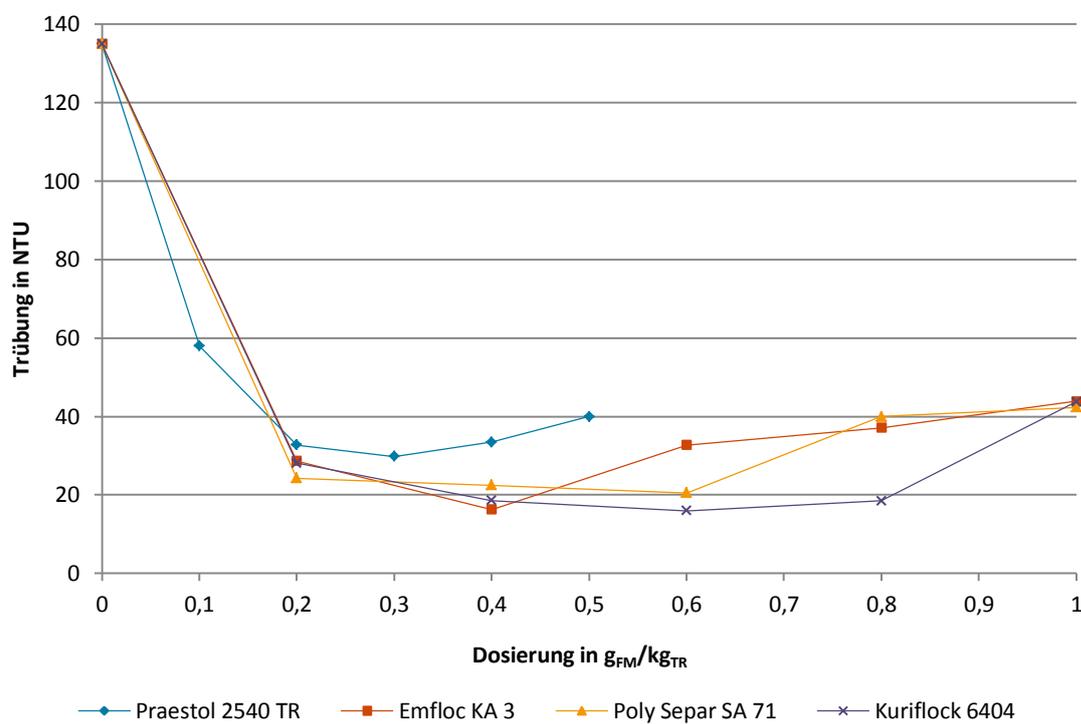


Abbildung B-7: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 7; 6 °C

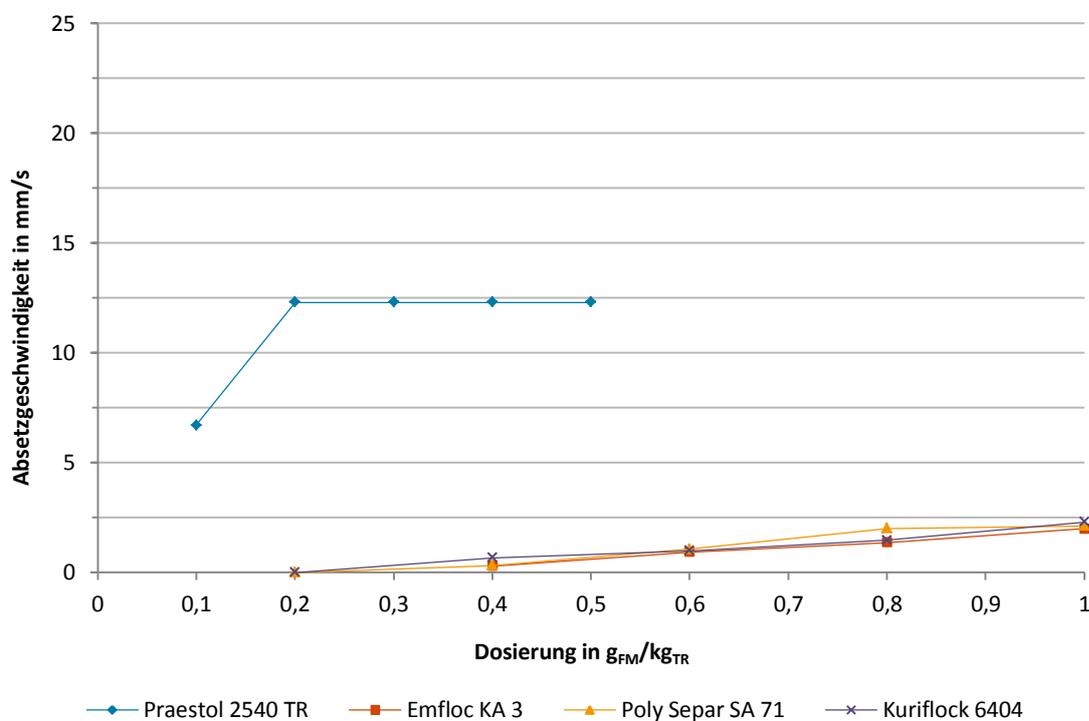


Abbildung B-8: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 7; 6 °C

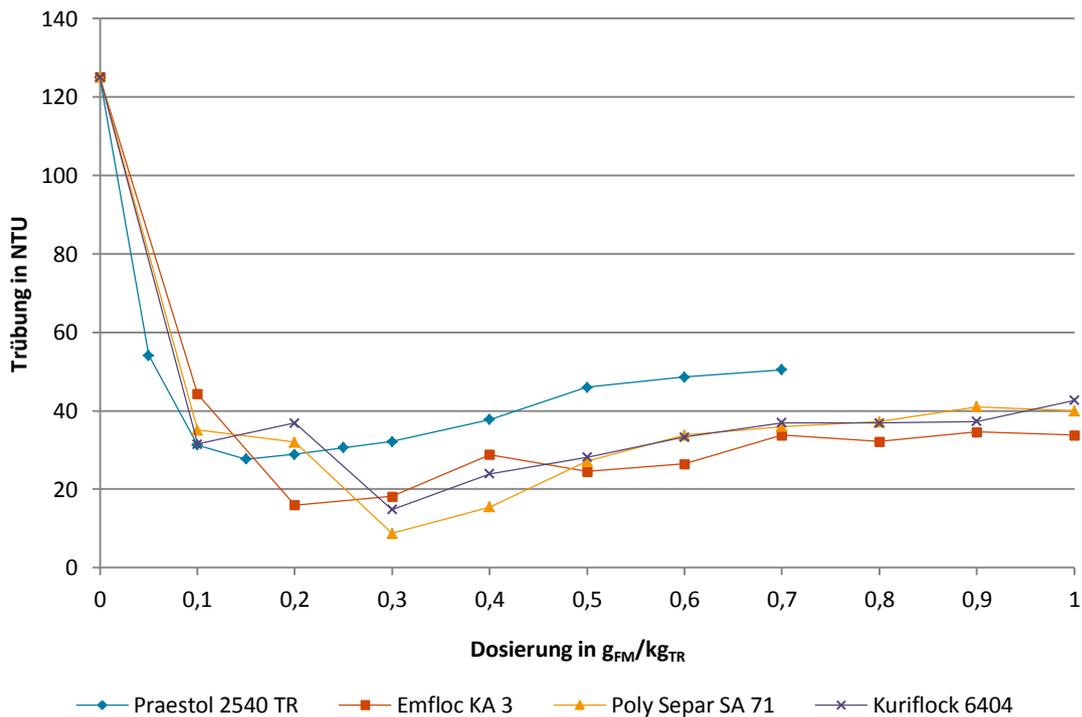


Abbildung B-9: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 7; 20 °C

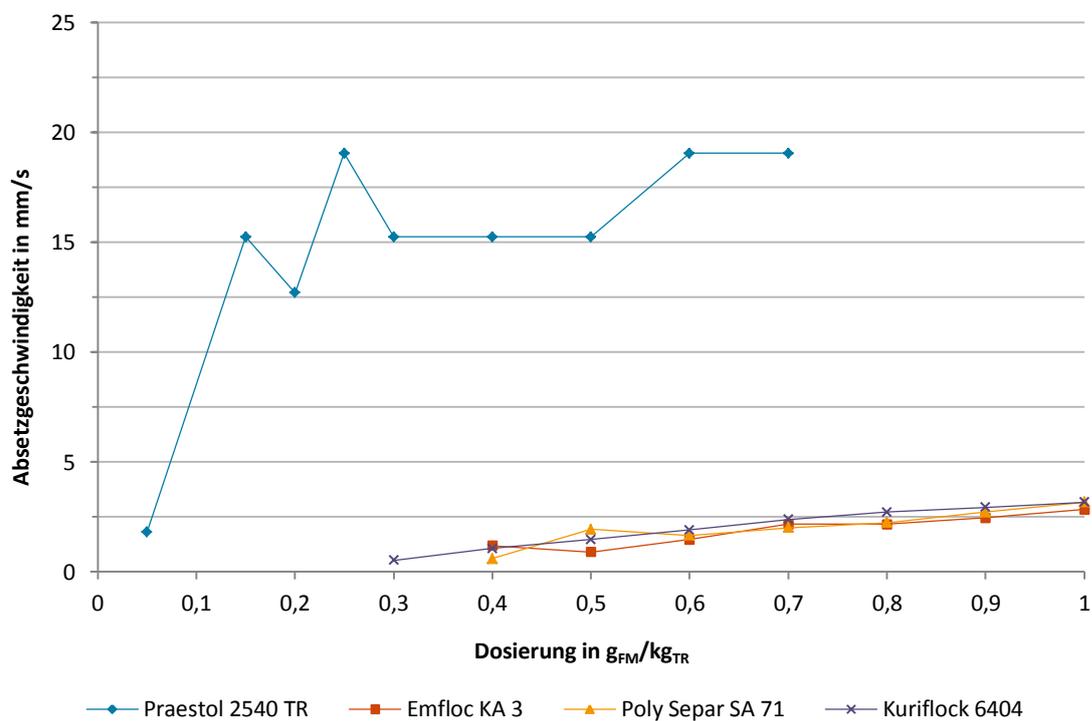


Abbildung B-10: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 7; 20 °C

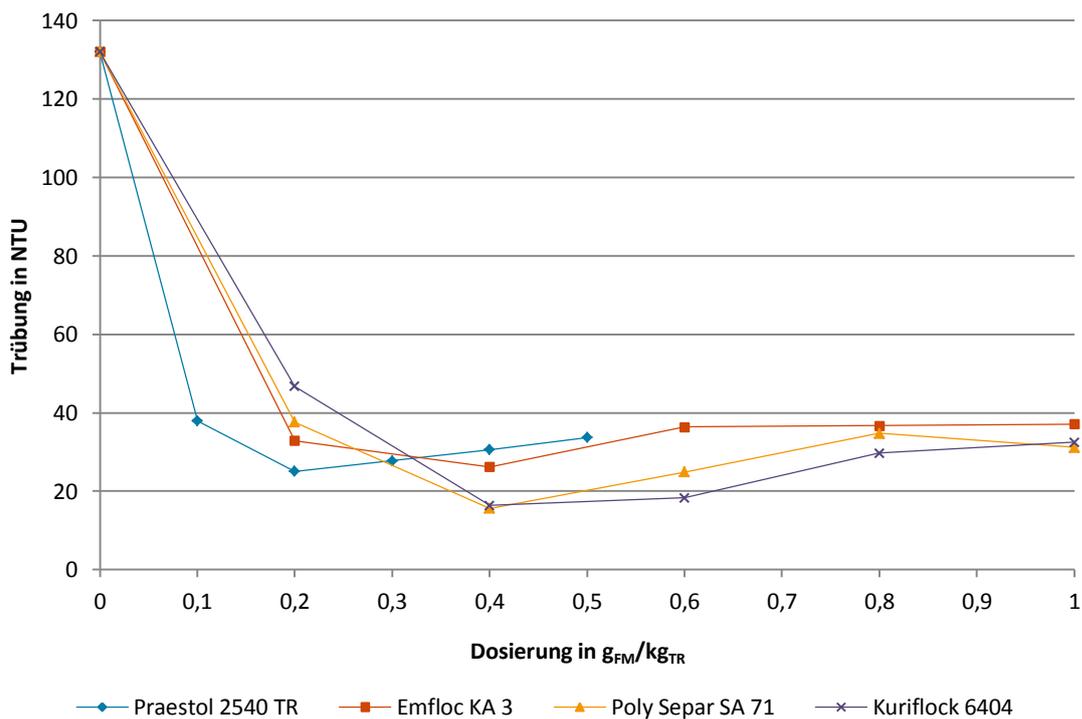


Abbildung B-11: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 7; 25 °C

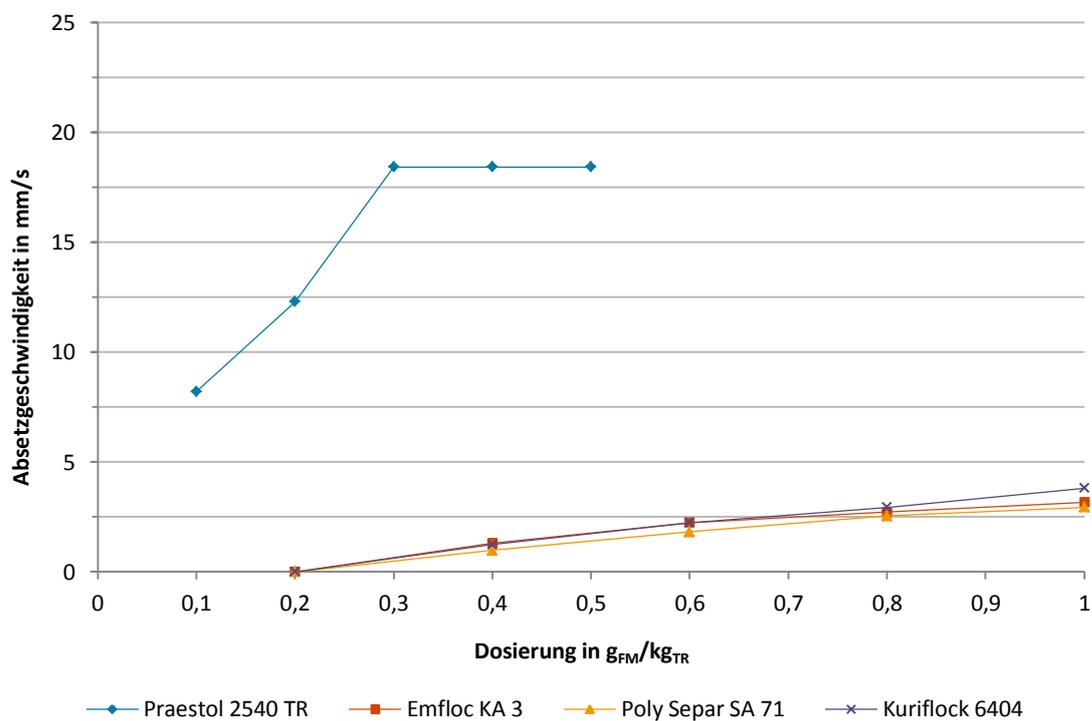


Abbildung B-12: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 7; 25 °C

Versuche mit pH 8,5 und 6 °C / 20 °C / 25 °C

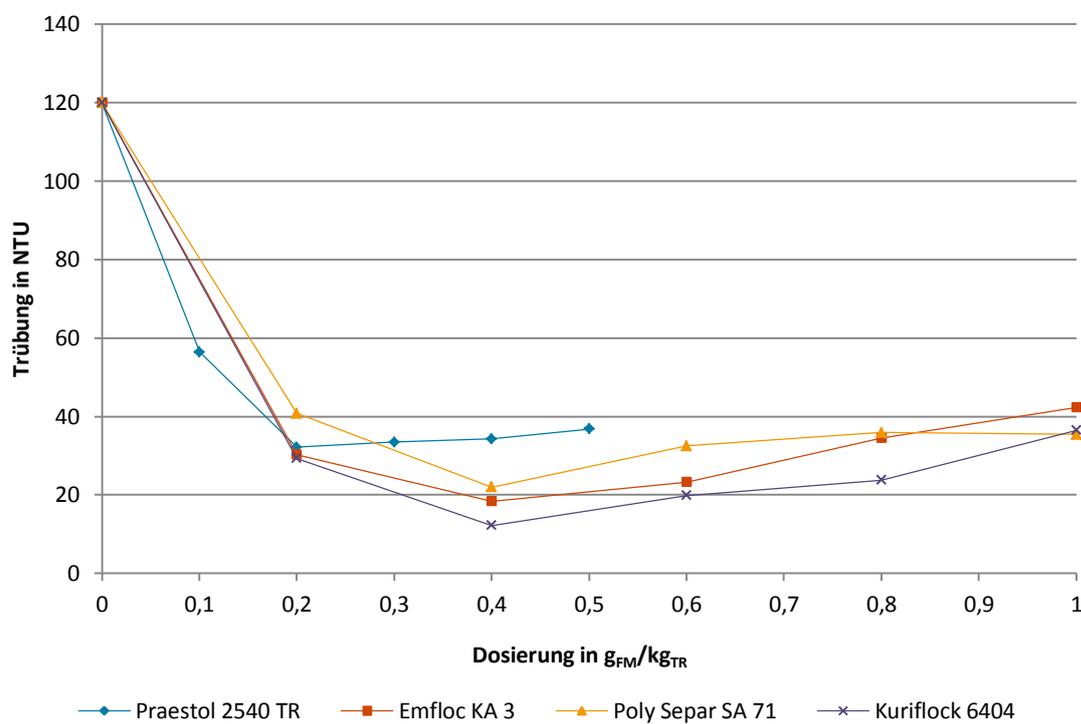


Abbildung B-13: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 8,5; 6 °C

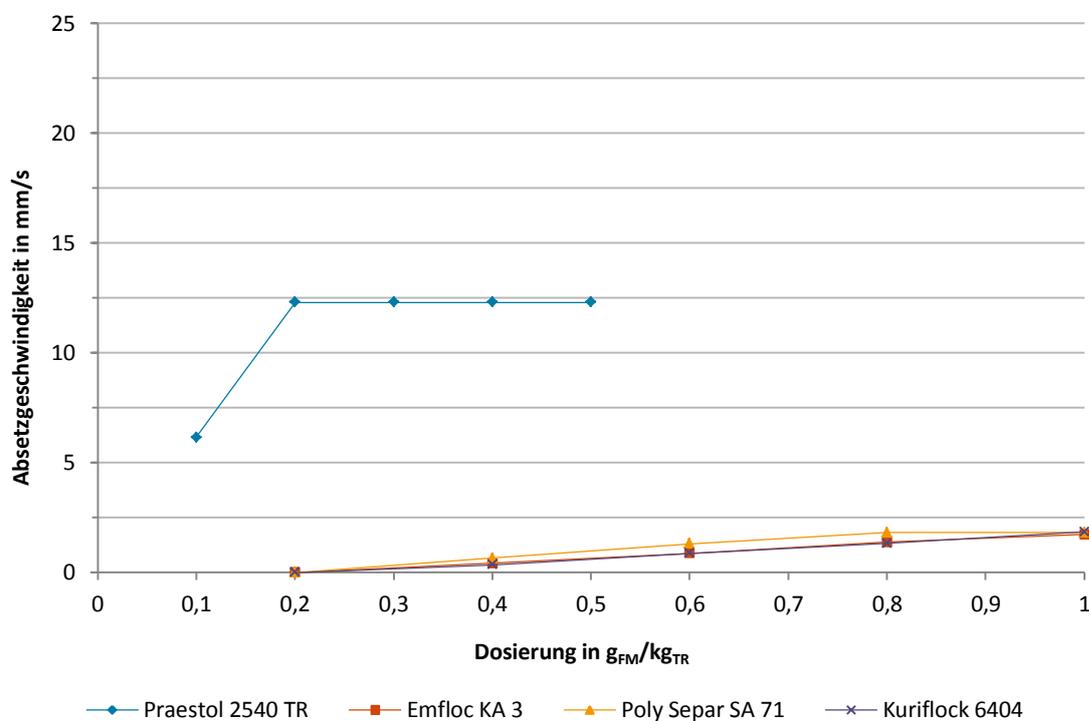


Abbildung B-14: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 8,5; 6 °C

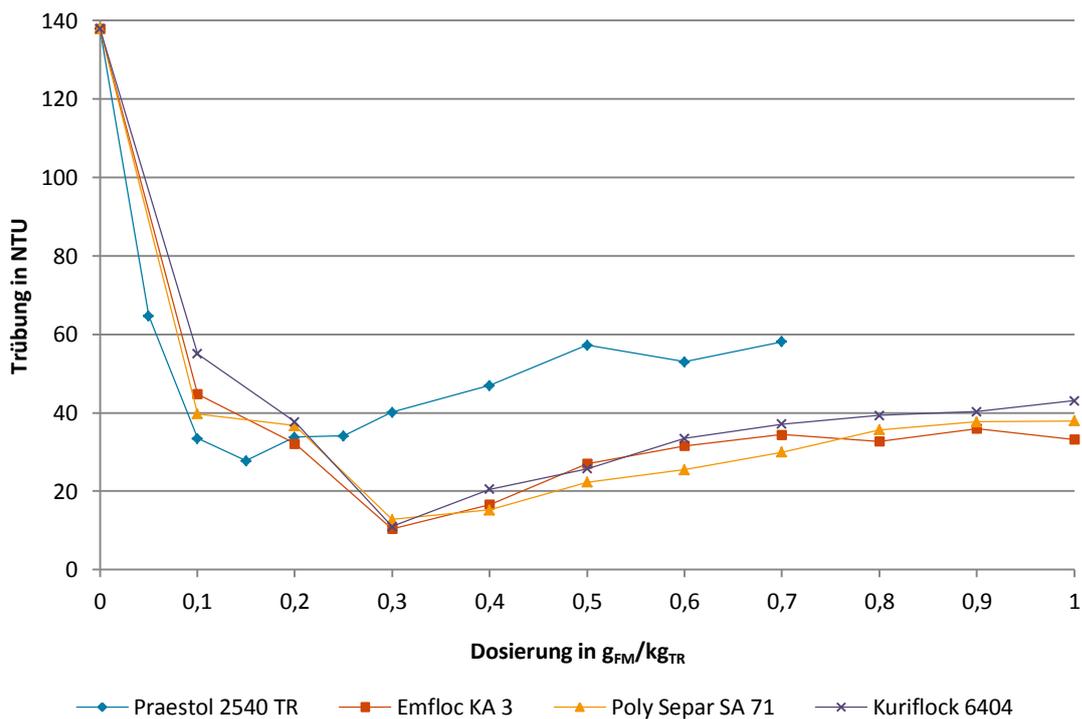


Abbildung B-15: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 8,5; 20 °C

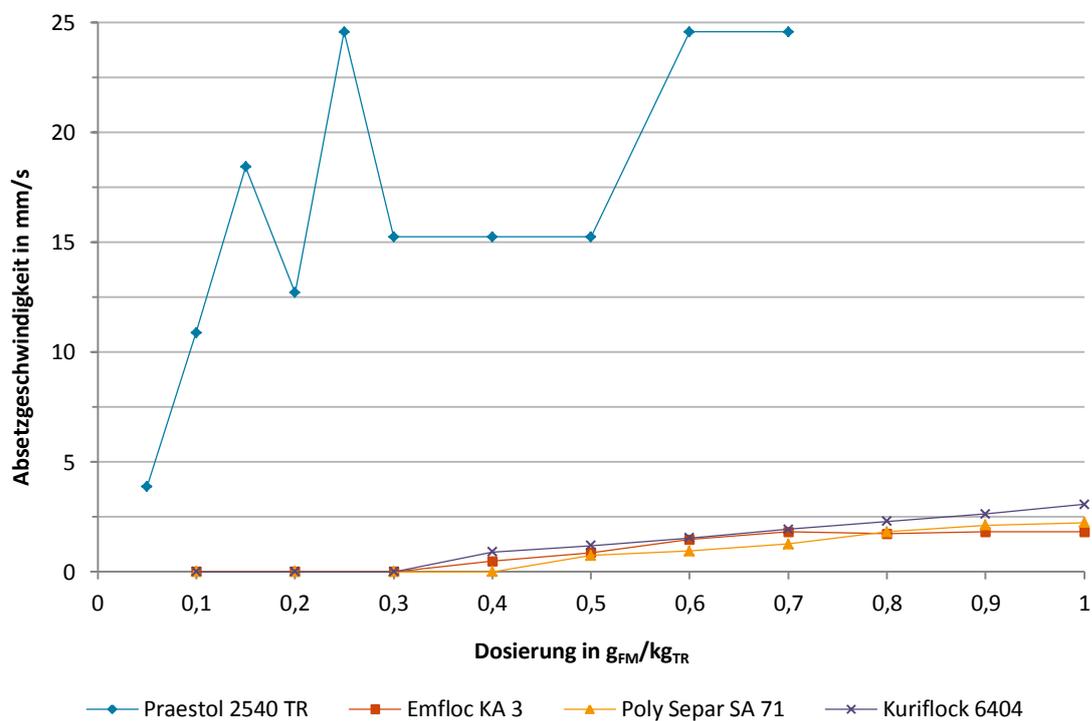


Abbildung B-16: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 8,5; 20 °C

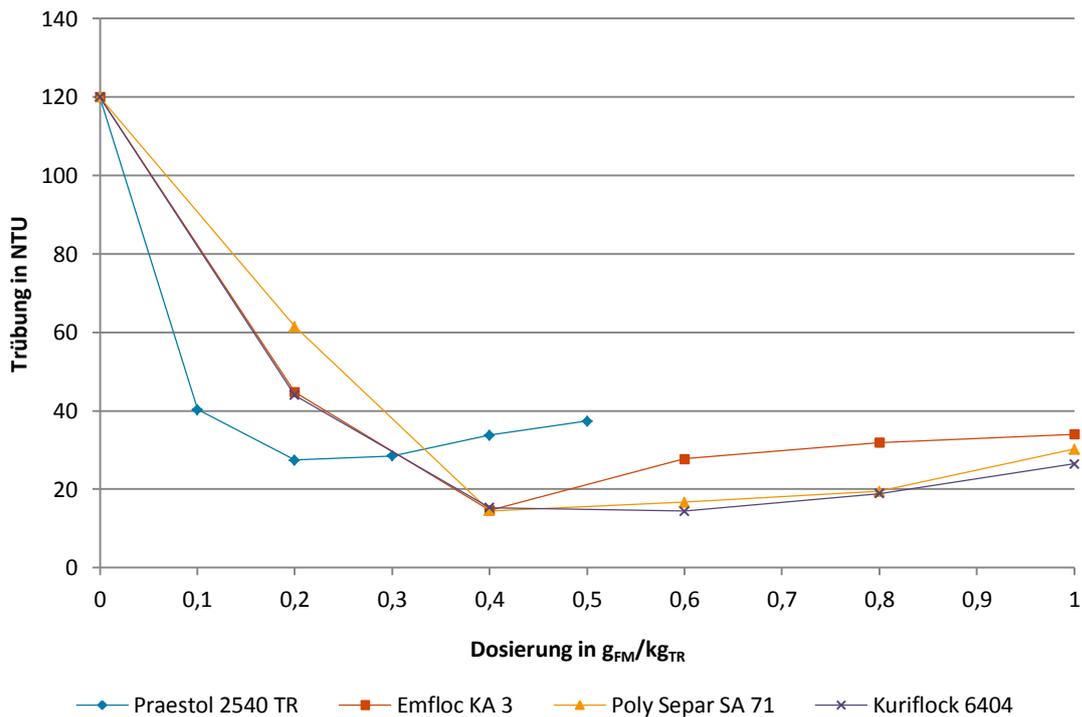


Abbildung B-17: Trübungen der Überstände zur Versuchsserie: pH 8,5; 25 °C

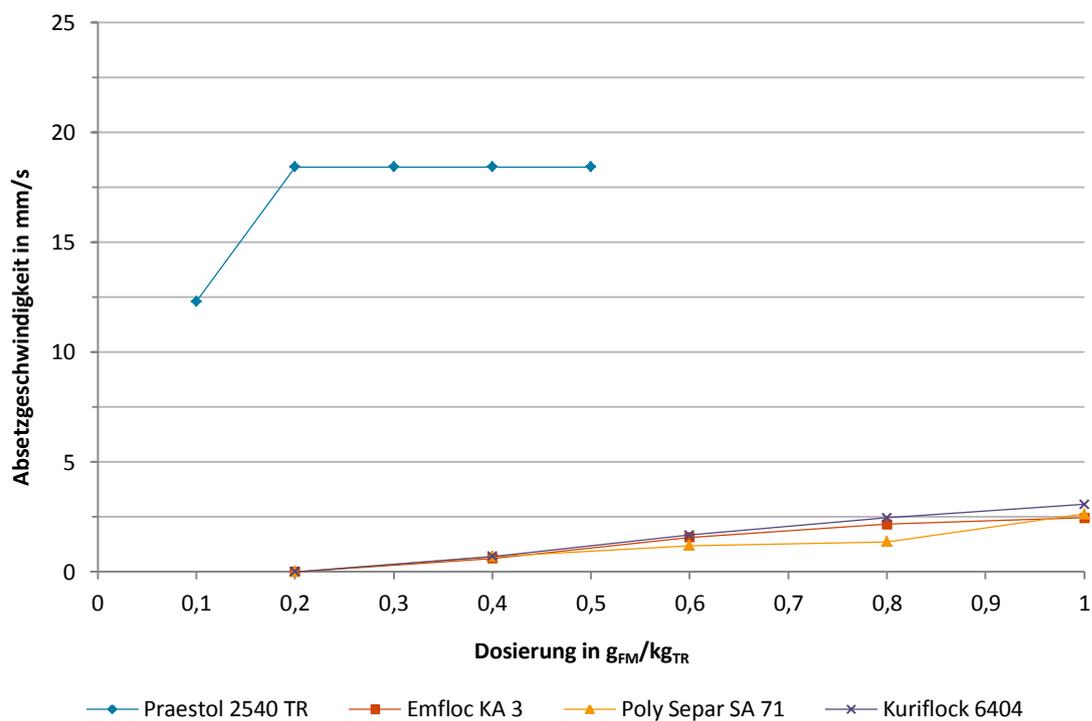


Abbildung B-18: Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen zur Versuchsserie: pH 8,5; 25 °C

Versuchsdaten zu Praestol 2540 TR

Auswertungen zur pH-Wert-Abhängigkeit von Praestol 2540 TR

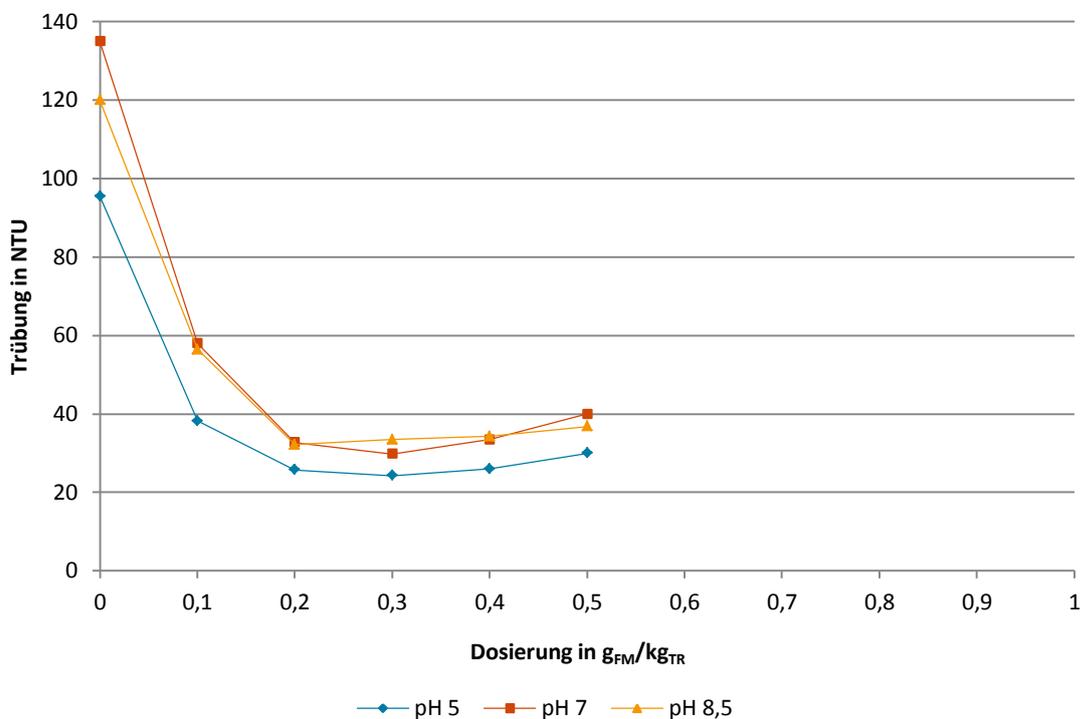


Abbildung B-19: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: 6 °C

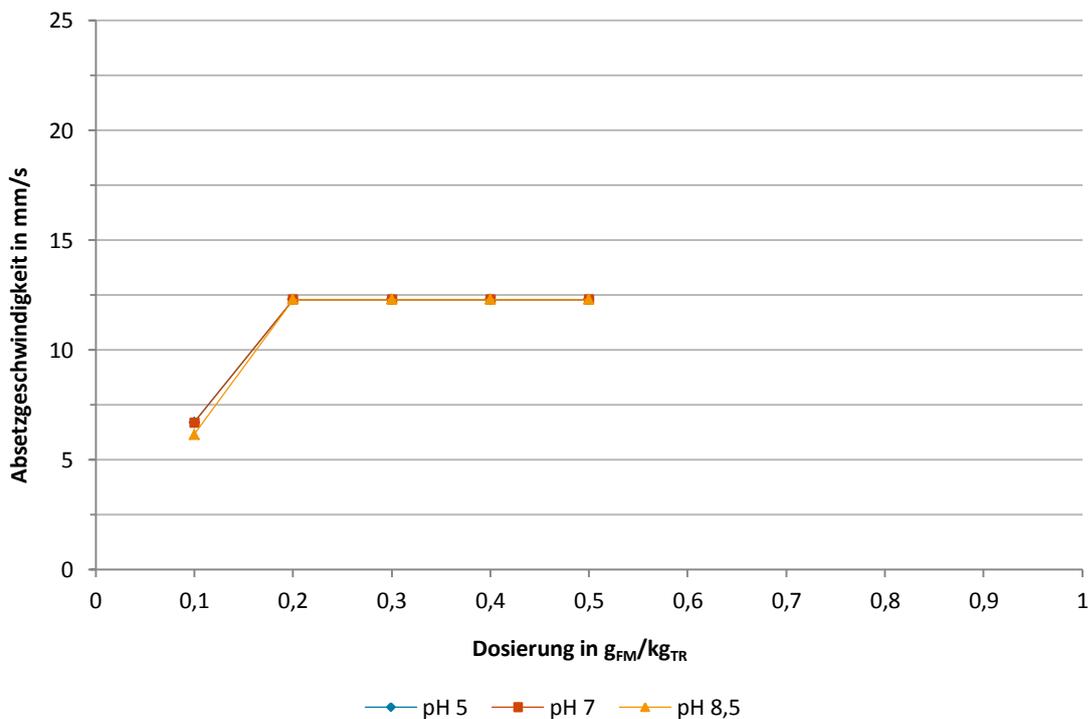


Abbildung B-20: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: 6 °C

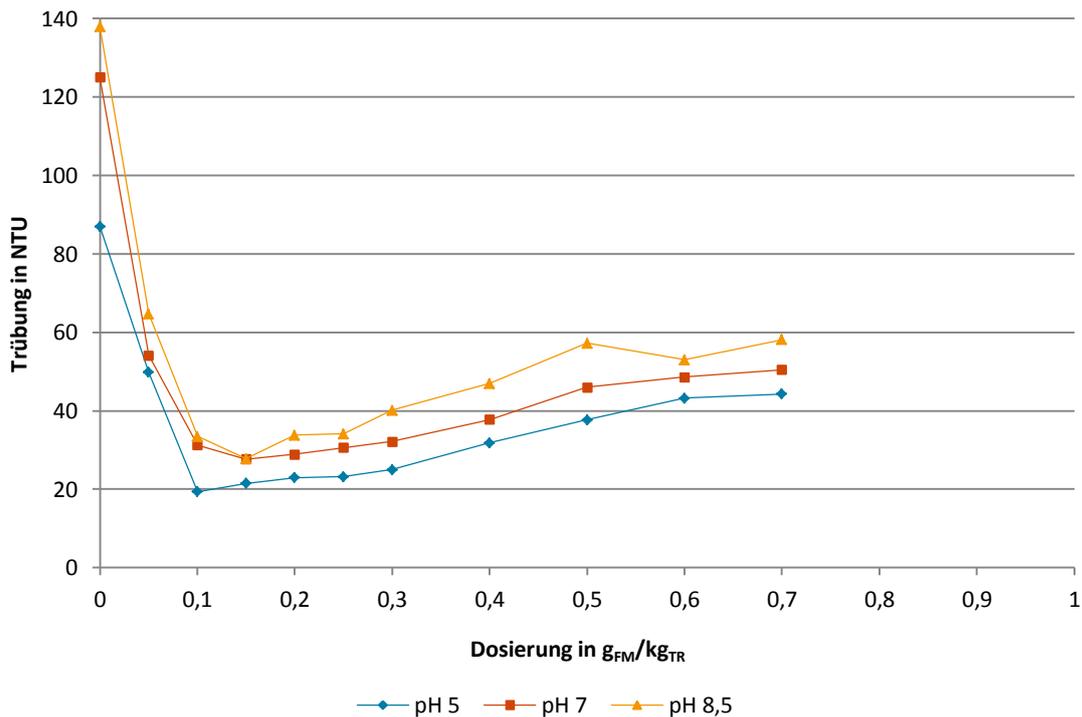


Abbildung B-21: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: 20 °C

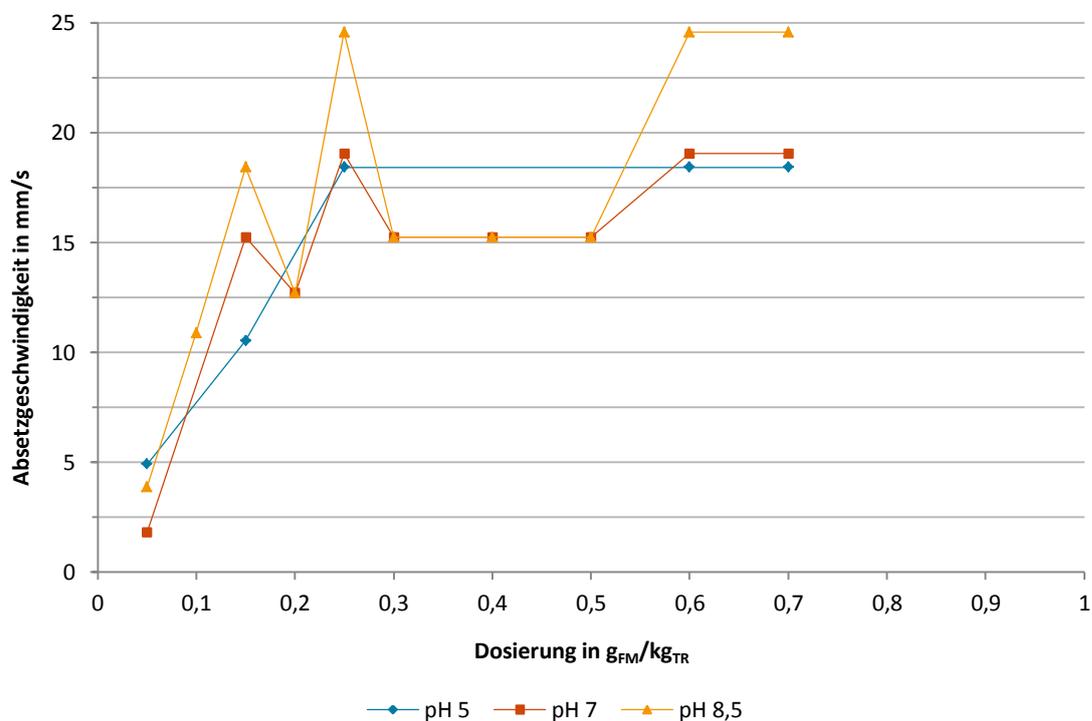


Abbildung B-22: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: 20 °C

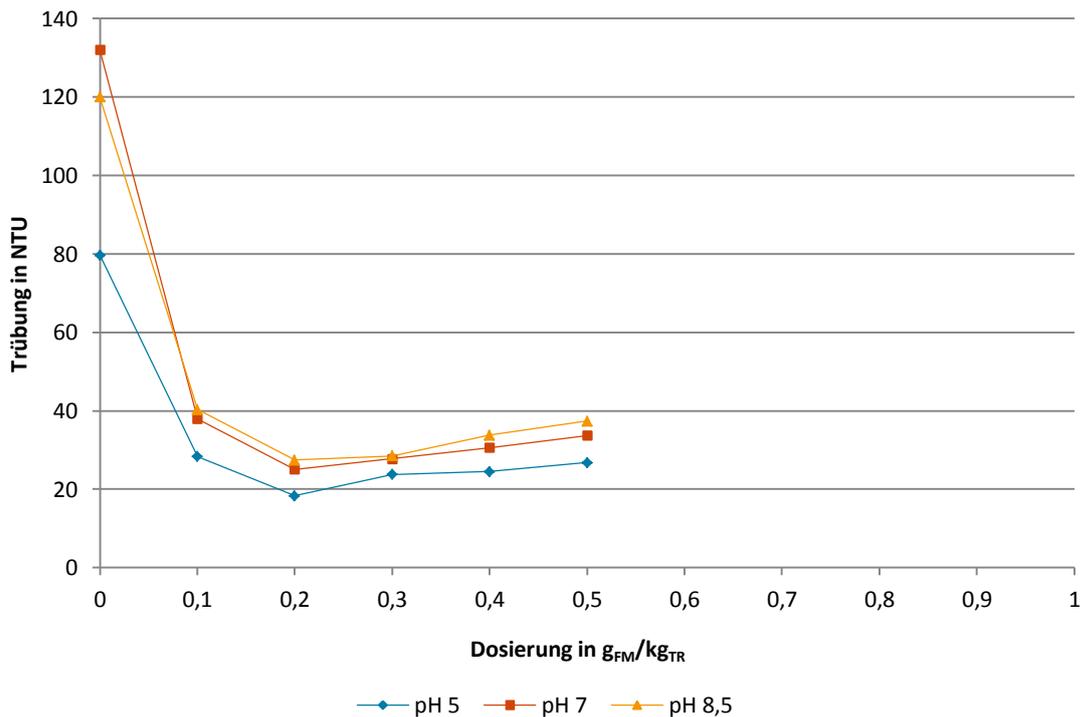


Abbildung B-23: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: 25 °C

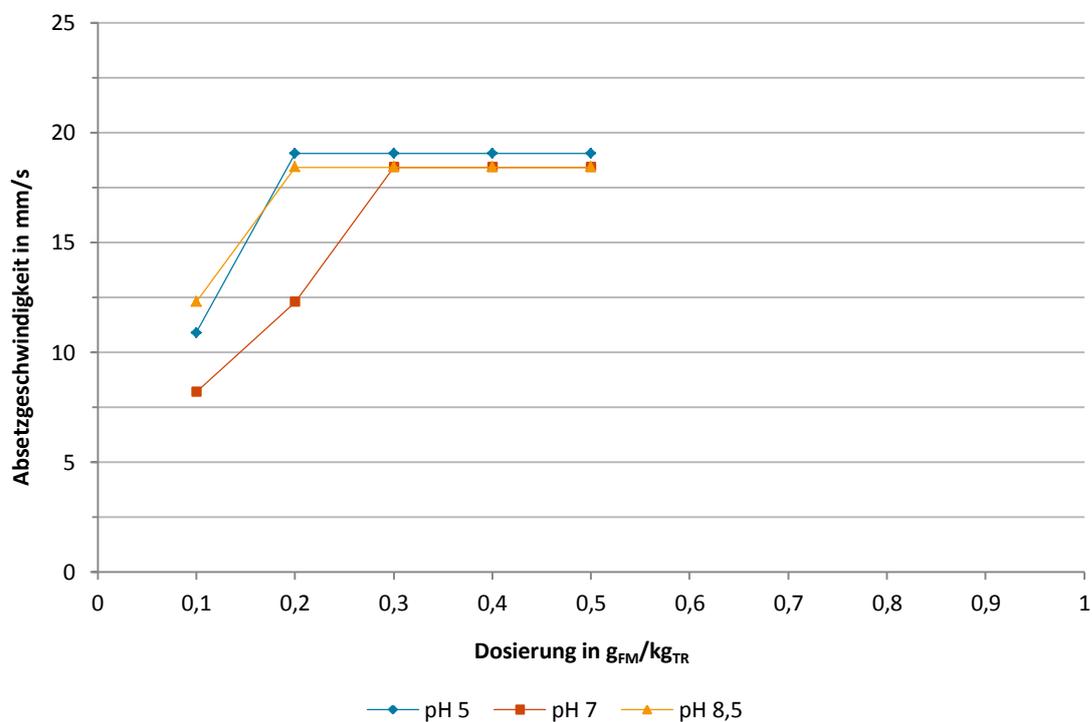


Abbildung B-24: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: 25 °C

Auswertungen zur Temperatur-Abhängigkeit von Praestol 2540 TR

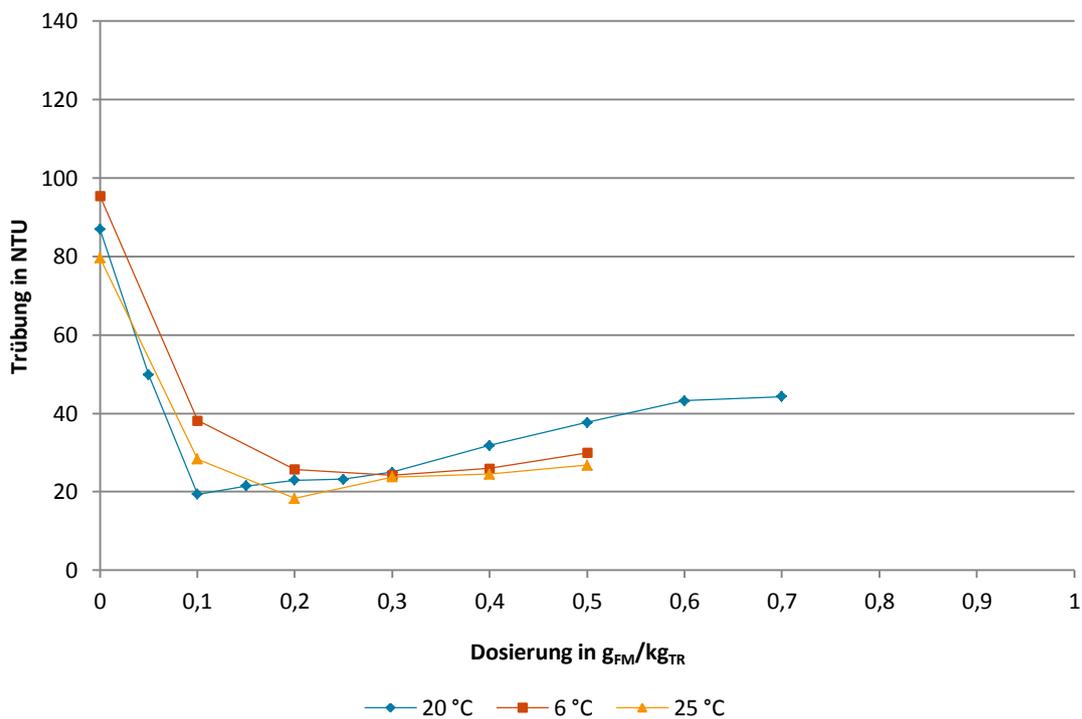


Abbildung B-25: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 5

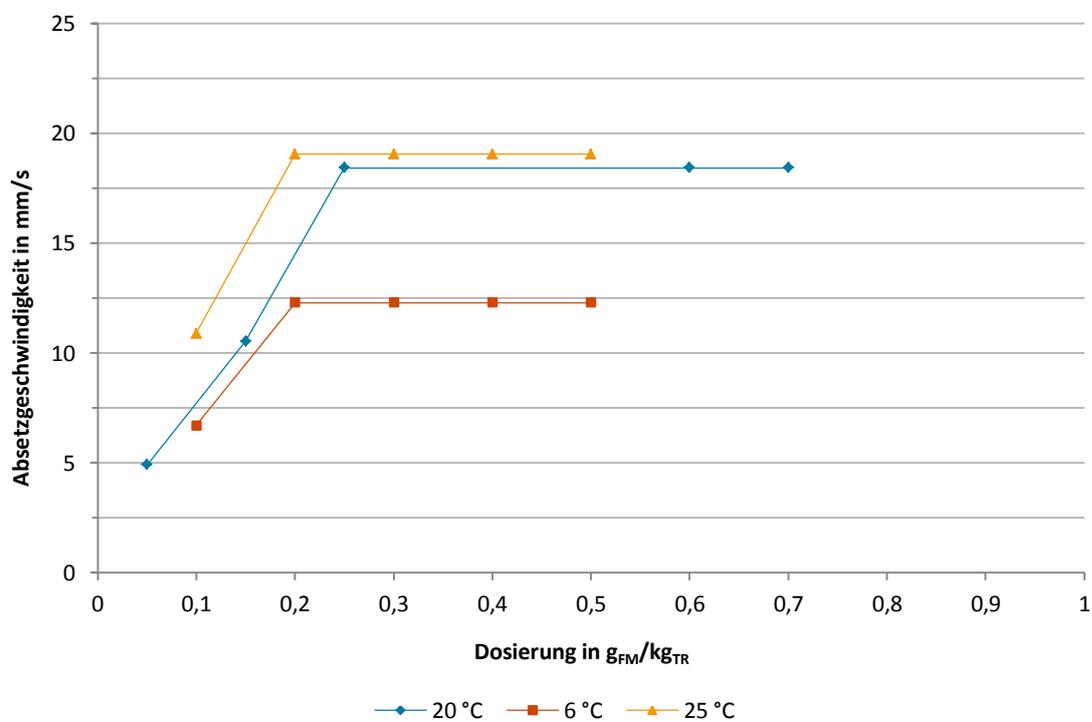


Abbildung B-26: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 5

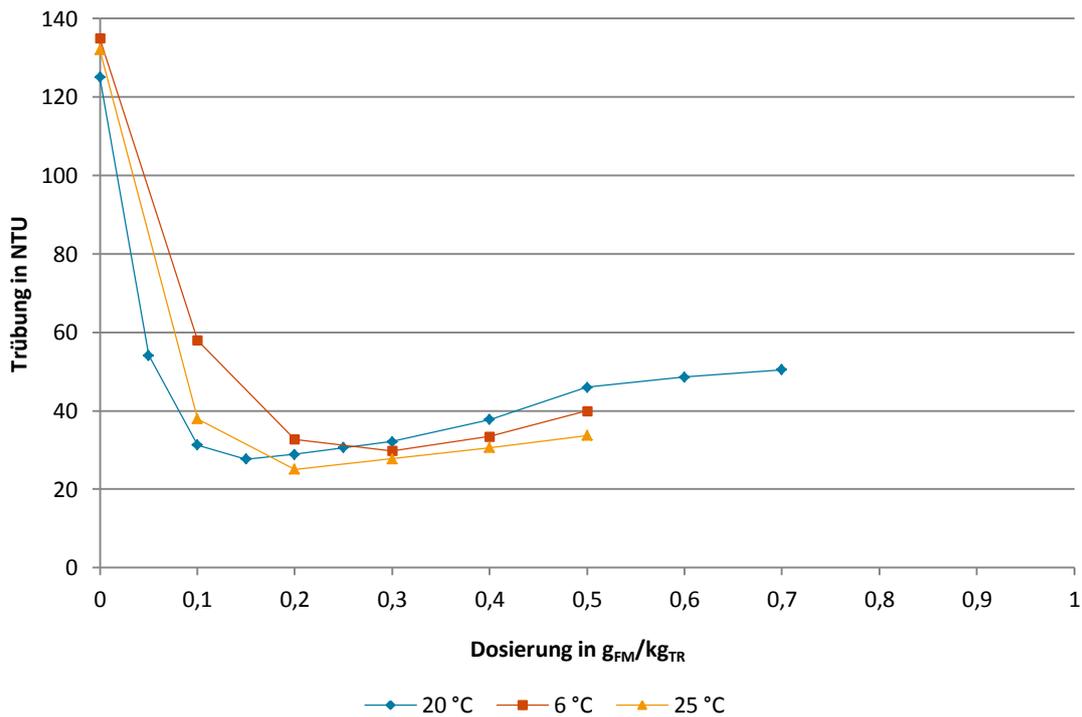


Abbildung B-27: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 7

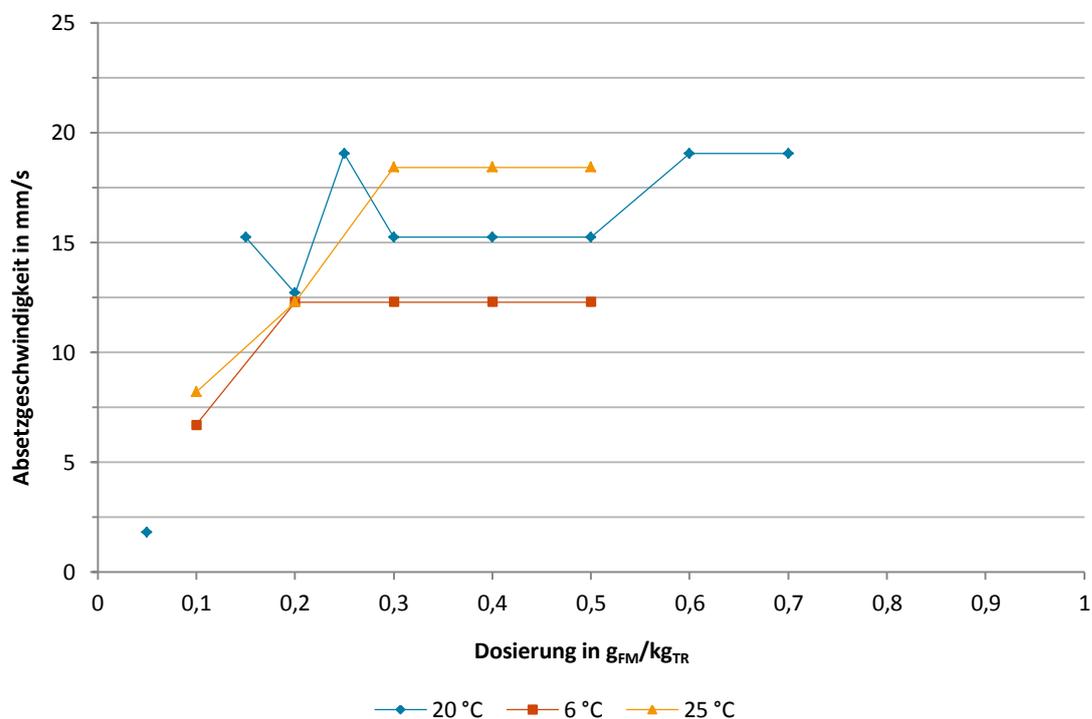


Abbildung B-28: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 7

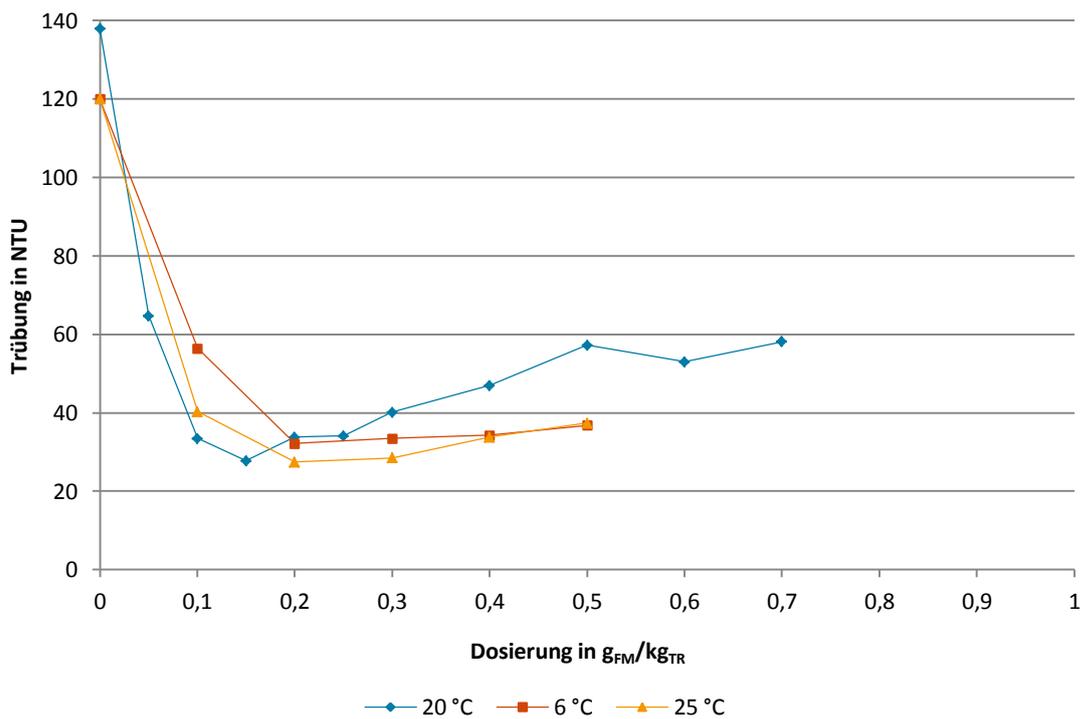


Abbildung B-29: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 8,5

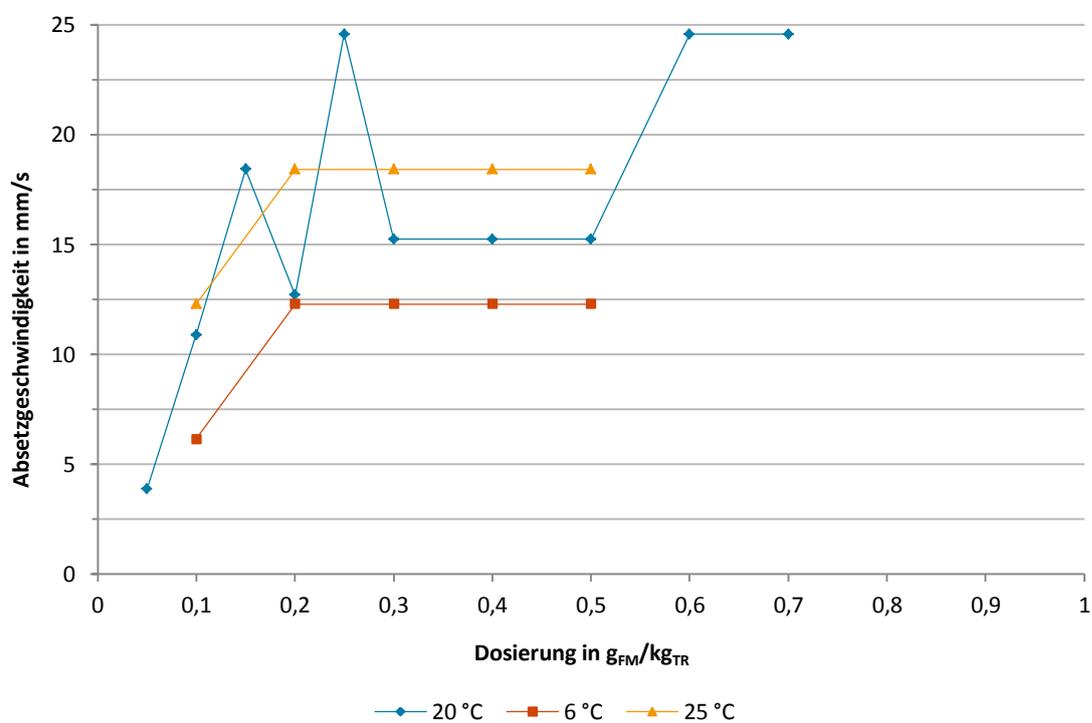


Abbildung B-30: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 8,5

Auswertung zum TOC und TNb unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR

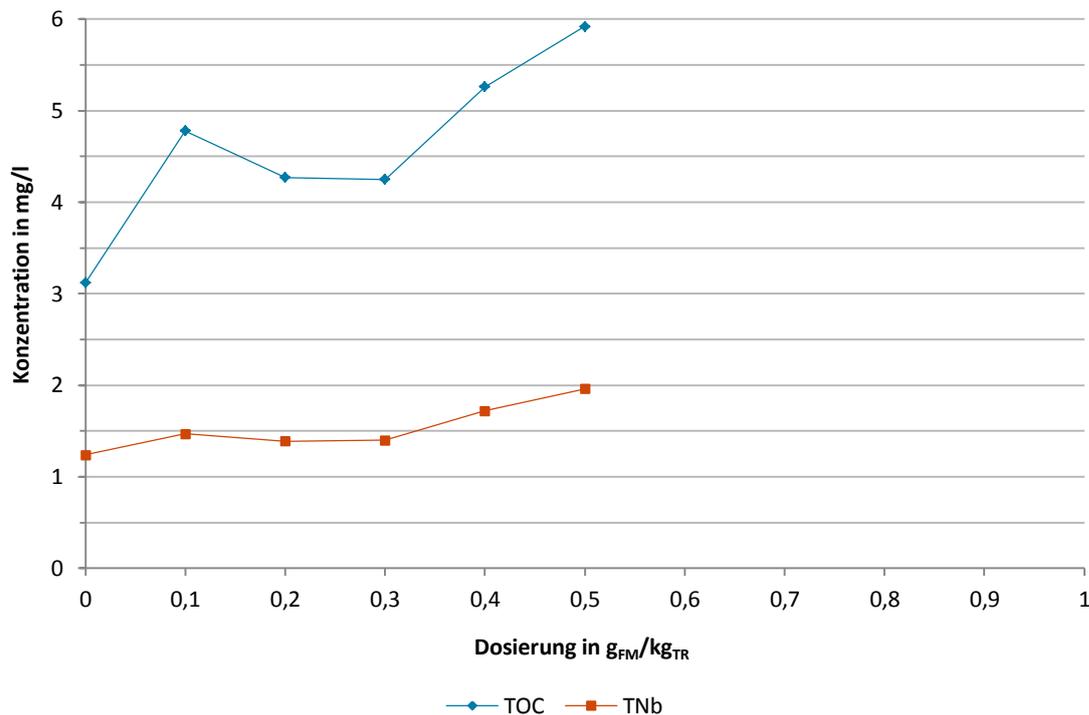


Abbildung B-31: Konzentration der Summenparameter TOC und TNb in mg/l im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 7; 20 °C

Auswertung zum Gesamttrockenrückstand und Glühverlust unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR

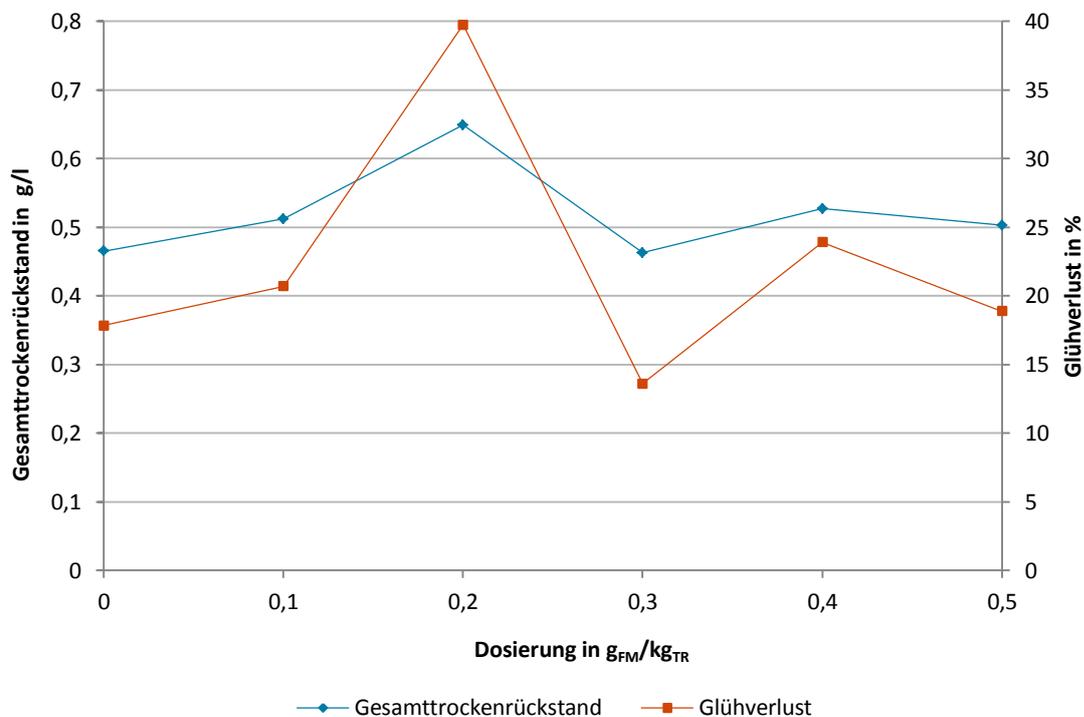


Abbildung B-32: Gesamttrockenrückstand und Glühverlust im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR zur Versuchsserie: pH 8,5; 20 °C

Versuchsdaten zu Emfloc KA 3

Auswertungen zur pH-Wert-Abhängigkeit von Emfloc KA 3

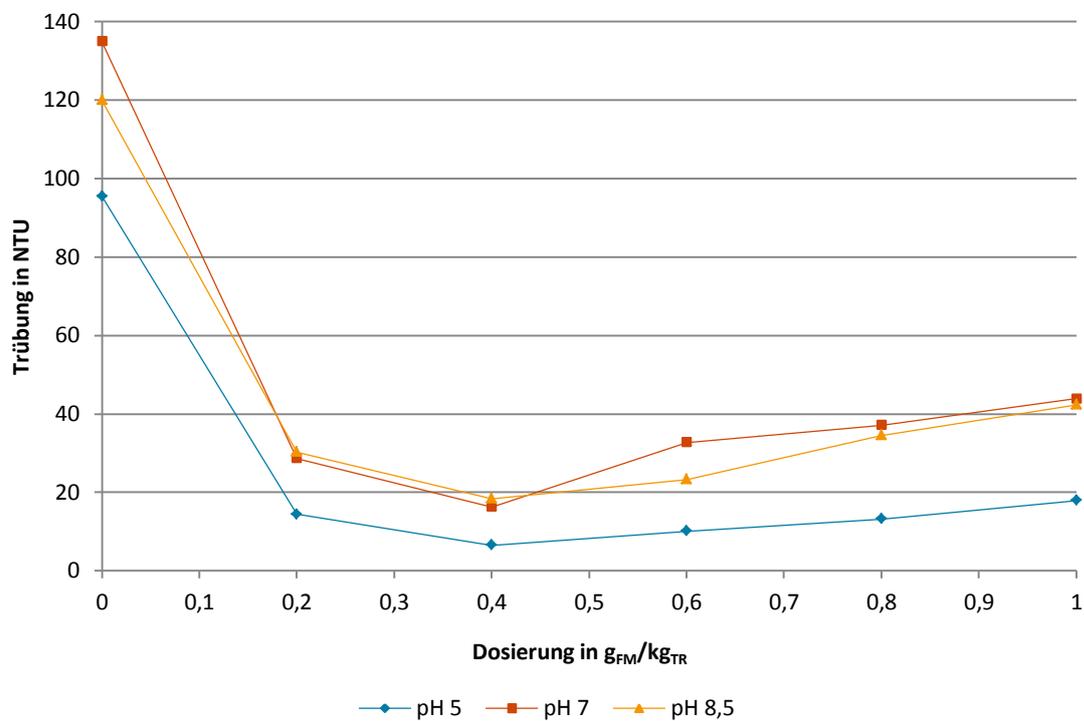


Abbildung B-33: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: 6 °C

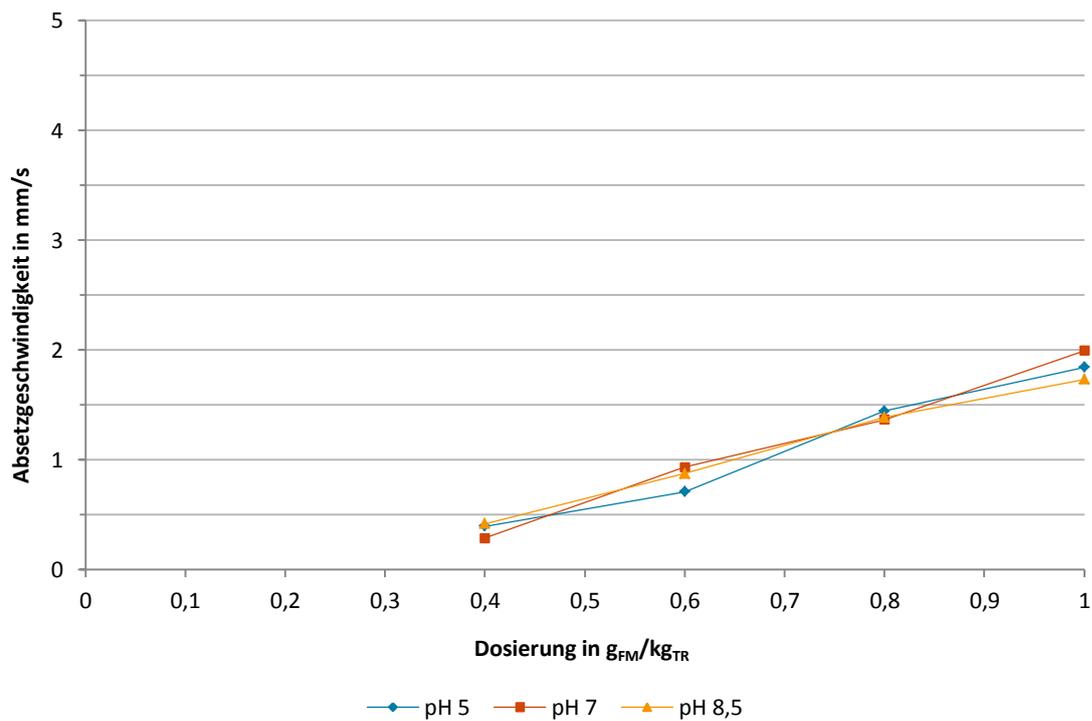


Abbildung B-34: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: 6 °C

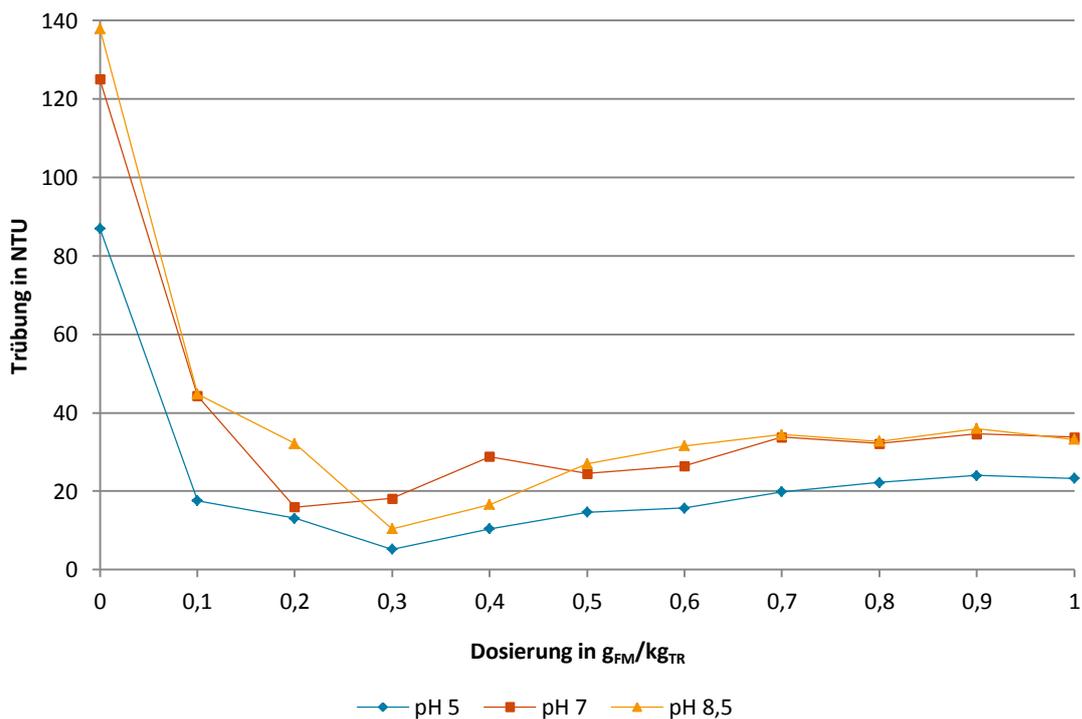


Abbildung B-35: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: 20 °C

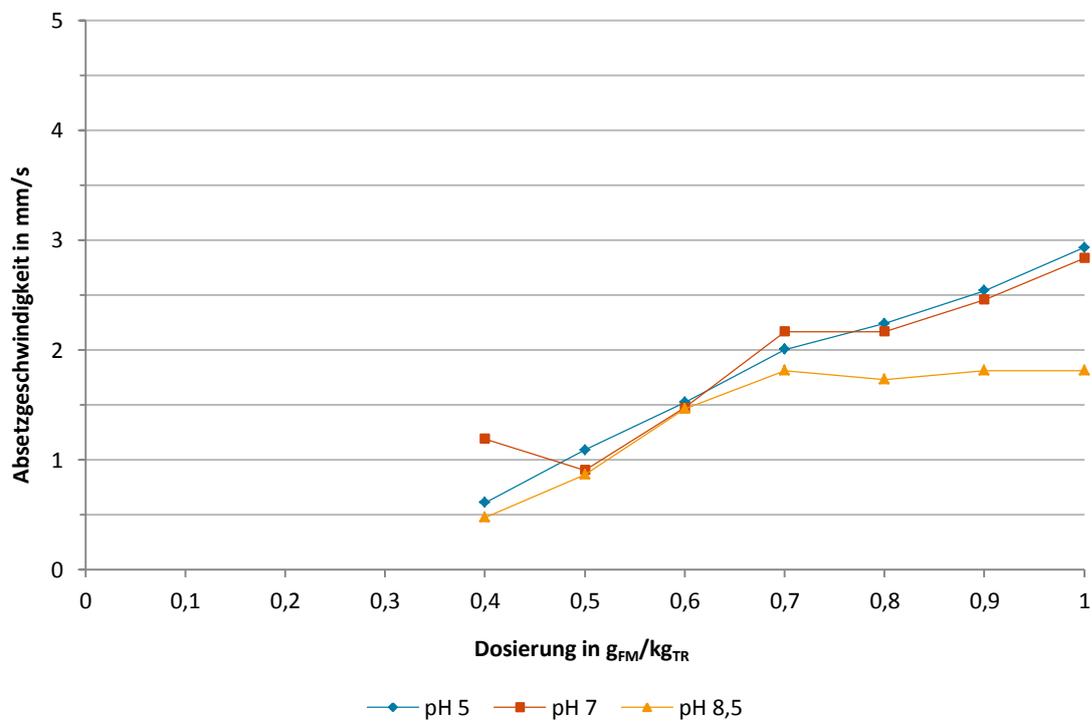


Abbildung B-36: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: 20 °C

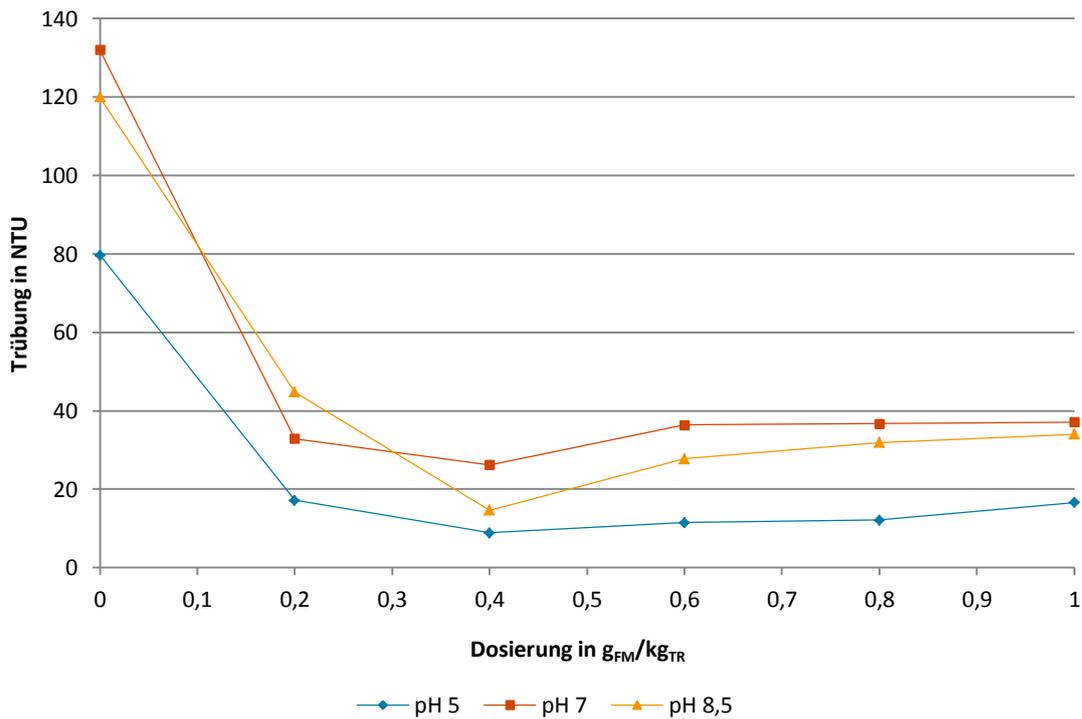


Abbildung B-37: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: 25 °C

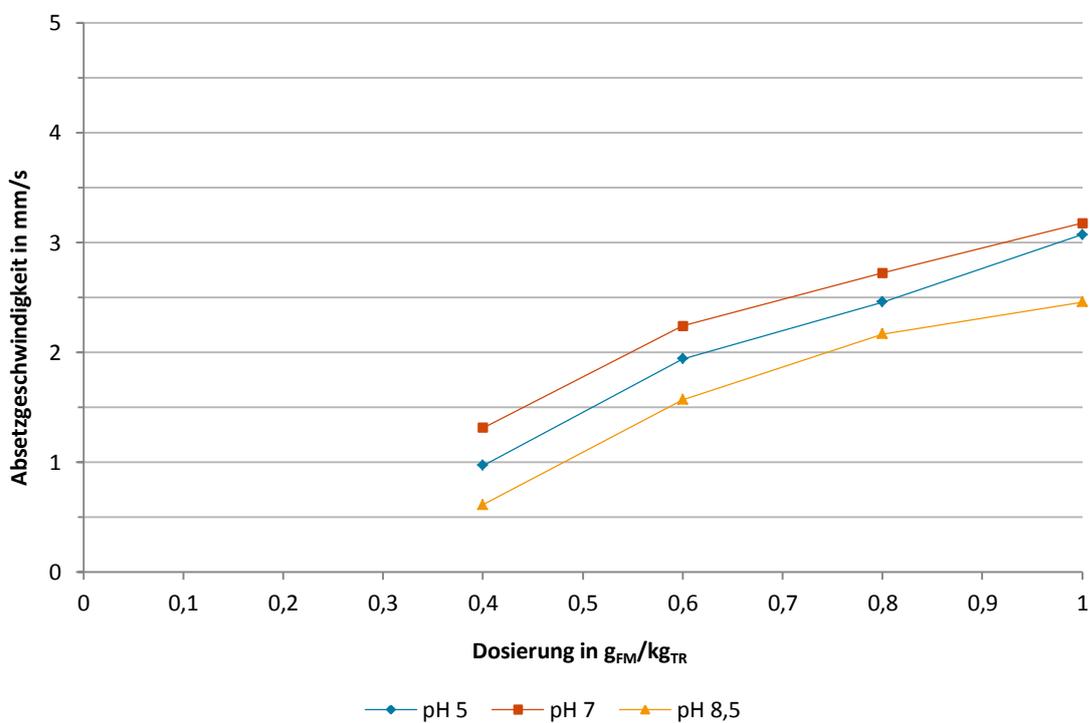


Abbildung B-38: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: 25 °C

Auswertungen zur Temperatur-Abhängigkeit von Emfloc KA 3

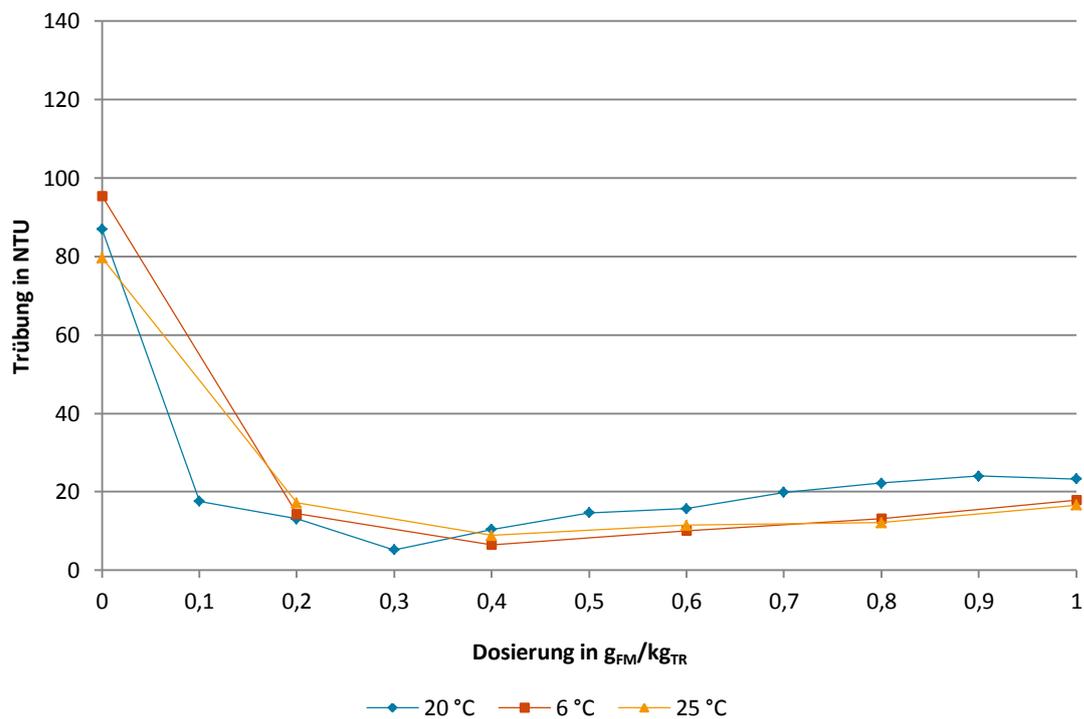


Abbildung B-39: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 5

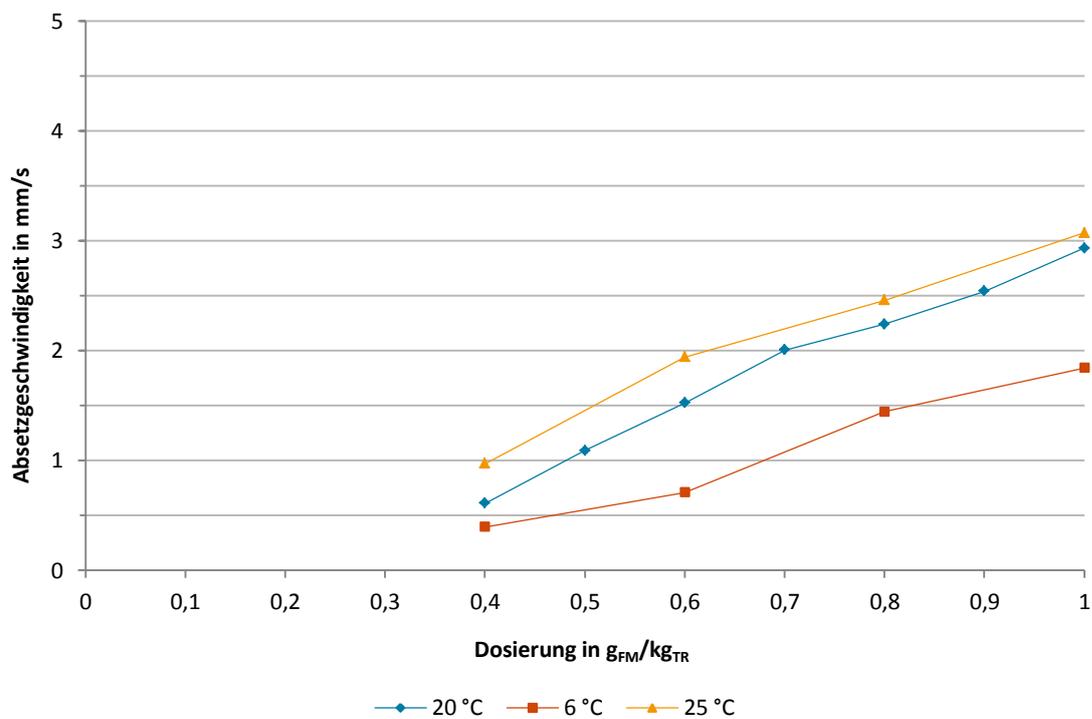


Abbildung B-40: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 5

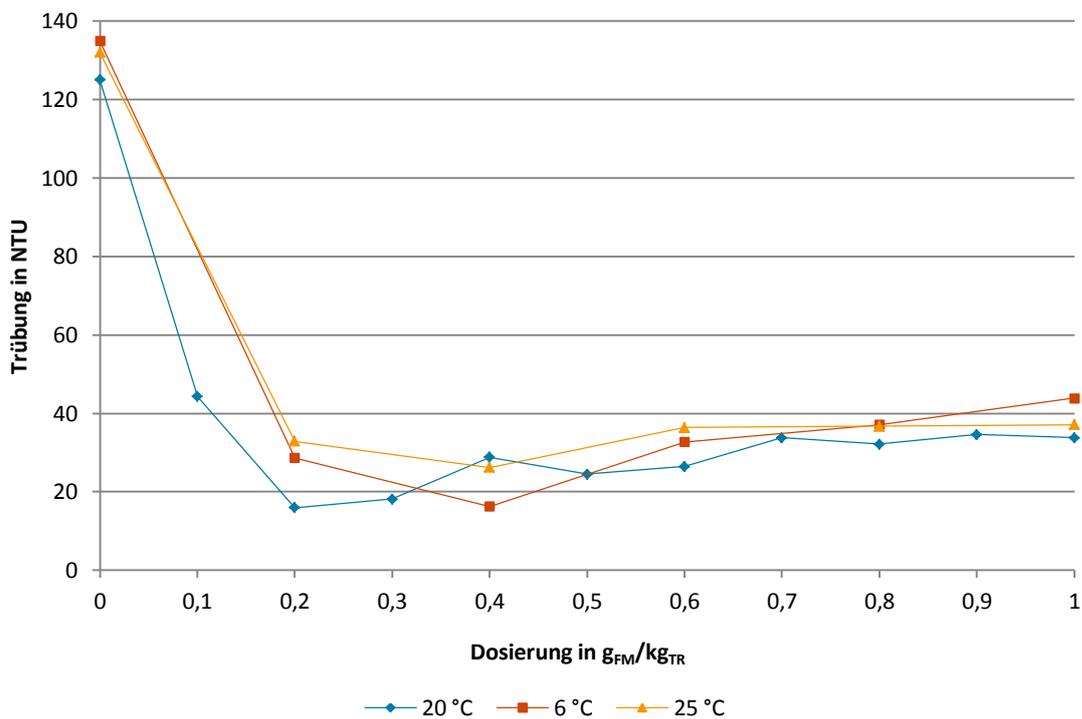


Abbildung B-41: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 7

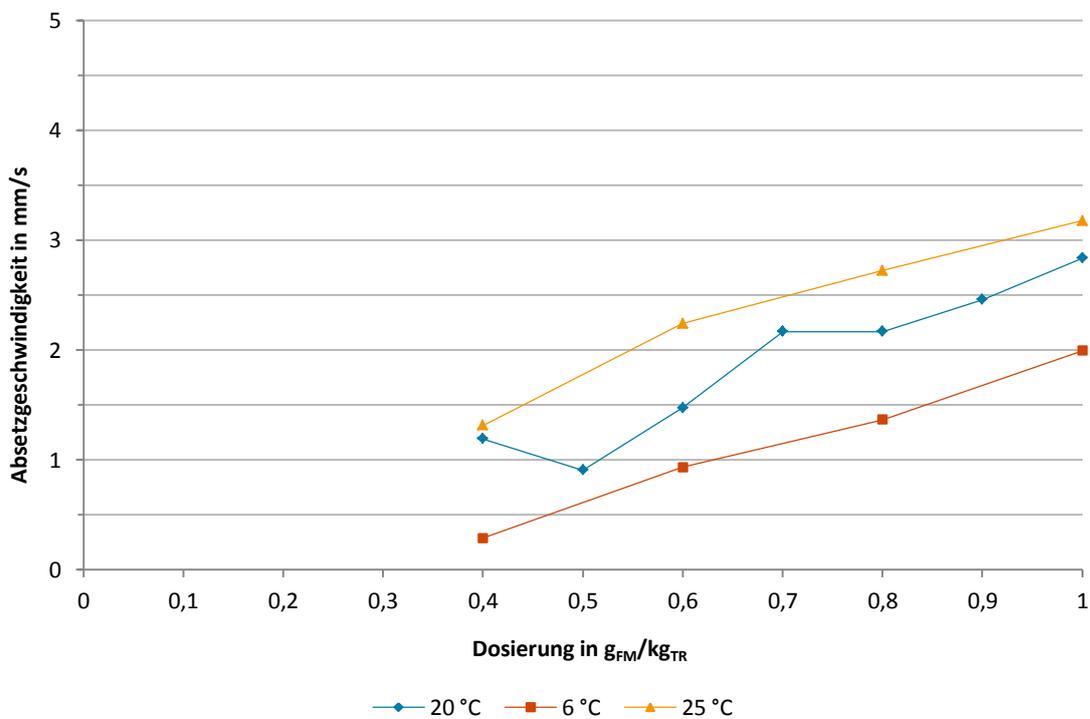


Abbildung B-42: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 7

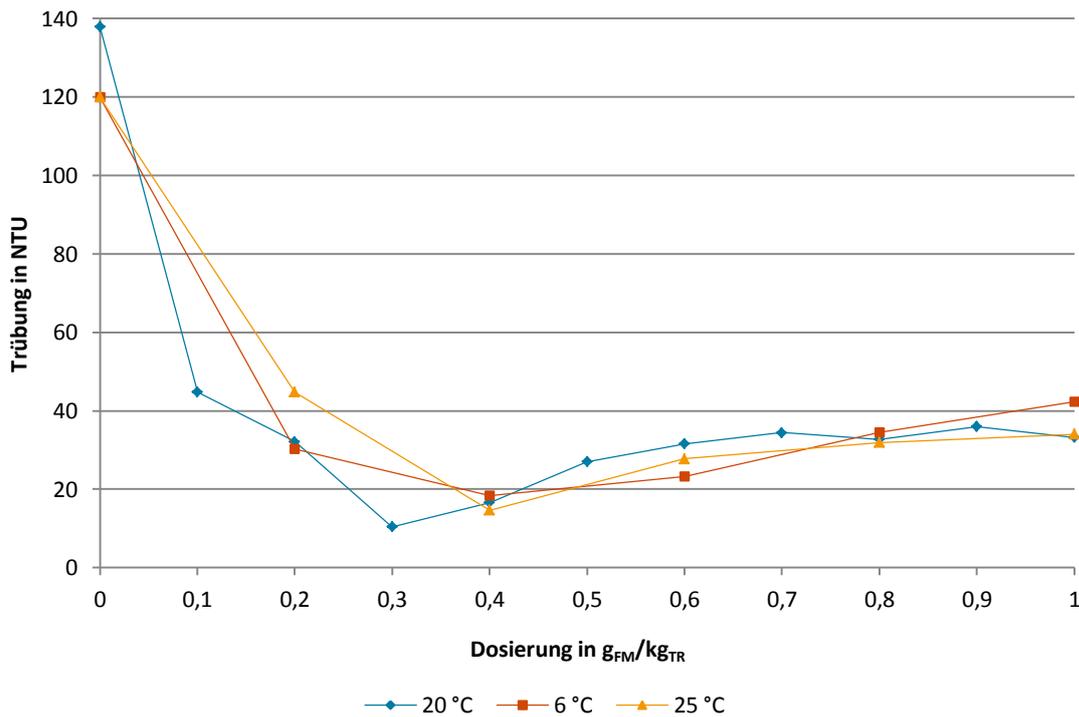


Abbildung B-43: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 8,5

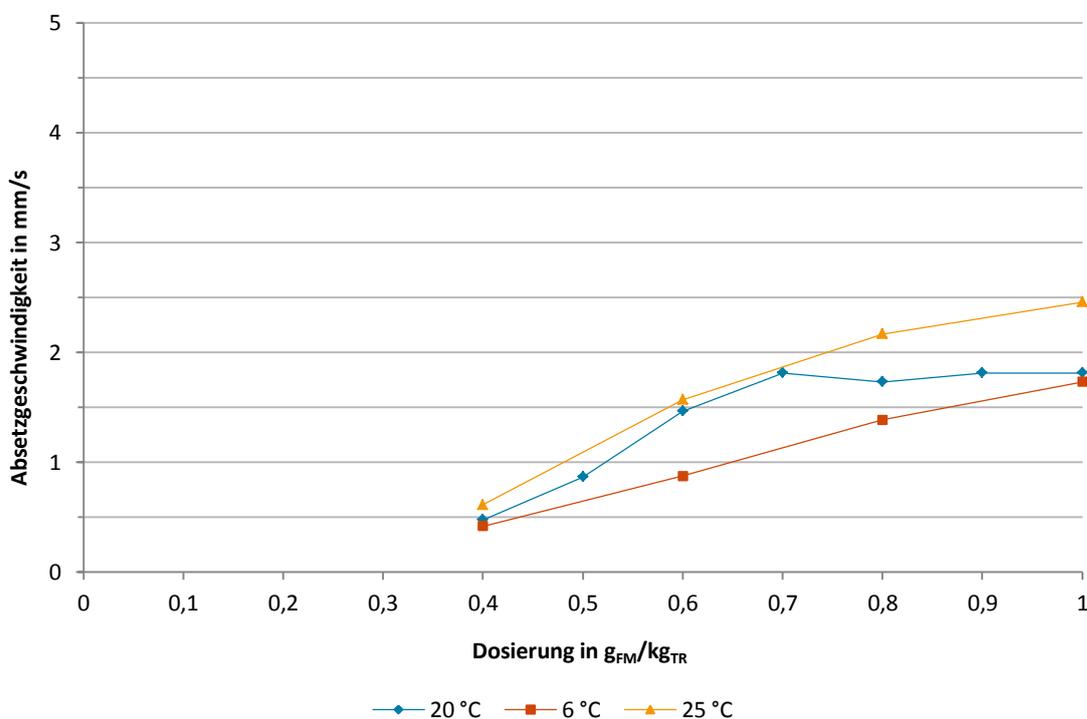


Abbildung B-44: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 8,5

Auswertung zum TOC und TNb unter dem Einsatz von Emfloc KA 3

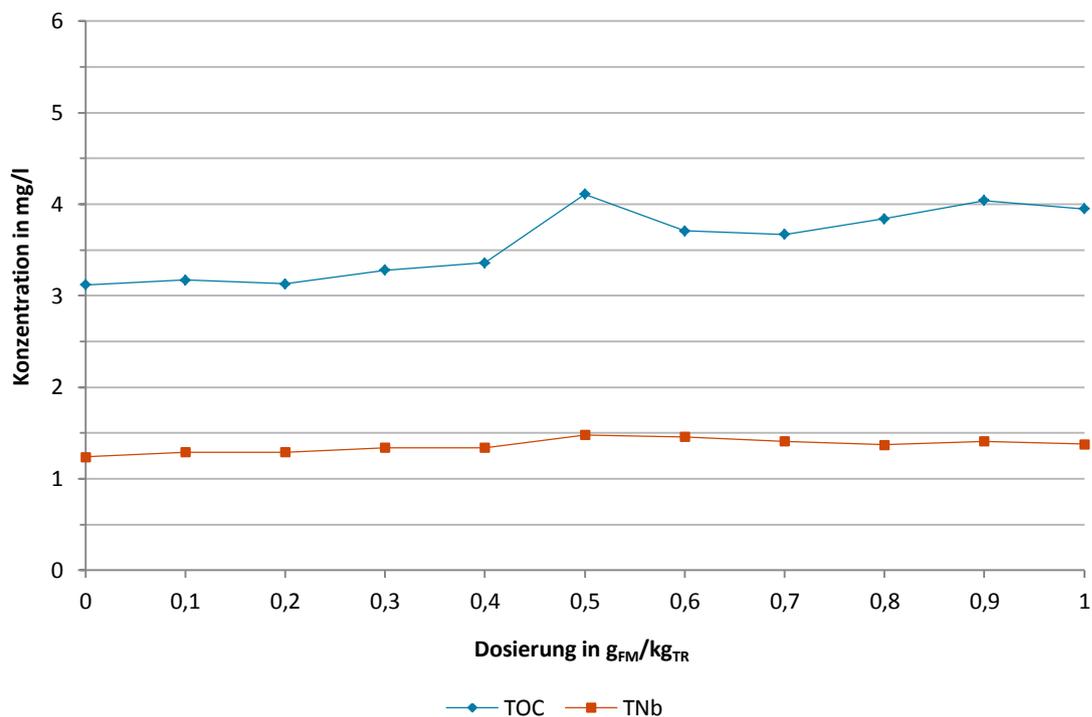


Abbildung B-45: Konzentration der Summenparameter TOC und TNb in mg/l im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 7; 20 °C

Auswertung zum Gesamttrockenrückstand und Glühverlust unter dem Einsatz von Emfloc KA 3

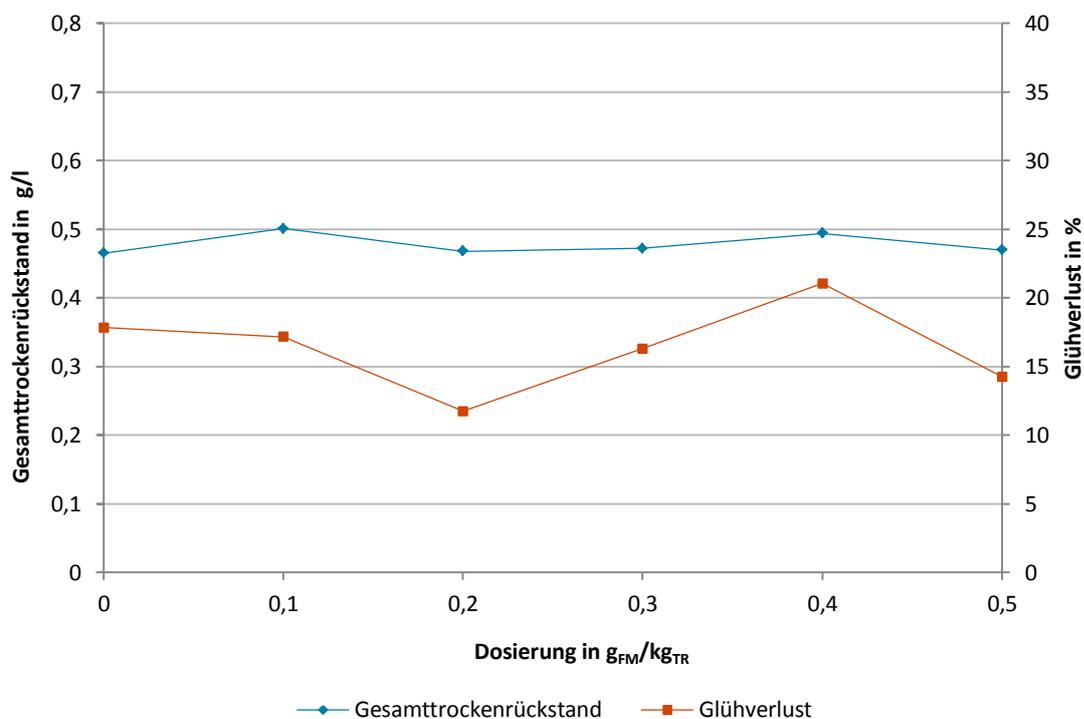


Abbildung B-46: Gesamttrockenrückstand und Glühverlust im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 zur Versuchsserie: pH 8,5; 20 °C

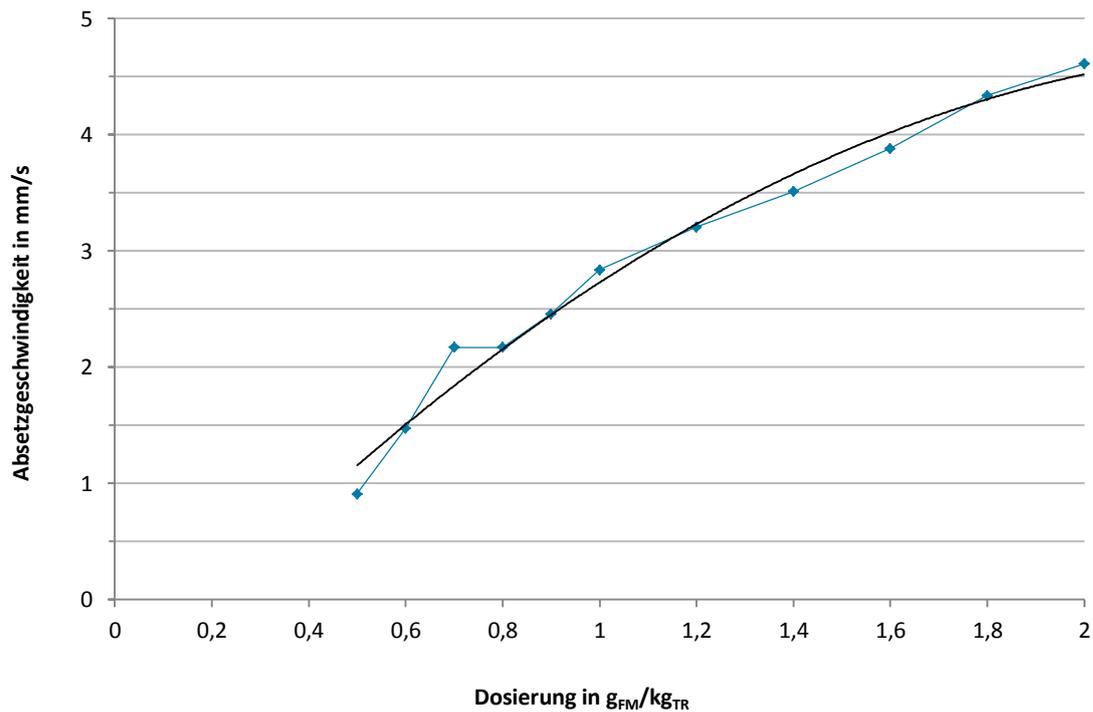


Abbildung B-47: Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Emfloc KA 3 in ergänzenden Untersuchungen mit Dosierungen bis zu 2 g_{FM}/kg_{TR}; 20°C, pH 7, KWW Blessem; Ergänzt durch eine polynomische Trendlinie zur Veranschaulichung

Versuchsdaten zu Poly Separ SA 71

Auswertungen zur pH-Wert-Abhängigkeit von Poly Separ SA 71

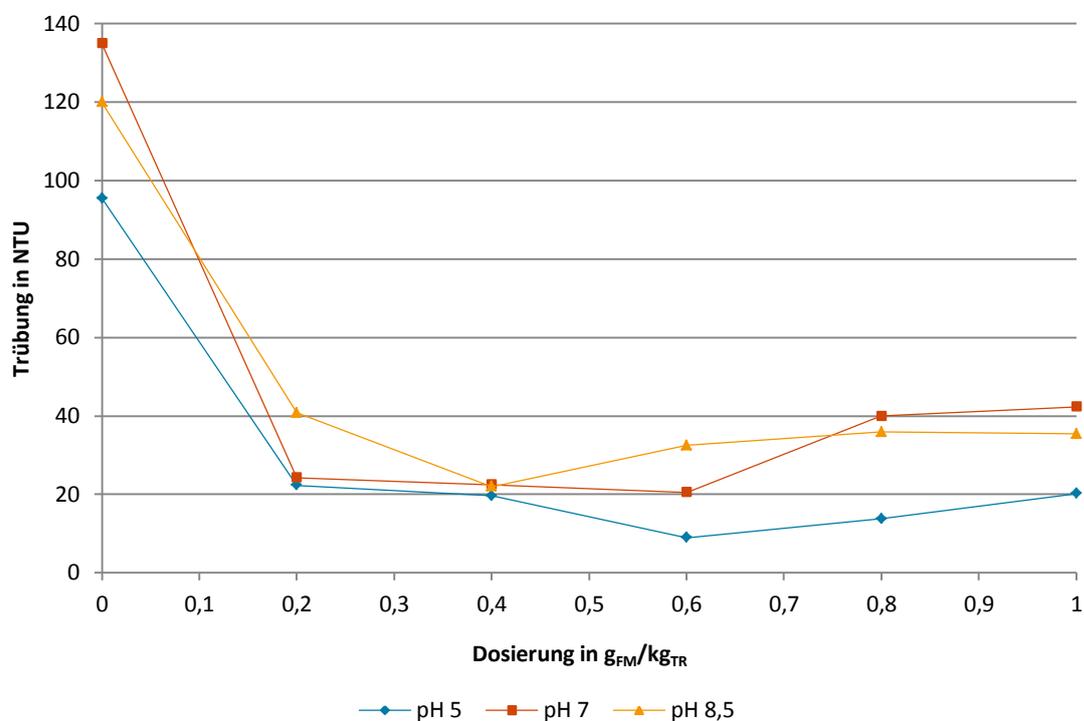


Abbildung B-48: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: 6 °C

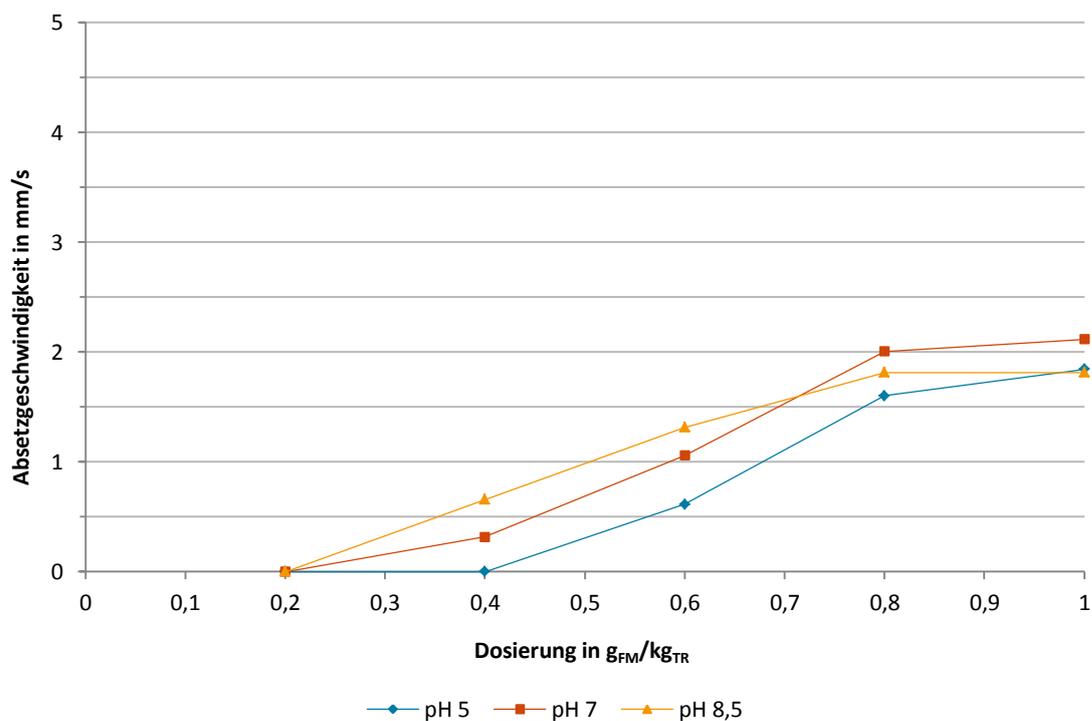


Abbildung B-49: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: 6 °C

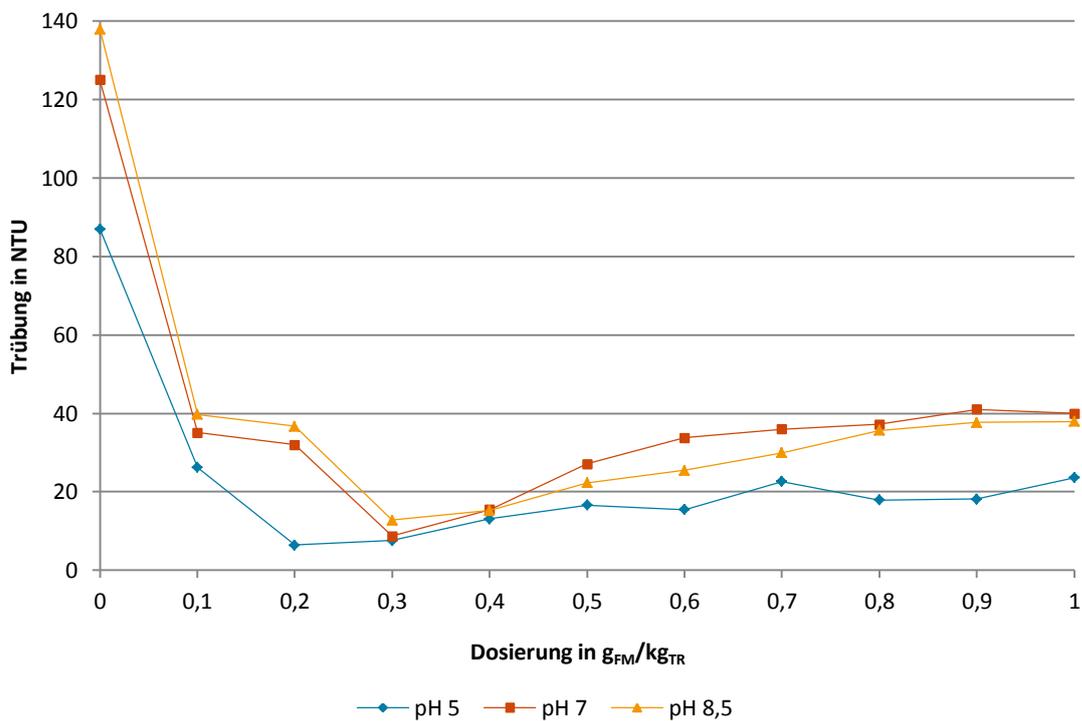


Abbildung B-50: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: 20 °C

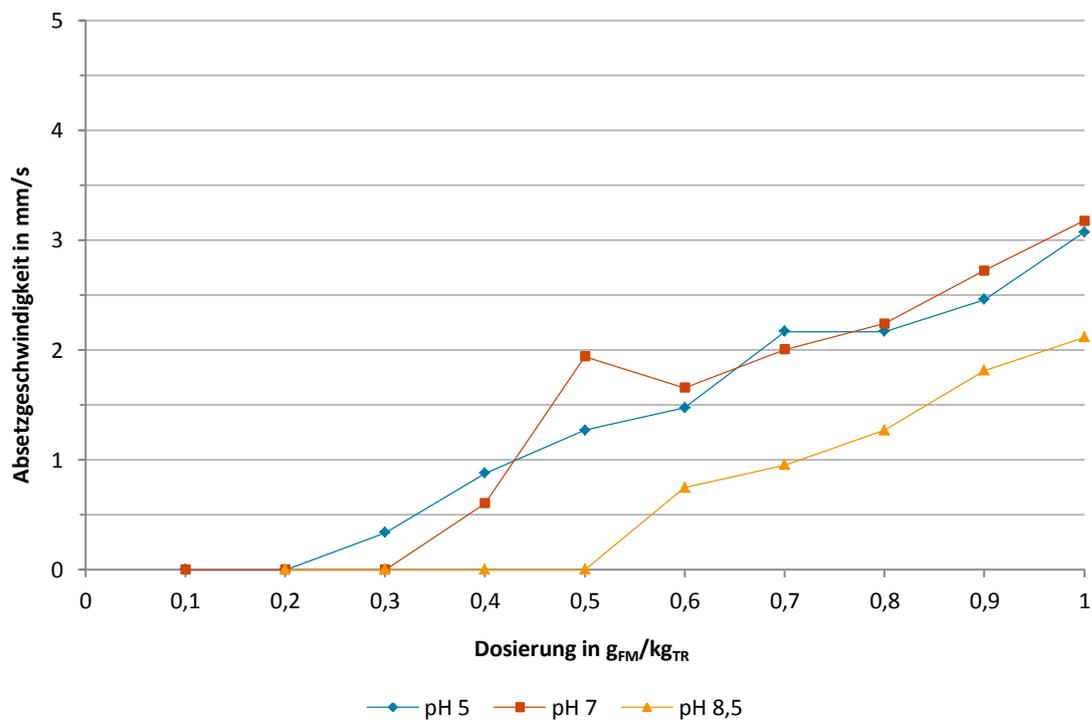


Abbildung B-51: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: 20 °C

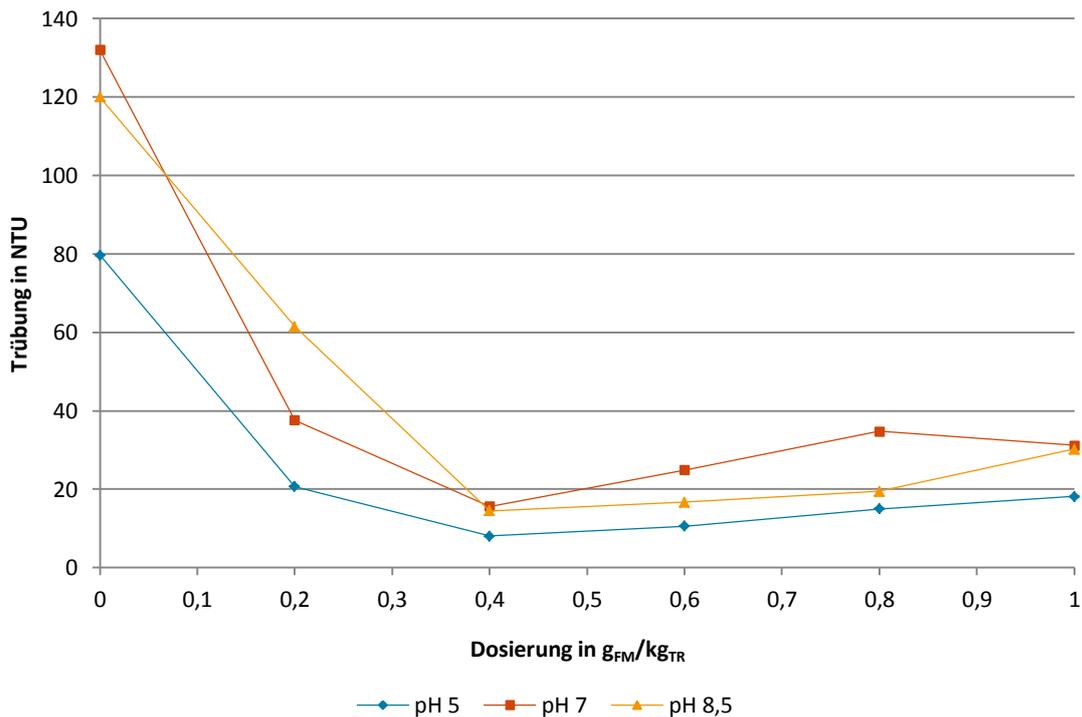


Abbildung B-52: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: 25 °C

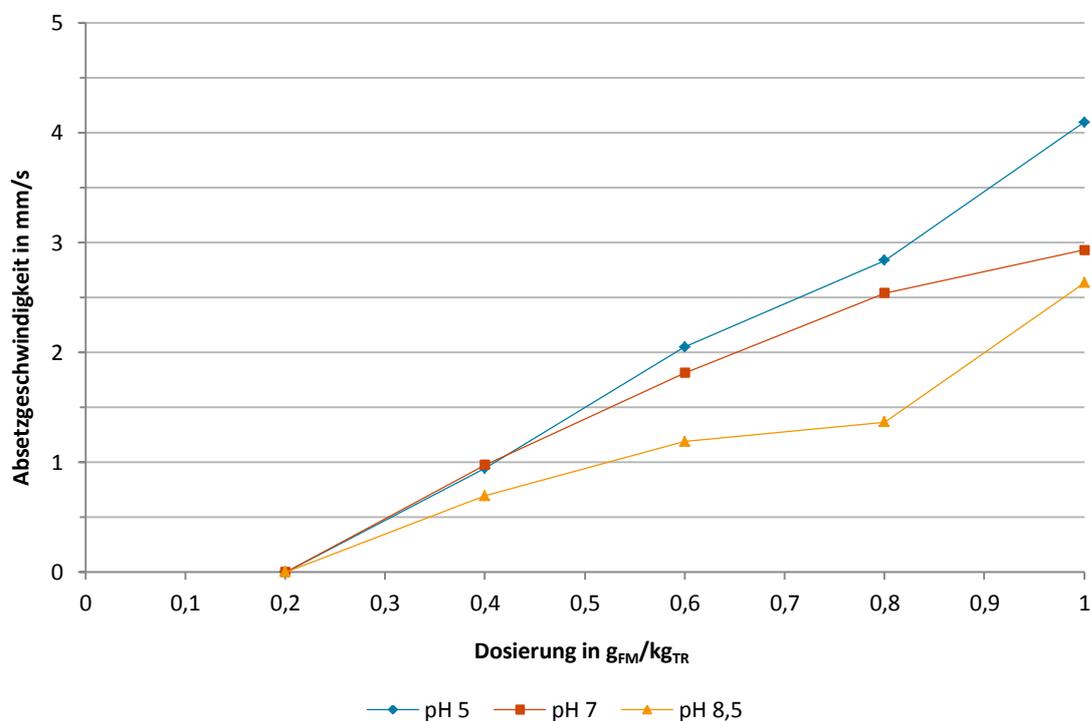


Abbildung B-53: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: 25 °C

Auswertungen zur Temperatur-Abhängigkeit von Poly Separ SA 71

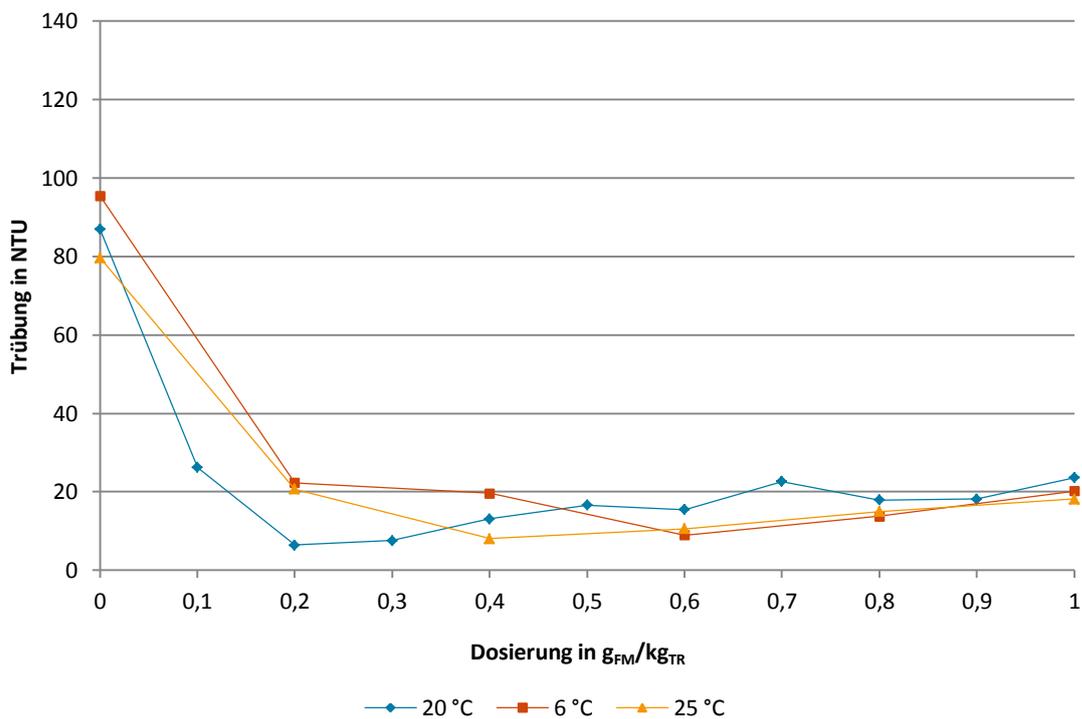


Abbildung B-54: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 5

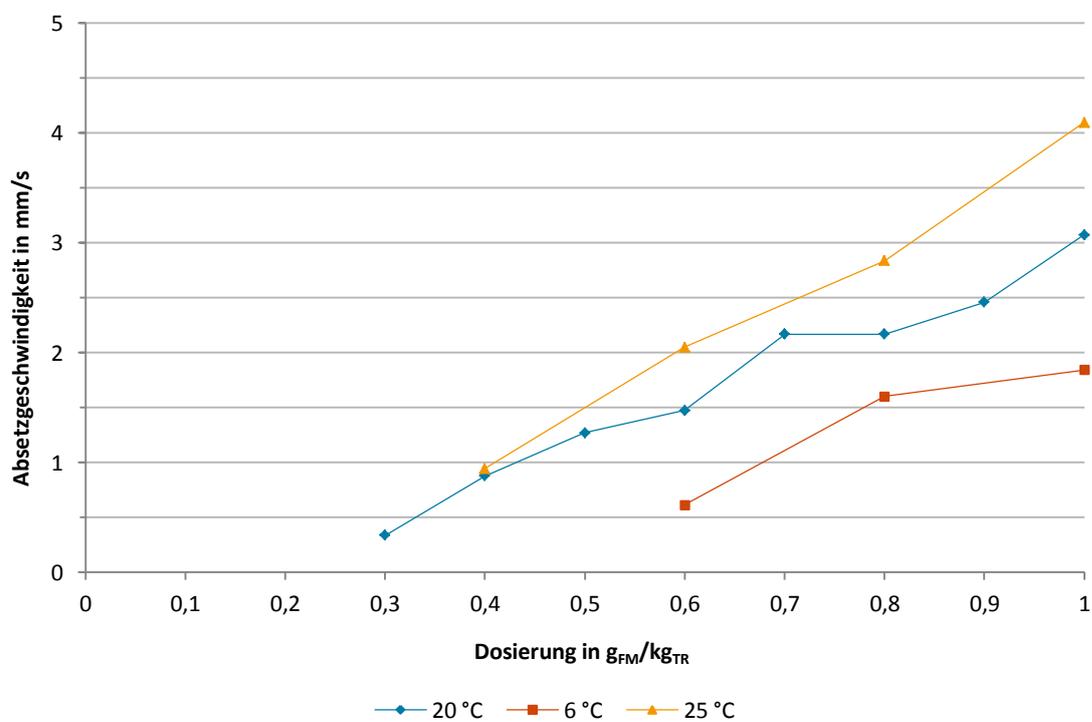


Abbildung B-55: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 5

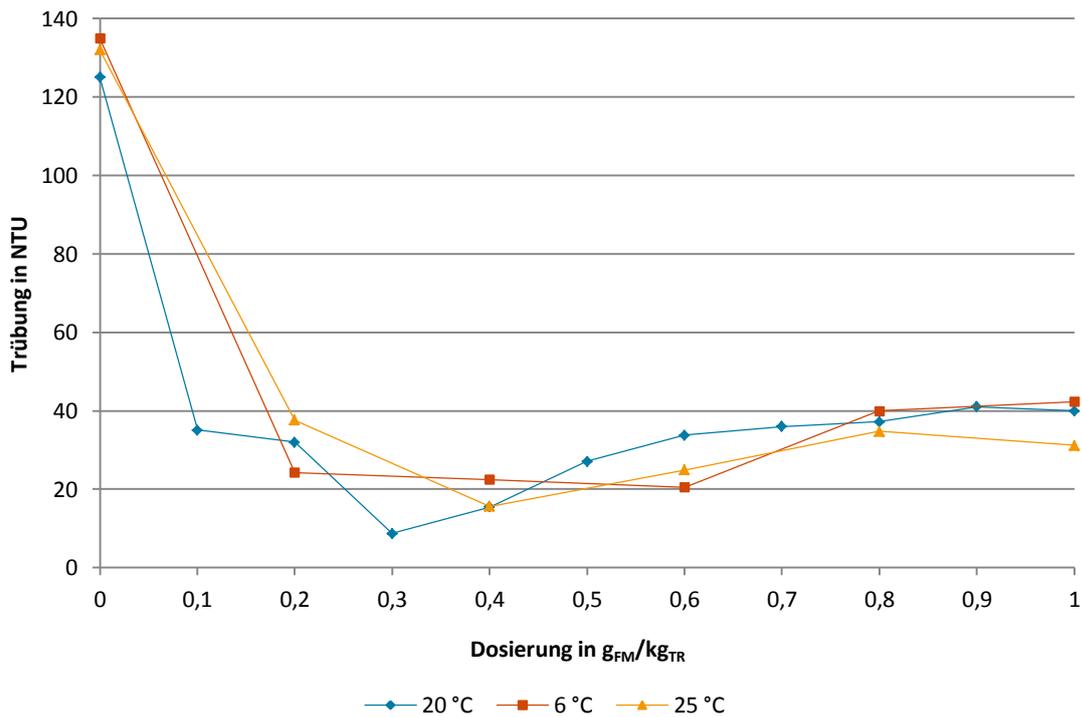


Abbildung B-56: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 7

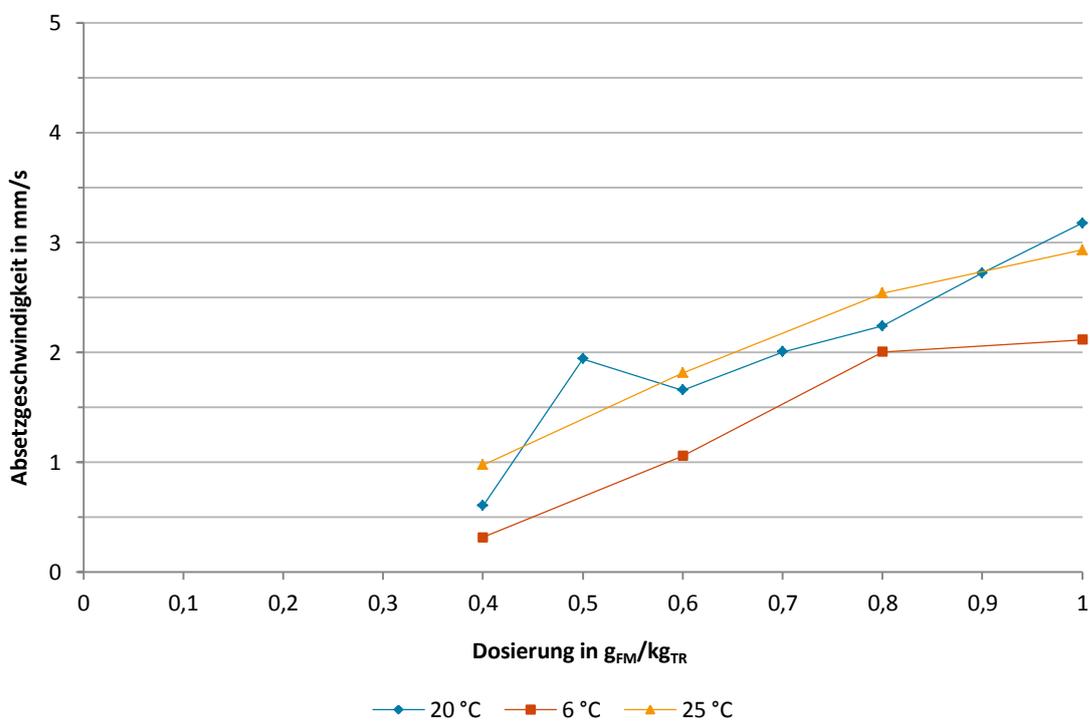


Abbildung B-57: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 7

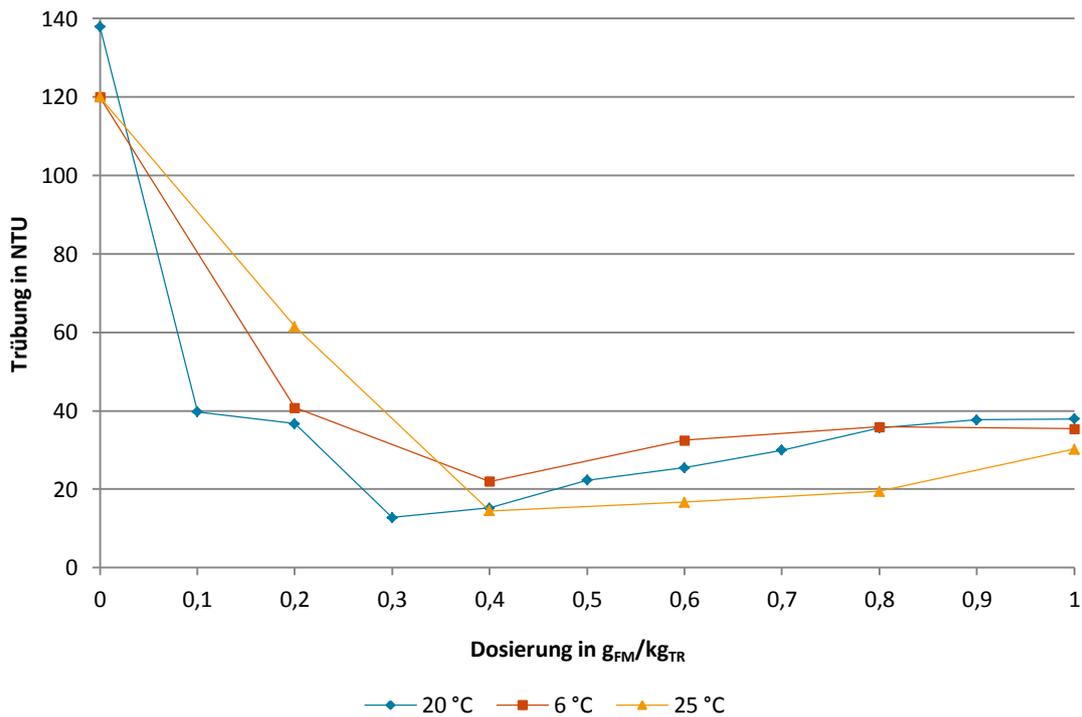


Abbildung B-58: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 8,5

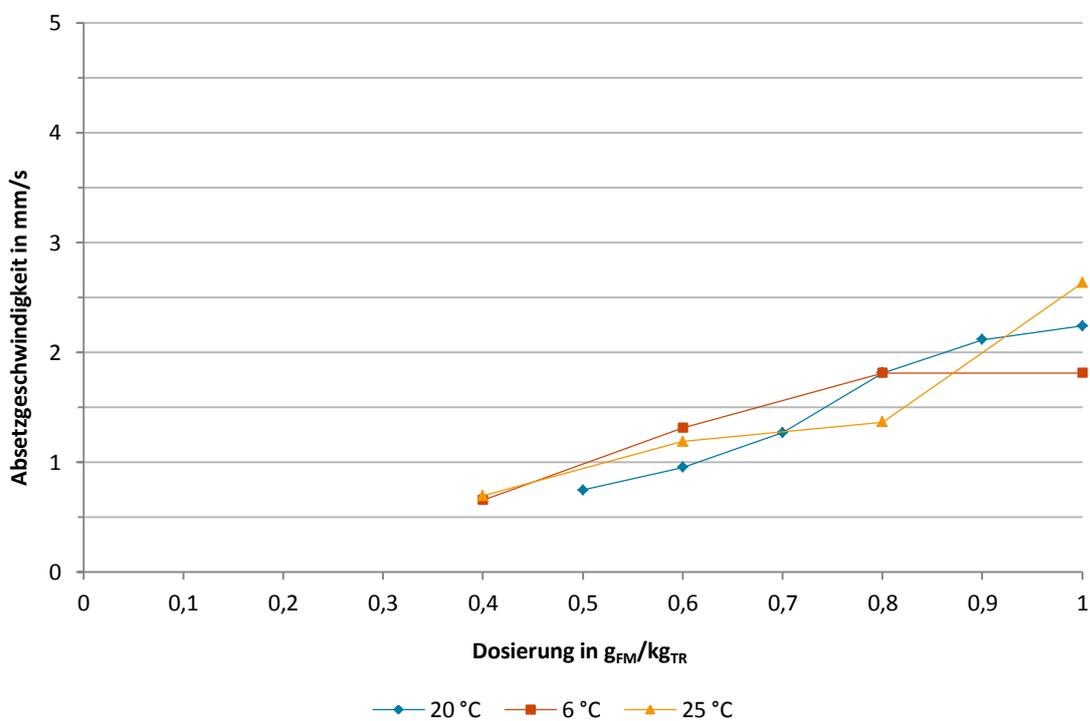


Abbildung B-59: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 8,5

Auswertung zum TOC und TNb unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71

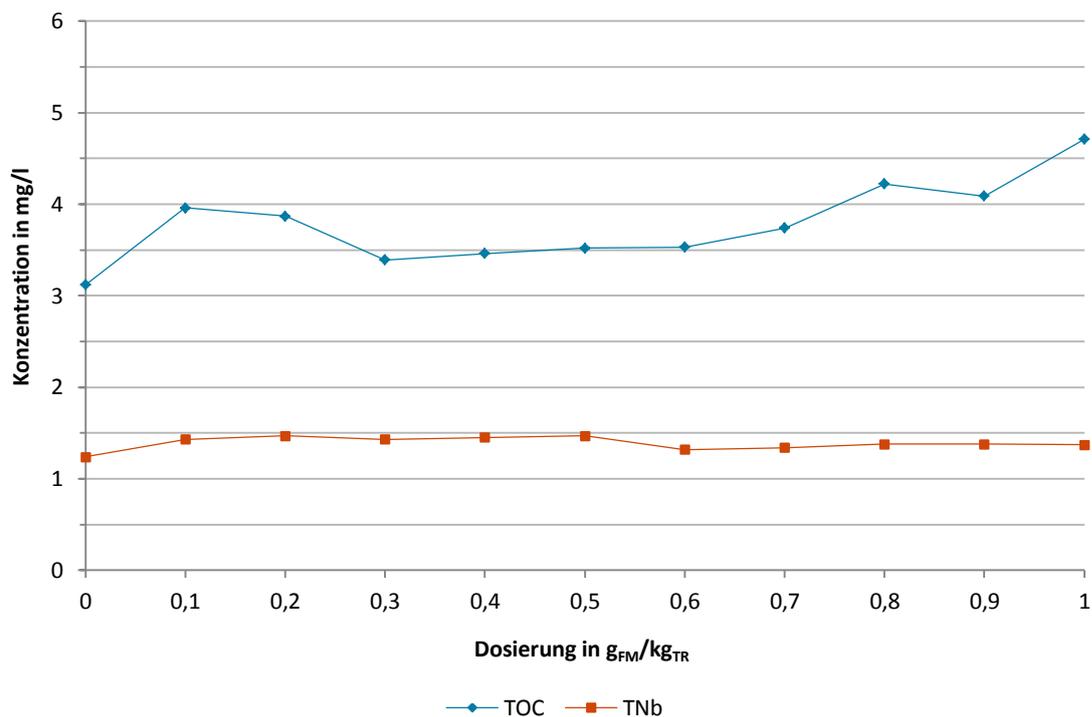


Abbildung B-60: Konzentration der Summenparameter TOC und TNb in mg/l im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 7; 20 °C

Auswertung zum Gesamttrockenrückstand und Glühverlust unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71

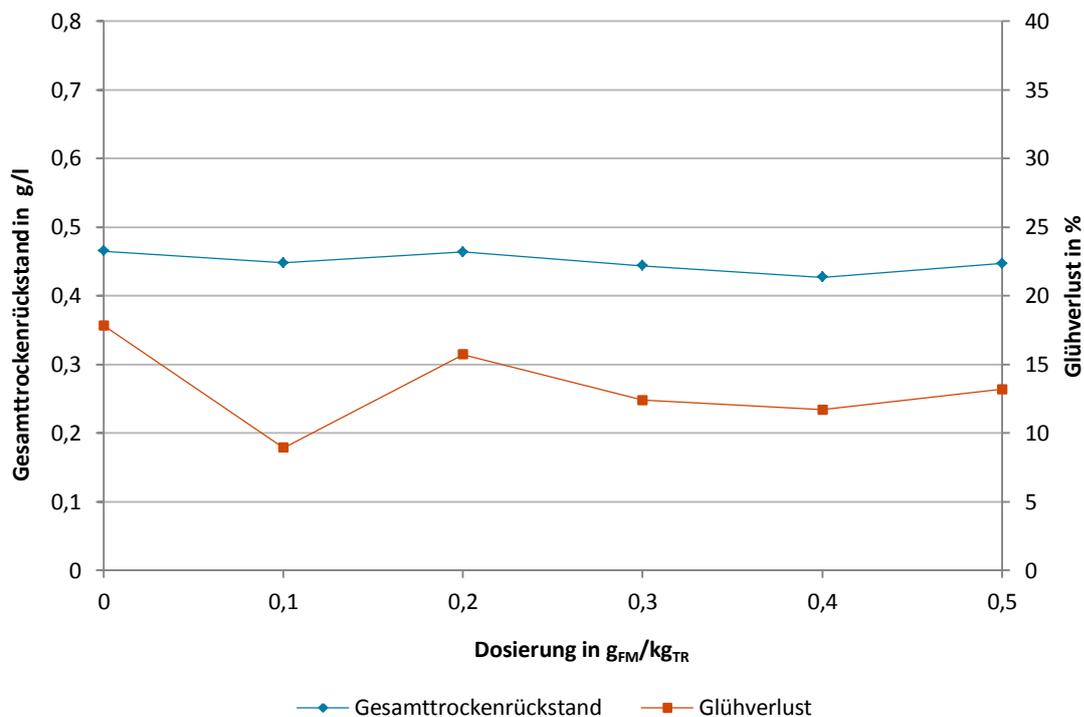


Abbildung B-61: Gesamttrockenrückstand und Glühverlust im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Poly Separ SA 71 zur Versuchsserie: pH 8,5; 20 °C

Versuchsdaten zu Kuriflock 6404

Auswertungen zur pH-Wert-Abhängigkeit von Kuriflock 6404

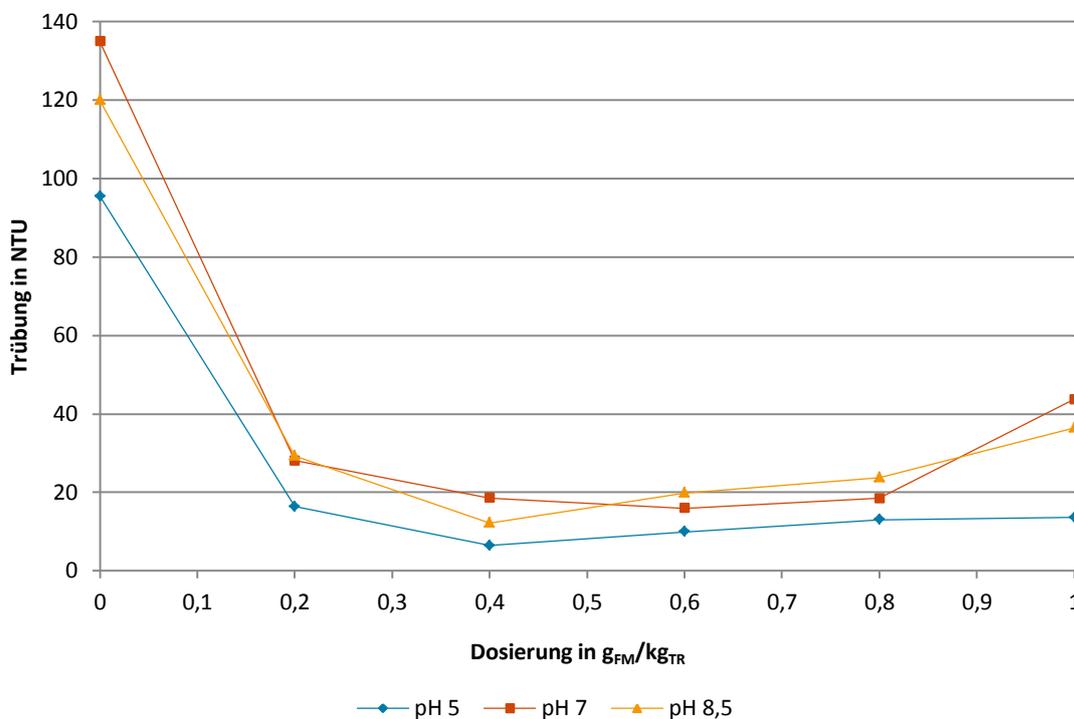


Abbildung B-62: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: 6 °C

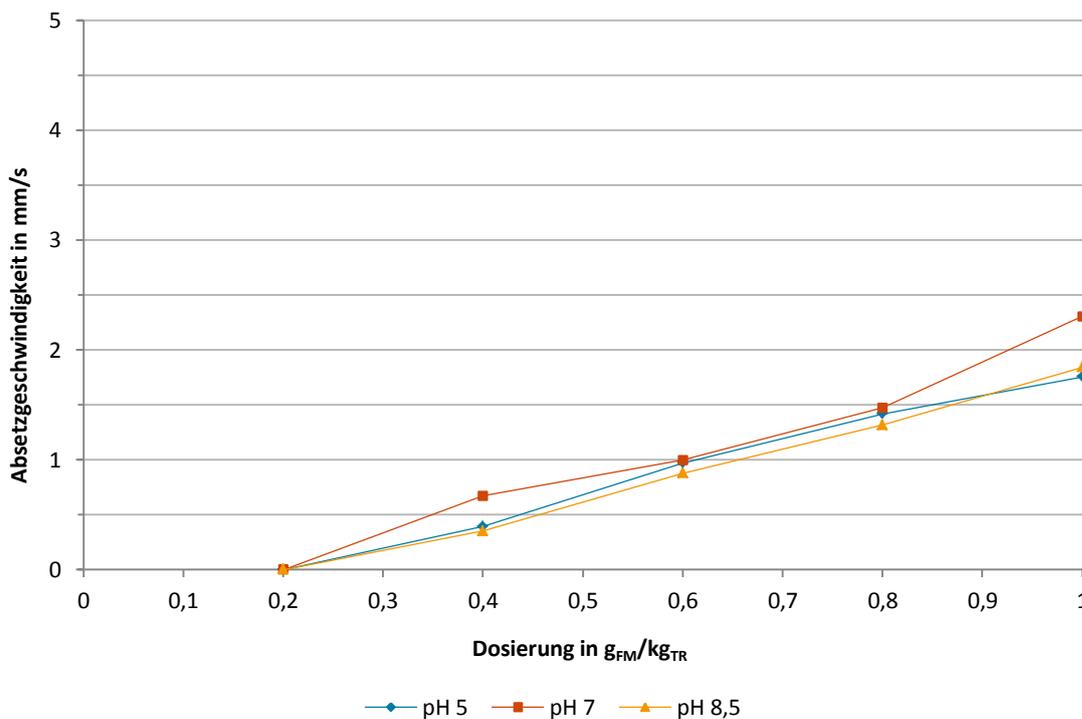


Abbildung B-63: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: 6 °C

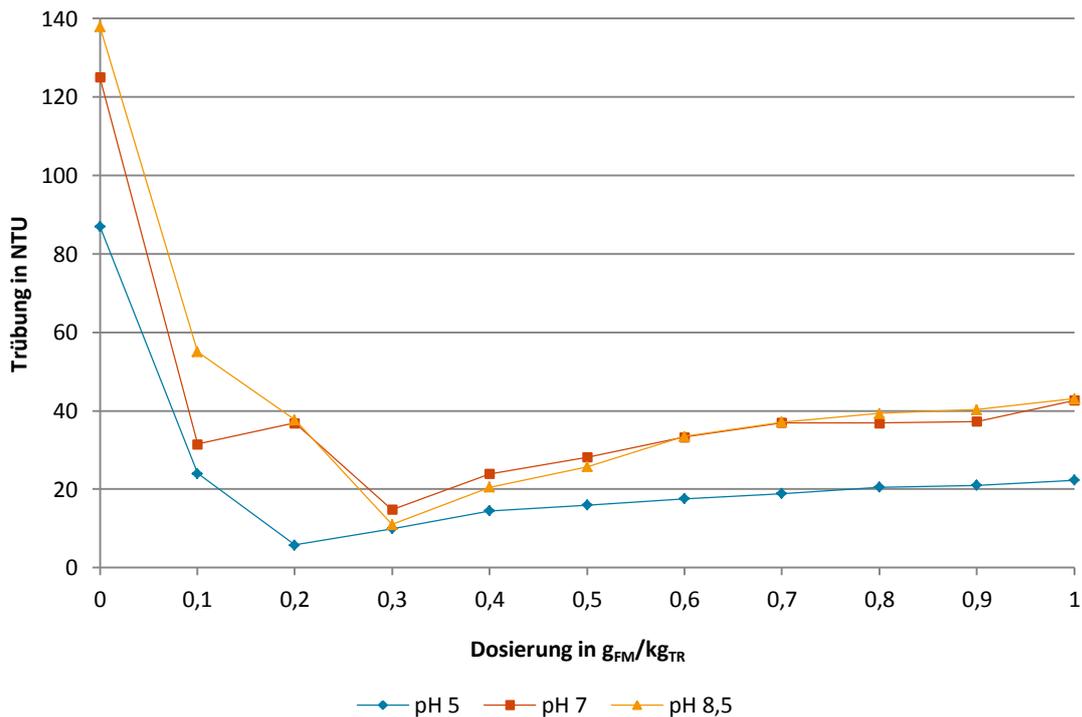


Abbildung B-64: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: 20 °C

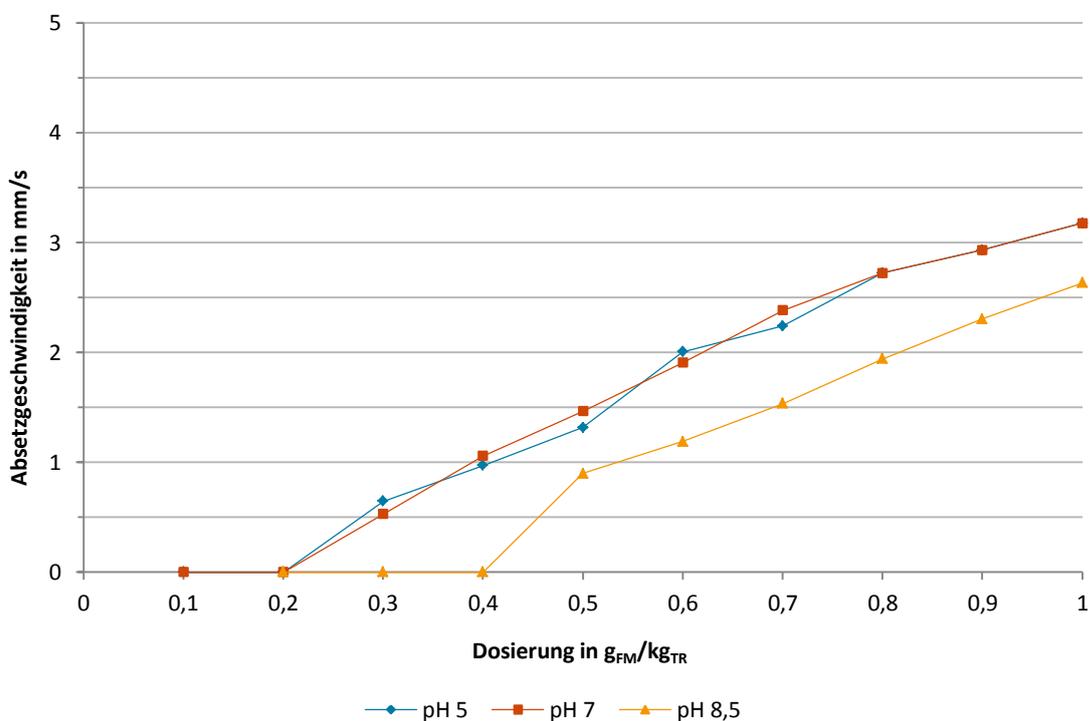


Abbildung B-65: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: 20 °C

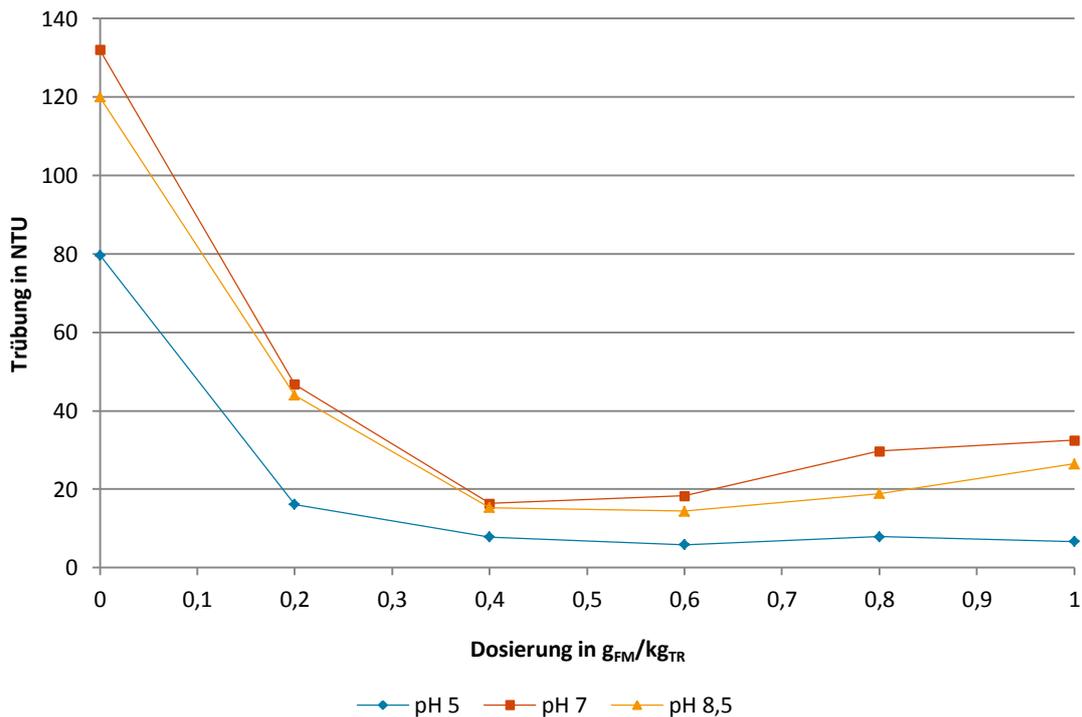


Abbildung B-66: pH-Wert-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: 25 °C

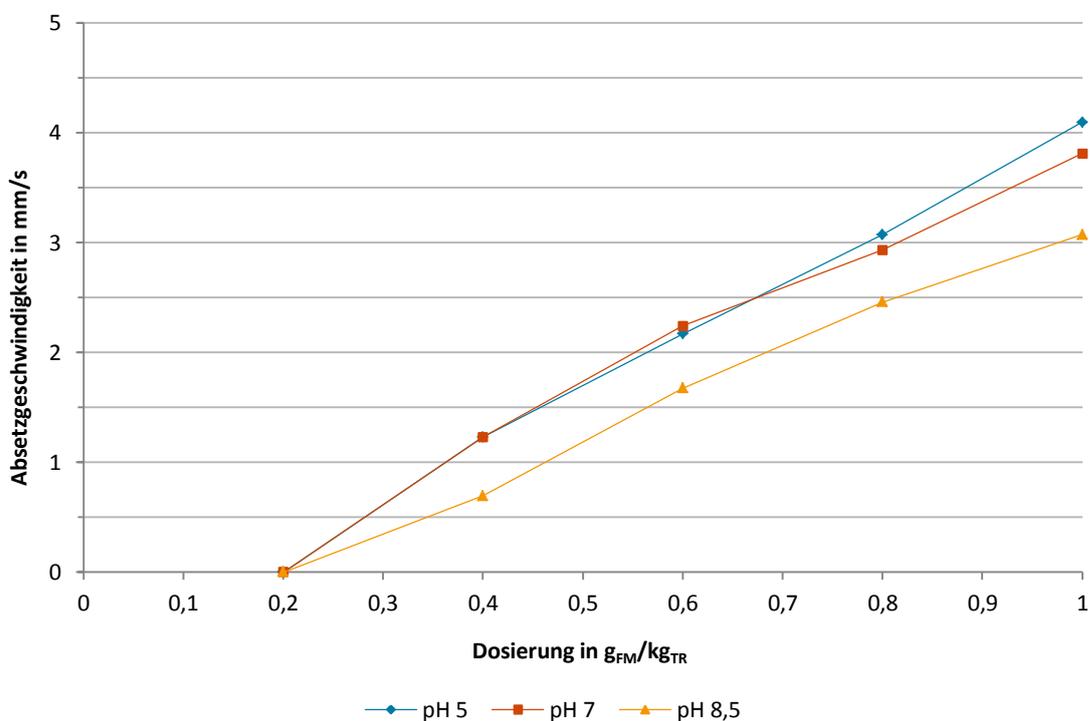


Abbildung B-67: pH-Wert-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: 25 °C

Auswertungen zur Temperatur-Abhängigkeit von Kuriflock 6404

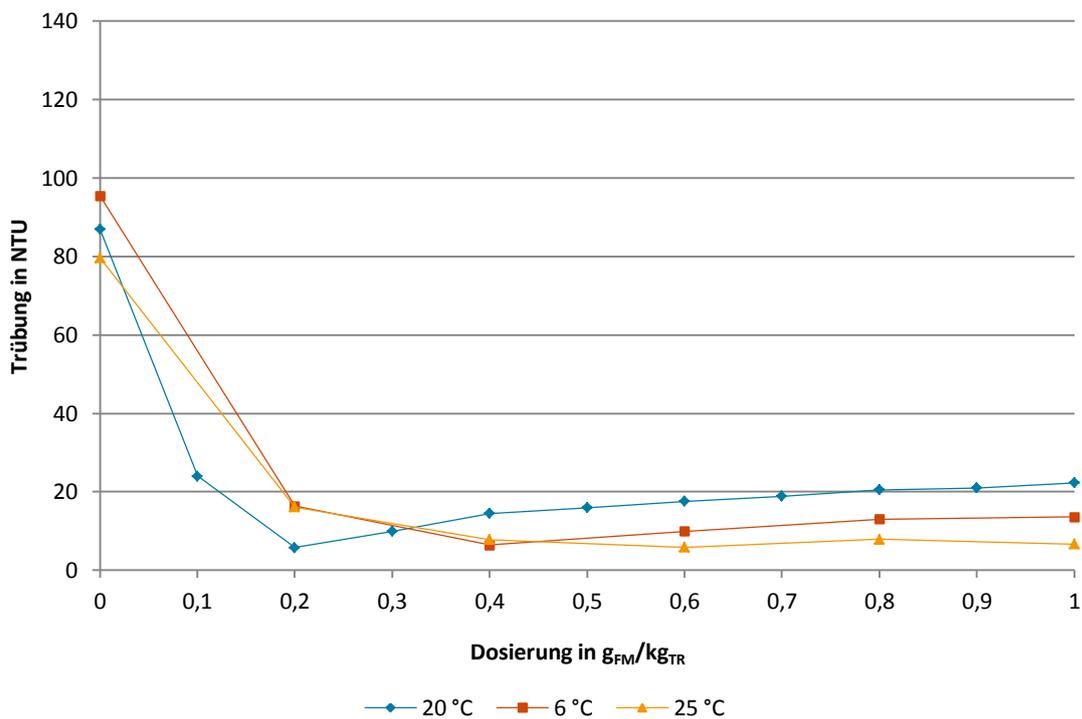


Abbildung B-68: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 5

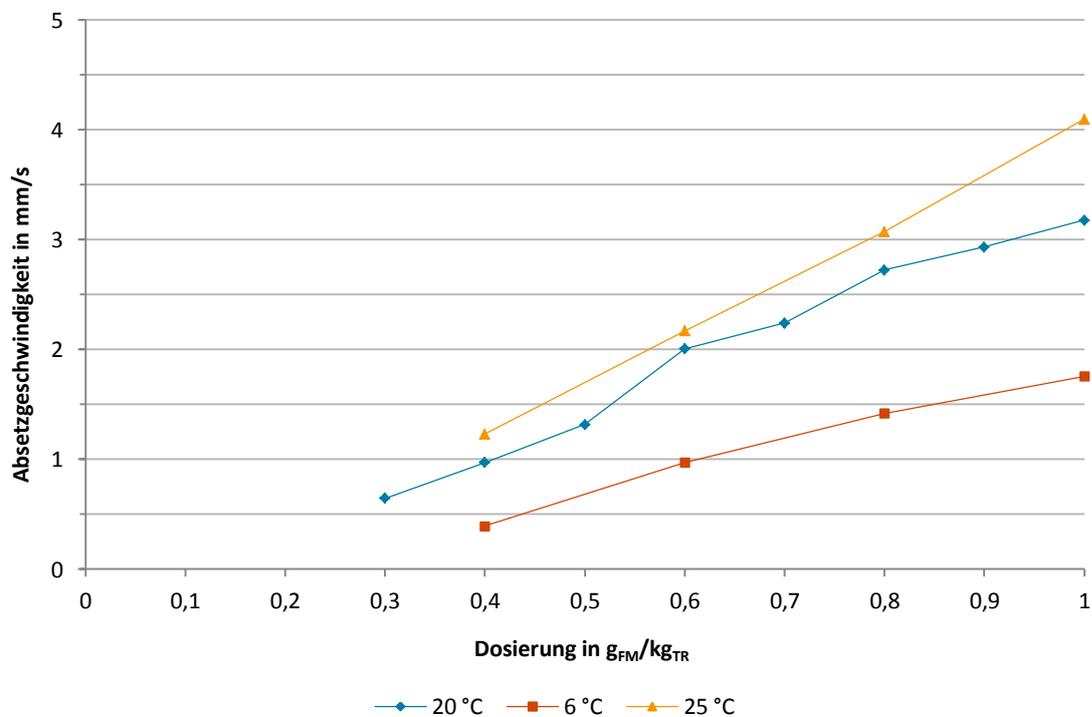


Abbildung B-69: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 5

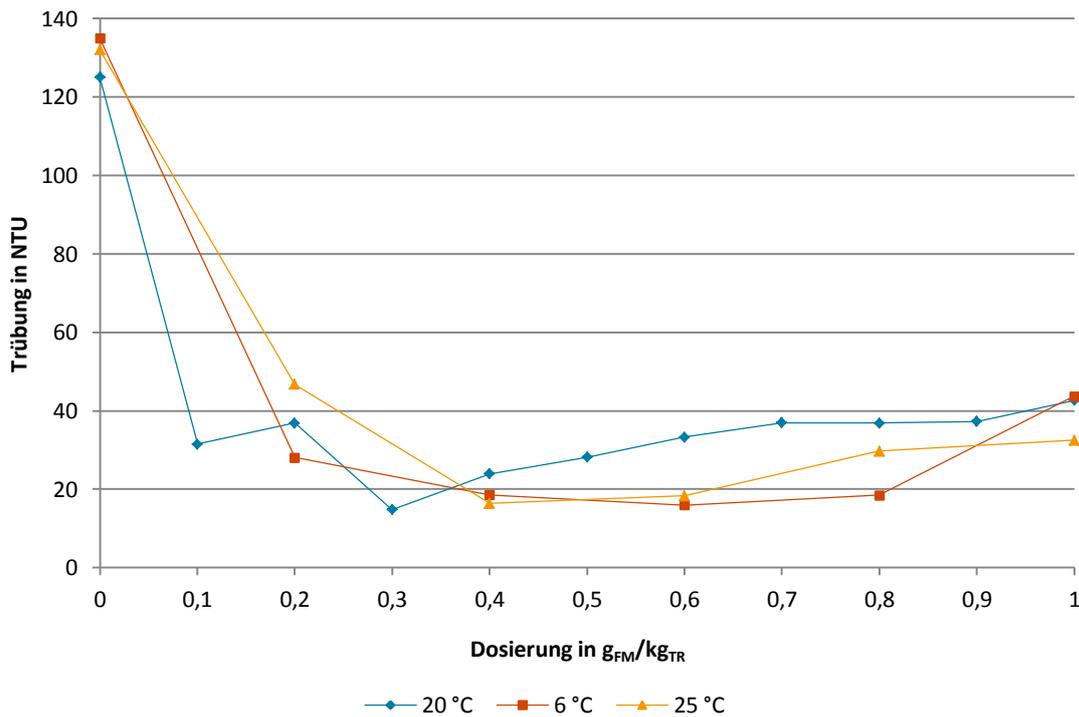


Abbildung B-70: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 7

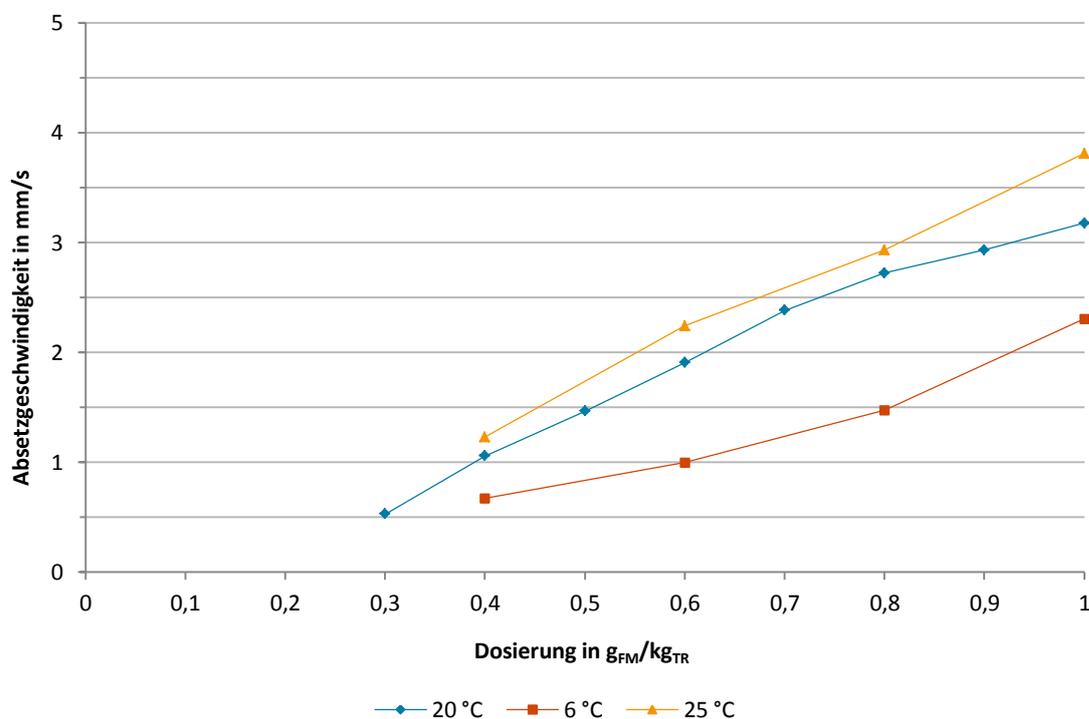


Abbildung B-71: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 7

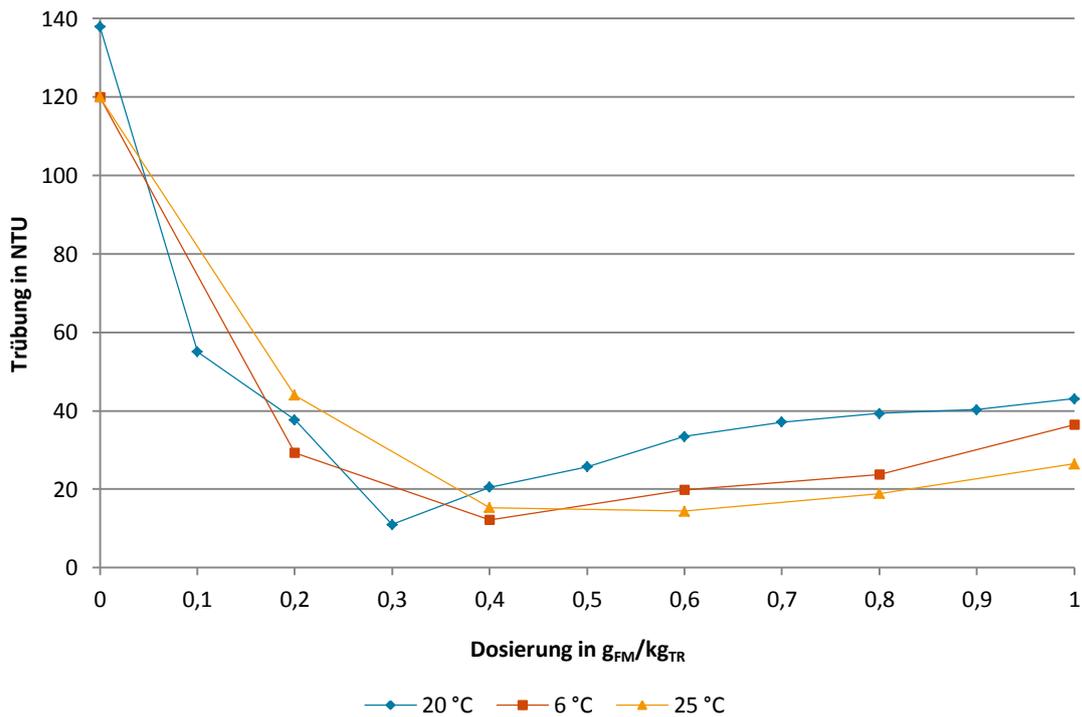


Abbildung B-72: Temperatur-Abhängigkeit der Trübung des Überstands unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 8,5

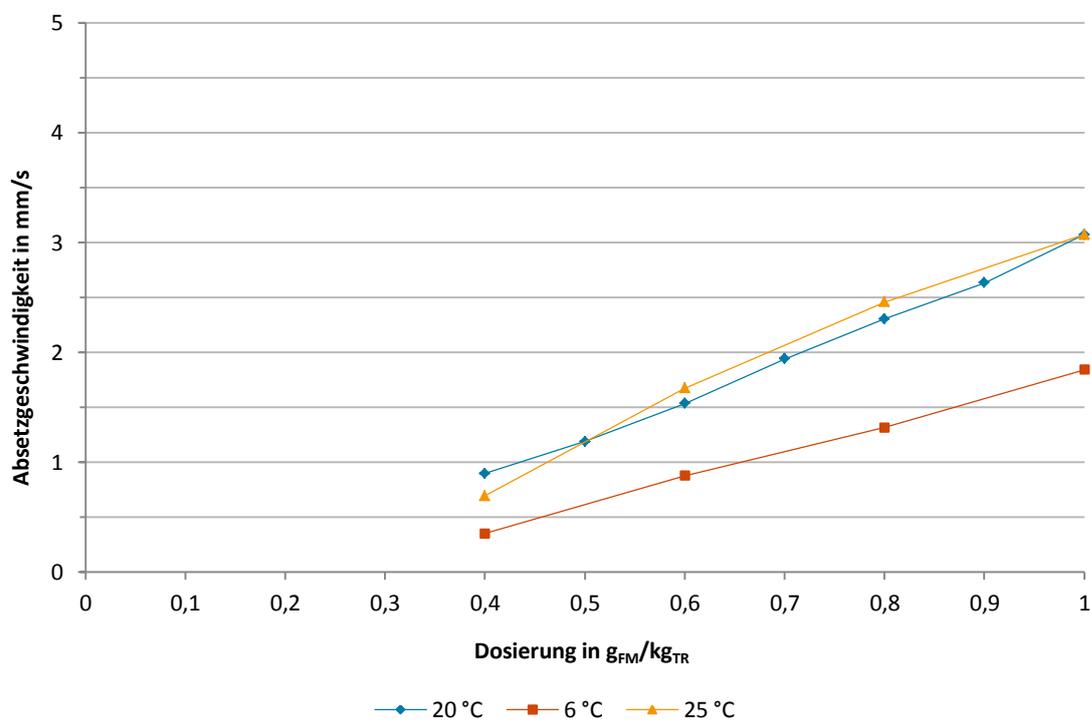


Abbildung B-73: Temperatur-Abhängigkeit der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 8,5

Auswertung zum TOC und TNb unter dem Einsatz von Kuriflock 6404

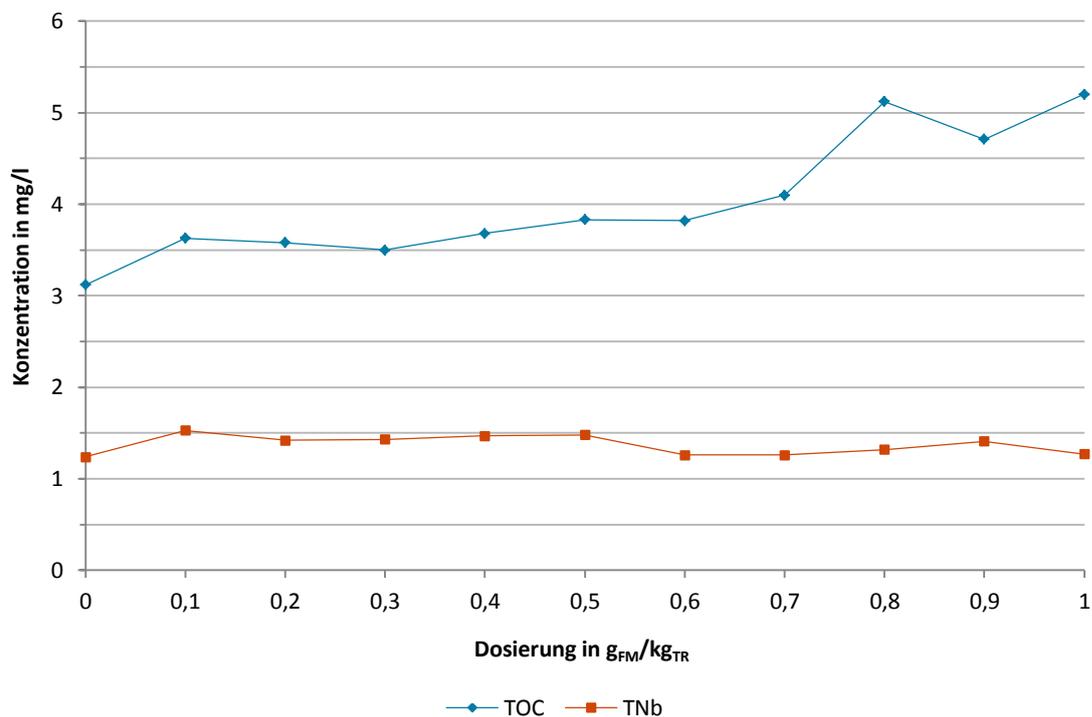


Abbildung B-74: Konzentration der Summenparameter TOC und TNb in mg/l im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 7; 20 °C

Auswertung zum Gesamttrockenrückstand und Glühverlust unter dem Einsatz von Kuriflock 6404

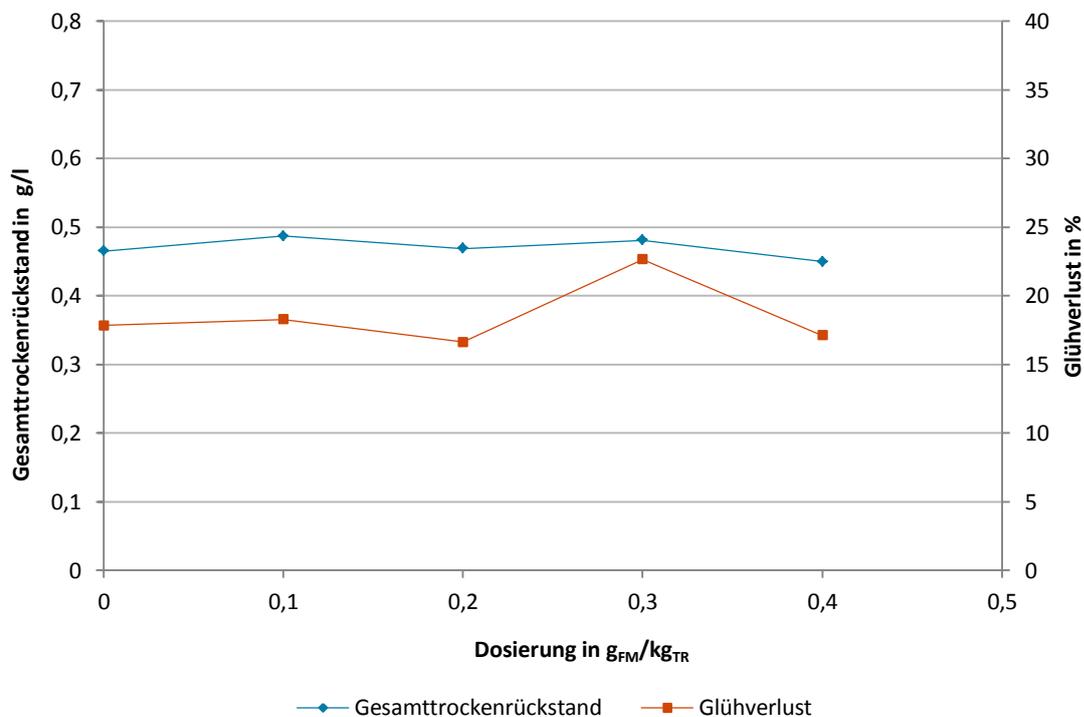


Abbildung B-75: Gesamttrockenrückstand und Glühverlust im Überstand zum Versuchsende unter dem Einsatz von Kuriflock 6404 zur Versuchsserie: pH 8,5; 20 °C

Auswahl mikroskopischer Aufnahmen



Nullprobe

Emfloc KA 3; 0,05 g_{FM}/kg_{TR}Emfloc KA 3; 0,5 g_{FM}/kg_{TR}Emfloc KA 3; 1,0 g_{FM}/kg_{TR}

Abbildung B-76: Mikroskopieaufnahmen von Schlammproben beim Einsatz unterschiedlicher Dosierungen von Emfloc KA 3 bei 10-facher Vergrößerung; (20 °C; pH 7)



Nullprobe

Emfloc KA 3; 0,05 g_{FM}/kg_{TR}Emfloc KA 3; 0,5 g_{FM}/kg_{TR}Emfloc KA 3; 1,0 g_{FM}/kg_{TR}

Abbildung B-77: Mikroskopieaufnahmen von Schlammproben beim Einsatz unterschiedlicher Dosierungen von Emfloc KA 3 bei 40-facher Vergrößerung; (20 °C; pH 7)



Nullprobe

Emfloc KA 3; 0,05 g_{FM}/kg_{TR}Emfloc KA 3; 0,5 g_{FM}/kg_{TR}Emfloc KA 3; 1,0 g_{FM}/kg_{TR}

Abbildung B-78: Mikroskopieaufnahmen von Schlammproben beim Einsatz unterschiedlicher Dosierungen von Emfloc KA 3 bei 80-facher Vergrößerung; (20 °C; pH 7)



Nullprobe

Praestol 2540 TR; 0,05 g_{FM}/kg_{TR}Praestol 2540 TR; 0,5 g_{FM}/kg_{TR}

Abbildung B-79: Mikroskopieaufnahmen von Schlammproben beim Einsatz unterschiedlicher Dosierungen von Praestol 2540 TR bei 40-facher Vergrößerung; (20 °C; pH 7)



Nullprobe

Praestol 2540 TR; 0,05 g_{FM}/kg_{TR}Praestol 2540 TR; 0,5 g_{FM}/kg_{TR}

Abbildung B-80: Mikroskopieaufnahmen von Schlammproben beim Einsatz unterschiedlicher Dosierungen von Praestol 2540 TR bei 80-facher Vergrößerung; (20 °C; pH 7)