

Kurzbericht 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.....	II
Tabellenverzeichnis.....	IV
Abkürzungsverzeichnis.....	V
1 Einleitung.....	1
1.1 Veranlassung.....	1
1.2 Struktur und Ziele dieser Arbeit.....	3
2 Recherche zum Einsatz von Flockungsmitteln	5
2.1 Recherche von alternativen Flockungsmitteln.....	5
2.2 Einsatz von Flockungsmitteln auf Polyacrylamid-Basis in der Kiesaufbereitung.....	6
3 Untersuchungsprogramm	8
3.1 Laboruntersuchungen	8
3.2 Großtechnische Feldversuche.....	9
3.2.1.1 Tagebau Gymnich.....	9
3.2.1.2 Tagebau Vernich.....	11
3.2.1.3 Tagebau Blessem.....	13
3.3 Acrylamid-Untersuchung	14
4 Ergebnisse und Diskussion	16
4.1 Laboruntersuchungen	16
4.2 Großtechnische Feldversuche.....	20
4.2.1 Tagebau Gymnich.....	20
4.2.2 Tagebau Vernich.....	21
4.2.3 Tagebau Blessem.....	23
4.3 Acrylamid-Untersuchungen	24
5 Zusammenfassung und Ausblick	25
5.1 Einsatz von polyacrylamidbasierten Flockungsmitteln.....	26
5.2 Untersuchungen von alternativen, biologisch abbaubaren Flockungsmitteln im Labormaßstab.....	27

5.3	Einsatz von Emfloc KA 3 der Firma Emslandstärke GmbH im technischen Maßstab	28
5.4	Ausblick	31
	Literaturverzeichnis.....	32
	Anhang.....	36
	Abbildungen zum Feldversuch Gymnich.....	36
	Abbildungen zu den Feldversuchen in Vernich	40
	Abbildungen zum Feldversuch in Blessem.....	42
	Abbildungen zu den Probenahmestellen der AMD-Messkampagne	44

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1: Flokkulator SW6 der Fa. Stuart Equipment und Reagenzglasalterung zum simultanen Zugabe des FM.....	8
Abbildung 3-2: Satellitenbild der Kieswäsche Gymnich, ergänzt durch Anmerkungen; Hintergrundbild von GoogleMaps (GoogleMaps, 2019c)	9
Abbildung 3-3: Verfahrensschema des Kieswaschwasserkreislaufs der Kieswäsche Gymnich	10
Abbildung 3-4: Vereinfachtes Schema der Regelungstechnik der Flockungsmitteldosierung auf der Kieswäsche Gymnich.....	11
Abbildung 3-5: Satellitenbild des Tagebaus Fischer-Vernich (GoogleMaps, 2019d), ergänzt durch Anmerkungen zur ursprünglichen Betriebsweise	12
Abbildung 3-6: Satellitenbild des Tagebaus Fischer-Vernich (GoogleMaps, 2019d), ergänzt durch Anmerkungen zur Betriebsweise während des Feldversuchs am 08.10.2019	12
Abbildung 3-7: Satellitenbild des Tagebau Blessem (GoogleMaps, 2019e).....	13
Abbildung 3-8: Verfahrensschema der Flockungsstufe der Kieswäsche Blessem (Leiblein, 2015)	14
Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der Anordnung der Probenahmestellen in den Wasserkreisläufen einer Kieswäsche	15
Abbildung 4-1: Minimale beobachtete Trübung des Überstands am Versuchsende bei Dosierungen bis zu $0,2 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$; Temperatur: 20 °C, pH 7; (a) anionisch, (k) kationisch	16

Abbildung 4-2: 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	17
Abbildung 4-3: 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	18
Abbildung 4-4: Zeitlicher Verlauf der Trübung des entnommenen Prozesswassers während des zweiten Feldversuchs auf der Kieswäsche Vernich	22
Abbildung A-1: Triplexklärer auf der Kieswäsche Gymnich	36
Abbildung A-2: Zugabe der Flockungsmittellösung zum KWW. Die Verteilung über den Wasserstrom erfolgt über mehrere Löcher (Bildmitte); Kieswäsche Gymnich	37
Abbildung A-3: Dosierstation auf der Kieswäsche Gymnich	37
Abbildung A-4: Überlauf des Triplexklärers der Kieswäsche Gymnich	38
Abbildung A-5: Wasservorratsteich der Kieswäsche Gymnich	38
Abbildung A-6: Feldversuch in Gymnich am 20.03.2019 um 08:55, Durchbruch der Flocken am Überlauf des Triplexklärers	39
Abbildung A-7: Regelungstechnik zur Flockungsmitteldosierung auf der Kieswäsche Gymnich	39
Abbildung A-8: Feldversuch in Vernich am 08.10.2019; Durchbruch im Damm zwischen den beiden Absetzbecken. Das Wasser fließt vom alten Absetzbecken (rechts) in das neue Absetzbecken	40
Abbildung A-9: 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	40
Abbildung A-10: 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	41
Abbildung A-11: Feldversuch in Blessem am 03.09.2019 um 11:37; Durchbruch der Flocken am Überlauf des Schrägklärers	42
Abbildung A-12: Feldversuch in Blessem am 03.09.2019 um 12:39; Gute Klärung des KWW bei 100 t/h Rohstoffaufgabe und $360 \text{ m}^3/\text{h}$ Waschwasser	42
Abbildung A-13: Feldversuch in Blessem am 03.09.2019 um 13:15; Unzureichende Klärung des KWW bei 125 t/h Rohstoffaufgabe und $360 \text{ m}^3/\text{h}$ Waschwasser	43

Abbildung A-14: Lage der Probenahmestellen der AMD Beprobung auf der Kieswäsche Dorsfeld; Hintergrundbild von GoogleMaps (GoogleMaps, 2019a)	44
Abbildung A-15: Lage der Probenahmestellen der AMD-Beprobung auf der Kieswäsche Müggenhausen; Hintergrundbild von GoogleMaps (GoogleMaps, 2019b)	45

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Übersicht der untersuchten alternativen FM und des Referenzflockungsmittels	5
Tabelle 2-2: Übersicht der zusätzlich angeforderten FM, welche nicht mehr ins Versuchsprogramm aufgenommen werden konnten.....	6
Tabelle 3-1: Eingestellte und gemessene Acrylamidkonzentration in Modellproben.....	15
Tabelle 4-1: Daten des zweiten Feldversuchs in Vernich vom 08.10.2019 bis zum 10.10.2019 im Vergleich zu Daten aus dem vorherigen Normalbetrieb	22
Tabelle 4-2: Acrylamidkonzentration im Prozesswasser der Kieswäschen Dorsfeld und Müggenhausen.....	25
Tabelle 4-3: Acrylamidkonzentrationen in den Wasserphasen der Prozessschlämme der Kieswäschen Dorsfeld und Müggenhausen	25
Tabelle 5-1: Übersicht über die Ergebnisse der Feldversuche	30
Tabelle A-1: Tabellarische Übersicht der Probenahmestellen der AMD-Messkampagne	46

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung / Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
AbB	Abschlämbbare Bestandteile	
AMD	Acrylamid	
DS	Degree of Substitution - Substitutionsgrad	
EC ₅₀	Mittlere effektive Konzentration	mg/l
FHM	Flockungshilfsmittel	
FM	Flockungsmittel	
GFS	Geringfügigkeitsschwellenwert	
GV	Glühverlust	%
KWW	Kieswaschwasser	
LC ₅₀	Mittlere letale Konzentration	mg/l
LD	Ladungsdichte	
NTU	Nephelometric Turbidity Unit	
PAM	Polyacrylamid	
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	
V _{ab}	Absetzgeschwindigkeit	mm/s
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 von PAM in einer natürlichen Feststoffmatrix 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.

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} nach (DIN, 2008a) ein

Teilweise wird das eingebaute Material nach Einstellung der Sumpfungsmaßnahmen des Braunkohlenbergbaus und dem damit verbundenen Grundwasserwiederanstieg zukünftig unterhalb des Grundwasserspiegels 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 beim Einsatz polyacrylamidbasierter 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.

2 Recherche zum Einsatz von Flockungsmitteln

2.1 Recherche von alternativen Flockungsmitteln

Durch eine umfassende Recherche bei Herstellern und Anbietern wurden zunächst am Markt verfügbare, alternative FM identifiziert. Tabelle 2-1 gibt eine Übersicht der zunächst in das Untersuchungsprogramm aufgenommenen FM.

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

Hersteller / Anbieter	Produkt	Rohstoff	Lieferform	Ladung	Ladungs- gehalt DS / LD
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 nach- wachsenden 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

Auf Basis der Erkenntnisse aus den ausgewerteten Laborversuchen dieser Arbeit wurden die Hersteller und Anbieter später erneut angefragt und so weitere gegebenenfalls geeignete, 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	-

2.2 Einsatz von Flockungsmitteln auf Polyacrylamid-Basis in der Kiesaufbereitung

Im Folgenden soll der aktuelle Stand des Wissens zu polyacrylamidbasierten FM zusammengefasst werden.

In der Originalsubstanz von polyacrylamidbasierten FM ist AMD, das Monomer des Polyacrylamids, in technisch nicht vermeidbaren Restgehalten (meist laut Herstellerangaben < 0,1 %) enthalten. Der Stoff besitzt mutagene, kanzerogene und reproduktionstoxische Eigenschaften (EU, 2002). Aufgrund der Erkenntnisse der Literaturrecherche ist die Mobilität von AMD im Grundwasser als hoch einzustufen (Mnif, et al., 2015). Unter anaeroben Verhältnissen und nach einer Latenzzeit ist AMD gut biologisch abbaubar (Charoenpanich, 2013) (Guezennec, et al., 2015a). Dennoch wurde AMD an verschiedenen Stellen auf Kieswäschen nachgewiesen (Junqua, et al., 2015) (Touze, et al., 2015).

Adsorbierte PAM sind als nicht mobil im Grundwasser einzustufen (Guezennec, et al., 2015b). Eine Desorption von PAM aus der Feststoffmatrix ist nicht zu erwarten (Deng, et al., 2006).

PAM können unter bestimmten Umständen photooxidativ, mechanisch und biologisch abgebaut werden, wodurch stets die Länge des Moleküls abnimmt (Guezennec, et al., 2015b). 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 (Caulfield, et al., 2003).

Für gelöstes PAM liegen Bestimmungsmethoden vor (Joshi, et al., 2017) (Lu, et al., 2002) (DVGW, 2010). Es fehlen Bestimmungsmethoden von PAM in Gegenwart von partikulären Stoffen und so insbesondere in einer natürlichen Feststoffmatrix.

Die Toxizität von PAM hängt stark von den vielseitigen Eigenschaften des Polymers (Ladung, Ladungsdichte, Molekülgröße, etc.), weiteren Wasserinhaltsstoffen sowie der untersuchten Spezies ab. So können in Kombination mit PAM zum einen LC_{50} -Konzentrationen von 0,09 mg/l und zum anderen EC_{50} -Konzentrationen von 1880 mg/l auftreten (BIESINGER, et al., 1986) (Harford, et al., 2011). Allgemeine Aussagen zur Toxizität von PAM sind demnach nicht möglich. Überdosierungen von polyacrylamidbasierten FM sollten vermieden werden (Liber, et al., 2005).

3 Untersuchungsprogramm

3.1 Laboruntersuchungen

Das Flockenabtrennverfahren der reinen Sedimentation lässt sich im Labor durch die etablierte Methode des sogenannten „Jar Tests“ (auch Becherglastest genannt) untersuchen (ASTM, 2013) (DVGW, 1998). Bei der in dieser Arbeit angewandten simultanen Arbeitsweise wird KWW in fünf oder sechs Bechergläsern vorgelegt und in einem Reihenrührwerk (auch Jar-Tester genannt, Abbildung 3-1) bei hoher Drehzahl gerührt. Es erfolgt dann eine simultane Zugabe von unterschiedlichen spezifischen Dosiermengen eines FM bezogen auf den Gesamttrockenrückstand der KWW-Probe (Dosierbereich: 0,02 bis 1,0 $\text{g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$). Nach einer anschließenden kurzen Einmischphase⁴, folgt eine längere Flockenbildungsphase⁵ bei geringer Rührintensität und eine abschließende Sedimentationsphase⁶ ohne Röhreinwirkung. Die Proben zur Analytik und Bewertung des Flockungserfolgs werden mithilfe einer Vollpipette ca. 4 cm unterhalb des Wasserspiegels aus der Klarwasserphase nach Versuchsende entnommen. Die Bewertung des Flockungserfolgs erfolgte anhand der Trübung des Überstands zum Versuchsende und der Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase während der Flockenbildungsphase. Des Weiteren wurden Analysen hinsichtlich des Verbleibs von FM im Überstand (TOC, TNb, P_{ges}) und der Flockenstruktur (Mikroskopie) durchgeführt. Bei den Laborversuchen wurden die spezifischen Dosierungen (s.o.), der pH-Wert (5 / 7 / 8,5) sowie die Temperatur (6 °C / 20 °C / 25 °C) des genutzten KWW variiert, um die Bedingungen der Kieswäschen möglichst realitätsnah nachzubilden.



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

⁴ Dauer von 15 Sekunden bei 200 Umdrehungen pro Minute

⁵ Dauer von 20 Minuten bei 30 Umdrehungen pro Minute

⁶ Dauer von 20 Minuten ohne Röhren

3.2 Großtechnische Feldversuche

Um die große Bandbreite an etablierten Verfahrenstechniken zu berücksichtigen, wurden drei Kieswäschen mit jeweils unterschiedlichen KWW-Aufbereitungsstufen ausgewählt, die im Folgenden näher vorgestellt werden.

3.2.1.1 Tagebau Gymnich

Der Kiestagebau Gymnich (siehe Abbildung 3-2) liegt im Norden von Gymnich zwischen Kerpen und Erftstadt (Nordrhein-Westfalen). Er wird von der Rheinischen Baustoffwerke GmbH betrieben, wobei die Fördermenge im Jahr 2018 bei ca. 1,1 Mio. Tonnen Rohkies lag.

Die Aufbereitung des anfallenden KWW erfolgt über einen sogenannten Triplexklärer (siehe Anhang, Abbildung A-1). Dies ist eine vom Betreiber entwickelte und auf mehreren betriebszugehörigen Kieswäschen eingesetzte, drucklose Verfahrenstechnik zum Abtrennen von Flocken. Hauptmerkmal des Triplexklärers ist die konische Bauweise mit drei Bereichen (vgl. Abbildung 3-3). Der für die Flockung relevante Hauptfließweg ist in Abbildung 3-3 durch den blauen Pfeil gekennzeichnet. Das mit dem FM Praestol 2540 TR versetzte KWW wird in den mittleren Bereich (1) geleitet, fließt dann weiter nach unten in den äußeren Konus und wird dort umgelenkt (2). Durch die stetige Querschnittsaufweitung in Fließrichtung kommt es zu einer Strömungsberuhigung, die das Absetzen der Flocken im Gegenstrom auf die äußere Konuswand ermöglicht. Die abgesetzten Flocken bilden eine Schlammphase, welche sich nach unten zum kontinuierlichen Schlammabzug bewegt. Das gereinigte KWW fließt über den Rand der äußeren Konuswand (3) in eine Sammelrinne.



Abbildung 3-2: Satellitenbild der Kieswäsche Gymnich, ergänzt durch Anmerkungen; Hintergrundbild von GoogleMaps (GoogleMaps, 2019c)

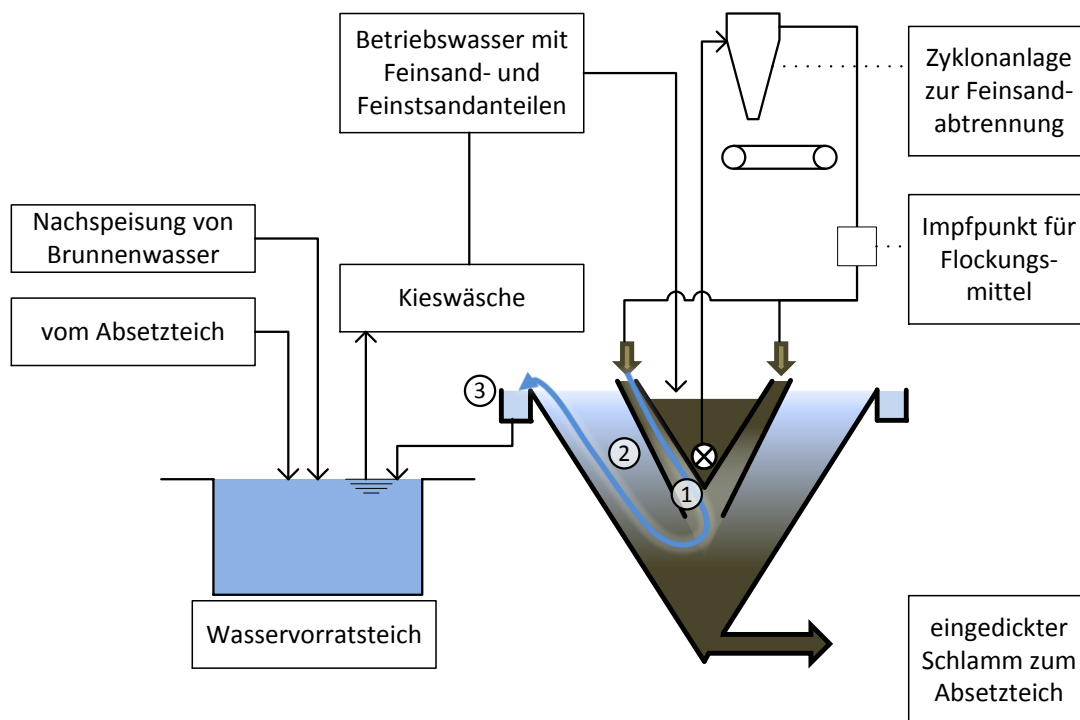


Abbildung 3-3: Verfahrensschema des Kieswaschwasserkreislaufs der Kieswäsche Gymnich

In der Kieswäsche Gymnich wird eine iterierende Methode zur automatischen Dosierung des FM eingesetzt. In Abbildung 3-4 ist die Regelungstechnik vereinfacht dargestellt.

Zunächst wird eine Wasserprobe vom Auslauf des mittleren Konus (Punkt (1) in Abbildung 3-3) in ein durchsichtiges Rohr gepumpt (siehe Abbildung A-7). 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. Die Zeit, die vergeht bis der Lichtstrahl die Suspension durchdringt, 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 automatisch geregelter Dosierstationen ist aus wasserwirtschaftlicher Sicht zu begrüßen.

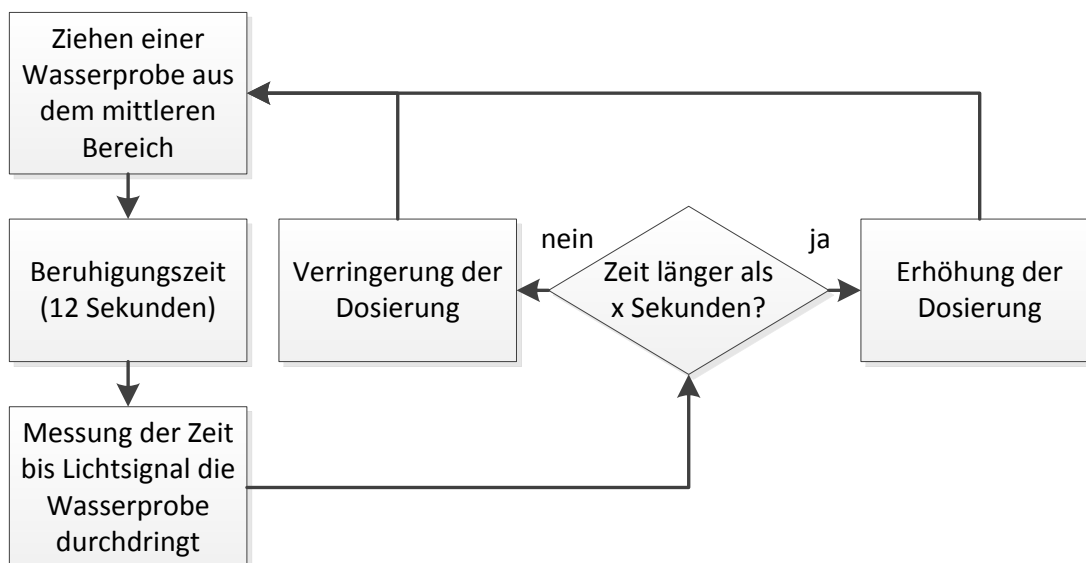


Abbildung 3-4: Vereinfachtes Schema der Regelungstechnik der Flockungsmitteldosierung auf der Kieswäsche Gymnich

3.2.1.2 Tagebau Vernich

Der Kiestagebau Vernich liegt südlich von Weilerswist (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 unter einem konstanten, pauschalen Einsatz von Praestol 2540 TR ohne Regelungstechnik. Das KWW floss nach der Zugabe des FM über eine ca. 150 m lange Rohrstrecke in ein ca. 140 m langes und 50 m breites Absetzbecken (vgl. Abbildung 3-5). Für eine ausreichende Durchmischung waren am Ende der Rohrleitung statische Mischer eingebaut. Diese Verfahrenstechnik ist aufgrund der geringen Fließgeschwindigkeit im Absetzbecken zum einen vorteilhaft für die alternativen FM, zum anderen ist jedoch die spät eingetragene Scherbelastung durch die statischen Mischer nachteilig für schieranfälligere Flocken, wie sie beim Einsatz von alternativen FM entstehen. Zu hohe Scherbelastung können die Flocken auflösen.

Für einen Feldversuch auf der Kieswäsche Vernich konnte der günstige Umstand genutzt werden, dass aufgrund der Beladung des Absetzbeckens mit Schlamm ein Umbau der Verfahrenstechnik notwendig war. Durch den Umbau sollte ein zweites neugeschaffenes Absetzbecken in Reihe geschaltet werden (vgl. Abbildung 3-6). Dadurch erhöht sich die Fließzeit in der Aufbereitungsstufe. Des Weiteren wird die FM-Injektion kurz vor der Einleitstelle ohne den Einsatz statischer Mischer vorgenommen und so die Scherbelastung auf die Flocken reduziert. Diese Anpassungen wurden für den Einsatz von alternativen FM als vorteilhaft gewertet. Der Umbau konnte im Oktober 2019 fertiggestellt und der Feldversuch anschließend durchgeführt werden.



Abbildung 3-5: Satellitenbild des Tagebaus Fischer-Vernich (GoogleMaps, 2019d), ergänzt durch Anmerkungen zur ursprünglichen Betriebsweise

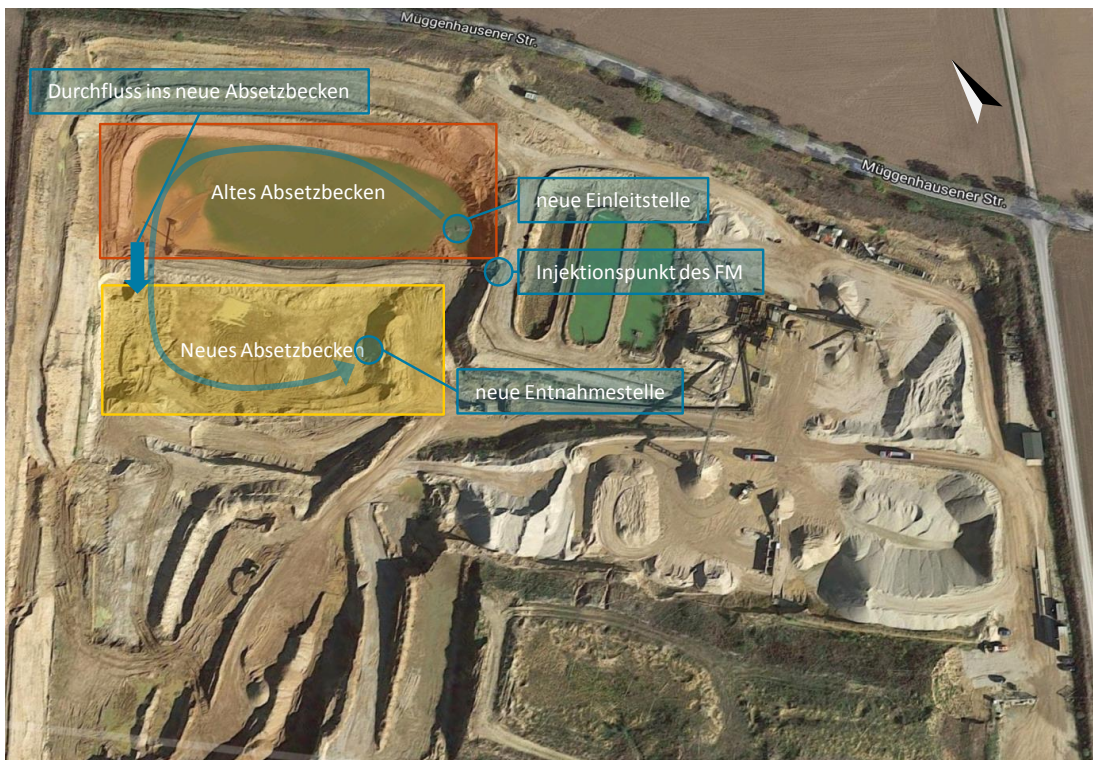


Abbildung 3-6: Satellitenbild des Tagebaus Fischer-Vernich (GoogleMaps, 2019d), ergänzt durch Anmerkungen zur Betriebsweise während des Feldversuchs am 08.10.2019

3.2.1.3 Tagebau Blessem

Die ebenfalls von der Rheinischen Baustoffwerke GmbH betriebene Kieswäsche Blessem liegt im Norden von Erftstadt-Blessem (Nordrhein-Westfalen). Die Fördermenge lag im Jahr 2018 bei ca. 500.000 - 600.000 Tonnen Rohkies.

Die Aufbereitung des KWW erfolgt im Normalbetrieb über einen Absetzteich (vgl. Abbildung 3-7). Für die Aufbereitung des KWW steht jedoch auch ein Schrägklärer (SK 600 / 40 / 80 / K, Fa. Leiblein) zur Verfügung. Da auf der Kieswäsche im Regelfall noch kein Einsatz von FM und damit auch kein Einsatz des Schrägklärers erfolgt, mussten zunächst durch einen Probebetrieb mit dem FM Praestol 2540 TR Erfahrungswerte generiert werden. Das Verfahrensschema im Probebetrieb ist in Abbildung 3-8 dargestellt.

Die Regelung der Dosierung erfolgt über eine Trübungsmessung des KWW vor der Zugabe des FM. Anhand der Trübung wird so ein Flockungsmittelbedarf prognostiziert (vgl. Abbildung 3-8). 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. Dabei ist anzumerken, dass während des Regelbetriebs die Regelungstechnik kein direktes Feedback über den Flockungserfolg erhält.

Während des Feldversuchs wurden der Schrägklärer und die Polymeransetzstation (PAD-2-2000, Fa. Leiblein) verwendet. Auf die automatische Regelung des FM wurde verzichtet und konstant die maximale Zugabemenge dosiert.



Abbildung 3-7: Satellitenbild des Tagebau Blessem (GoogleMaps, 2019e)

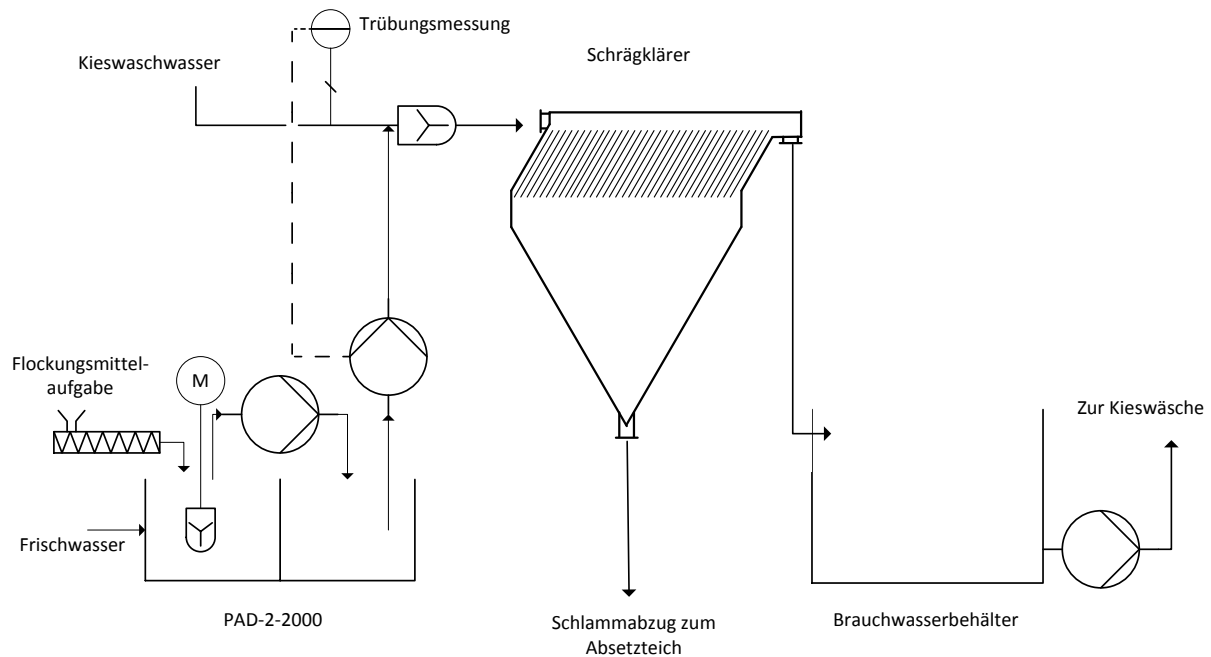


Abbildung 3-8: Verfahrensschema der Flockungsstufe der Kieswäsche Blessem (Leiblein, 2015)

3.3 Acrylamid-Untersuchung

Für die Fragestellung, ob sich AMD im Hauptwasserkreislauf (vgl. Abbildung 3-9) anreichert, wurden das aufbereitete Waschwasser sowie das zur Kieswäsche eingesetzte Prozesswasser beprobt. Damit befinden sich im Hauptwasserkreislauf zwei signifikante Probenahmestellen. Für die Fragestellung, ob AMD in die Umwelt freigesetzt wird, wurde der sekundäre Wasserkreislauf betrachtet. 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 in älteren Schlammproben sowie im klaren Überstand der Absetzteiche untersucht werden.

Als Beprobungsstandorte wurden die Kieswäschen Dorsfeld und Müggenhausen ausgewählt, welche durch die Rheinische Baustoffwerke GmbH betrieben werden. Auf beiden Kieswäschen wird das polyacrylamidbasierte FM Praestol 2540 TR in Kombination mit einem Triplexklärer zur Aufbereitung des KWW eingesetzt. Die genaue Lage der Probenahmestellen ist Abbildung A-14 und Abbildung A-15 zu entnehmen.

Zur Bestimmung von AMD in Wasser besteht das Standardverfahren nach DIN 38413-6:2007-02 (DIN, 2007). Mit diesem Verfahren konnten die Klarwasserproben ohne zusätzliche Vorbehandlung auf AMD untersucht werden. Für die Analytik der Schlammproben wurde in der ersten Beprobungsrunde ein Eluat (nach DIN EN 12457-4:2003-01) hergestellt und auf AMD analysiert (DIN, 2003). In den zwei weiteren Beprobungsrunden wurden die Schlammproben mit destilliertem Wasser verdünnt, geschüttelt sowie 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 Waschschlamms. Die AMD-Analytik sowie die Probenvorbehandlung wurden 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.

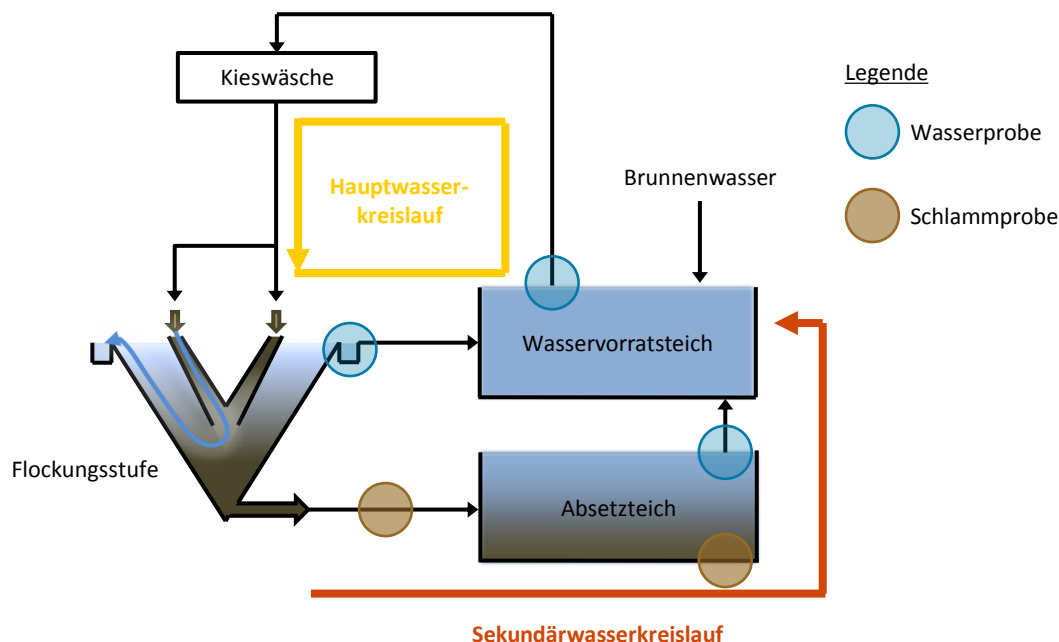


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der Anordnung der Probenahmestellen in den Wasserkreisläufen einer Kieswäsche

Die Qualität der AMD-Analytik wurde mit künstlich angesetzten Musterproben verifiziert (vgl. Tabelle 3-1). In der Schlammprobe wurde ein leicht 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 AMD-Konzentration der Klarwasserproben wurde sehr gut getroffen. 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 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.

Tabelle 3-1: Eingestellte und gemessene Acrylamidkonzentration in Modellproben

Musterprobe	Beschreibung	Angesetzte 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

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Laboruntersuchungen

In den Laborversuchen wurden die alternativen FM und das herkömmliche FM in einem zweistufigen Versuchsprogramm mit insgesamt rund 450 Versuchseinstellungen untersucht. Im Folgenden wird eine Auswahl der Versuchsergebnisse vorgestellt.

In der ersten Stufe des Versuchsprogramms wurde das Flockungsverhalten des herkömmlichen FM Praestol 2540 TR charakterisiert, sodass es als Referenz dienen konnte. Das beste Ergebnis hinsichtlich der Resttrübung des Überstands (40,2 NTU) mit diesem FM konnte bei einer Dosierung von 0,2 g_{FM}/kg_{TR} erzielt werden. Höhere Dosierungen führten zu einer zunehmenden Resttrübung, sodass ab diesem Wert möglicherweise eine Überdosierung vorliegt.

In Abbildung 4-1 sind die jeweils minimal gemessenen Resttrübungen unter dem Einsatz der alternativen FM bei dieser Dosierung (0,2 g_{FM}/kg_{TR}) dargestellt. Daraus geht hervor, dass hinsichtlich der Trübungsreduktion bei gleicher Dosierung bereits sechs alternative FM der Leistungsfähigkeit von Praestol 2540 TR entsprechen bzw. diese übertreffen.

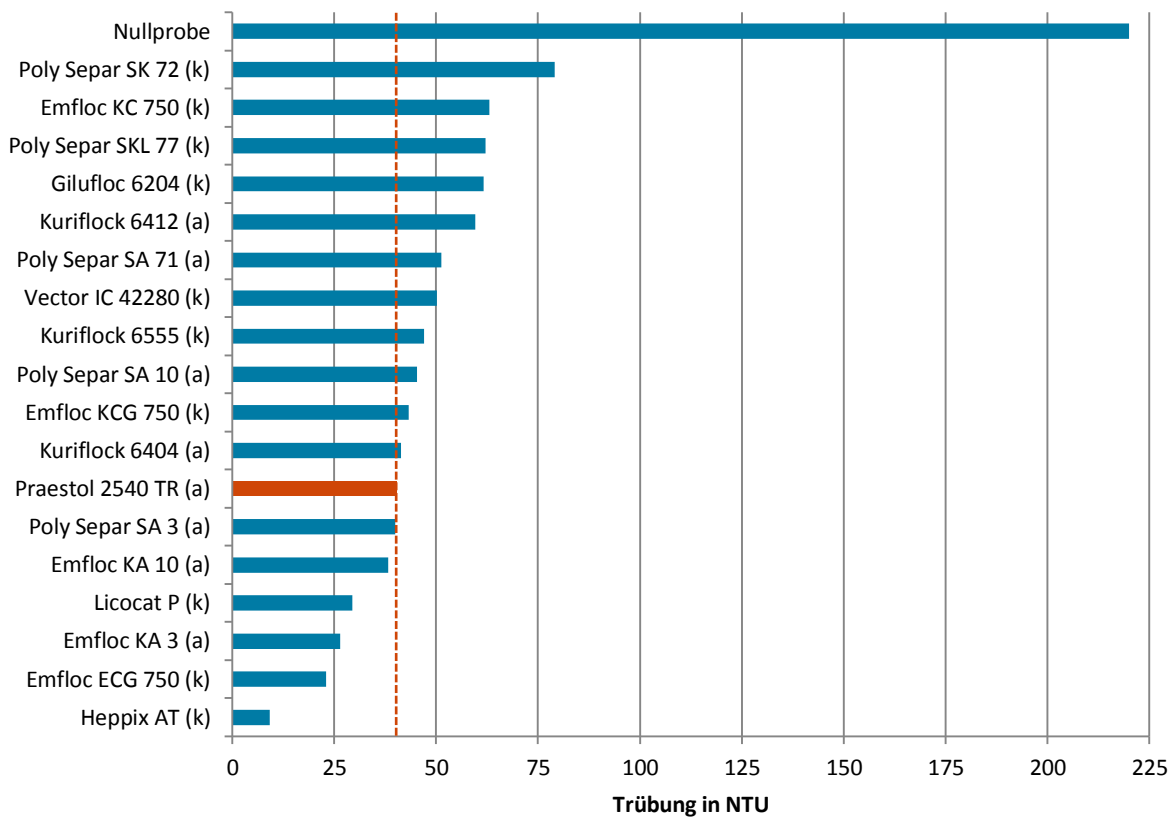


Abbildung 4-1: Minimale beobachtete Trübung des Überstands am Versuchsende bei Dosierungen bis zu 0,2 g_{FM}/kg_{TR}; Temperatur: 20 °C, pH 7; (a) anionisch, (k) kationisch

Die über den gesamten untersuchten Dosierbereich (hier bis $0,6 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$) minimal beobachtete Trübung des Überstands ist in Abbildung 4-2 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.

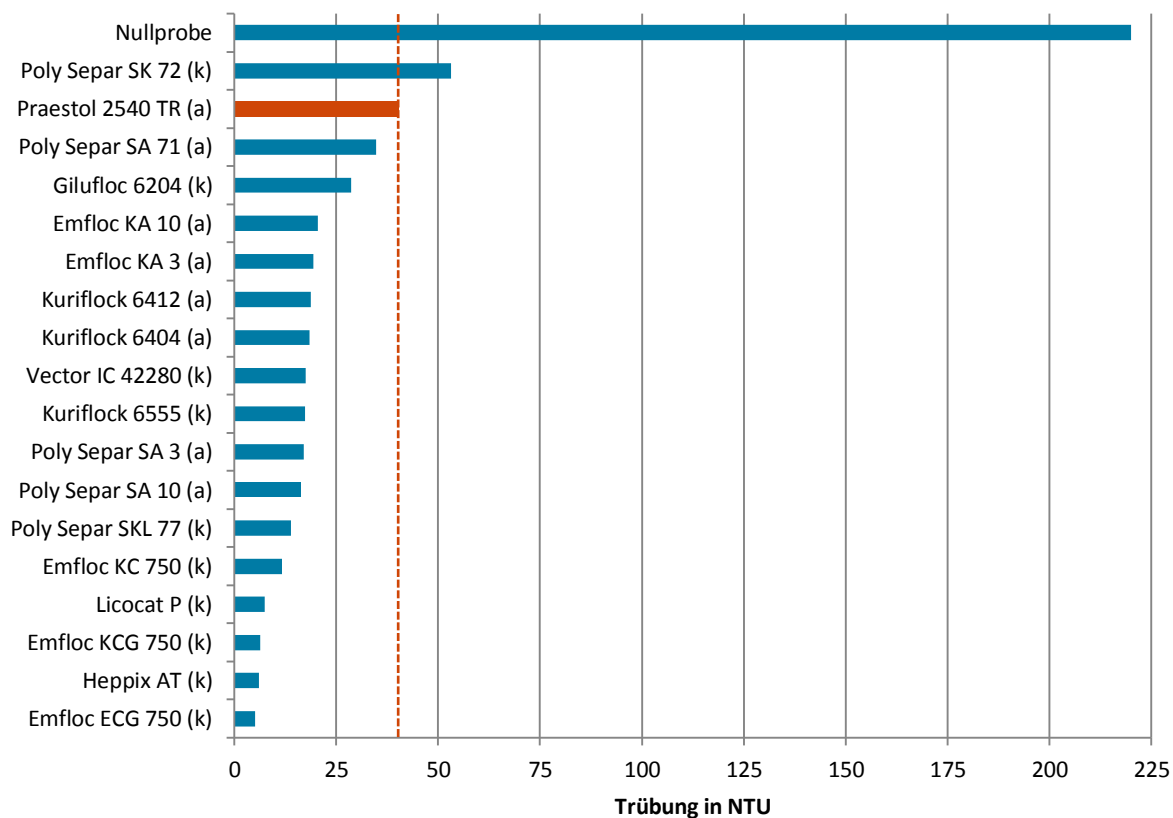


Abbildung 4-2: Minimale beobachtete Trübung des Überstands am Versuchsende bei Dosierungen bis zu $0,6 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$; Temperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 7; (a) anionisch, (k) kationisch

Ein weiteres Kriterium für eine erfolgreiche Fest-/Flüssigtrennung ist die Absetzgeschwindigkeit der Flocken. In Abbildung 4-3 sind die unter Dosierungen von bis zu $0,6 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ maximal erreichten Absetzgeschwindigkeiten der Schlammphasen dargestellt. Die Abbildung zeigt deutlich die signifikant höheren Absetzgeschwindigkeiten unter dem Einsatz von Praestol 2540 TR und dem Polyacrylamid-Stärke-Mischprodukt Kuriflock 6412 (ca. 70 % PAM und ca. 30 % Pflanzenstärke).

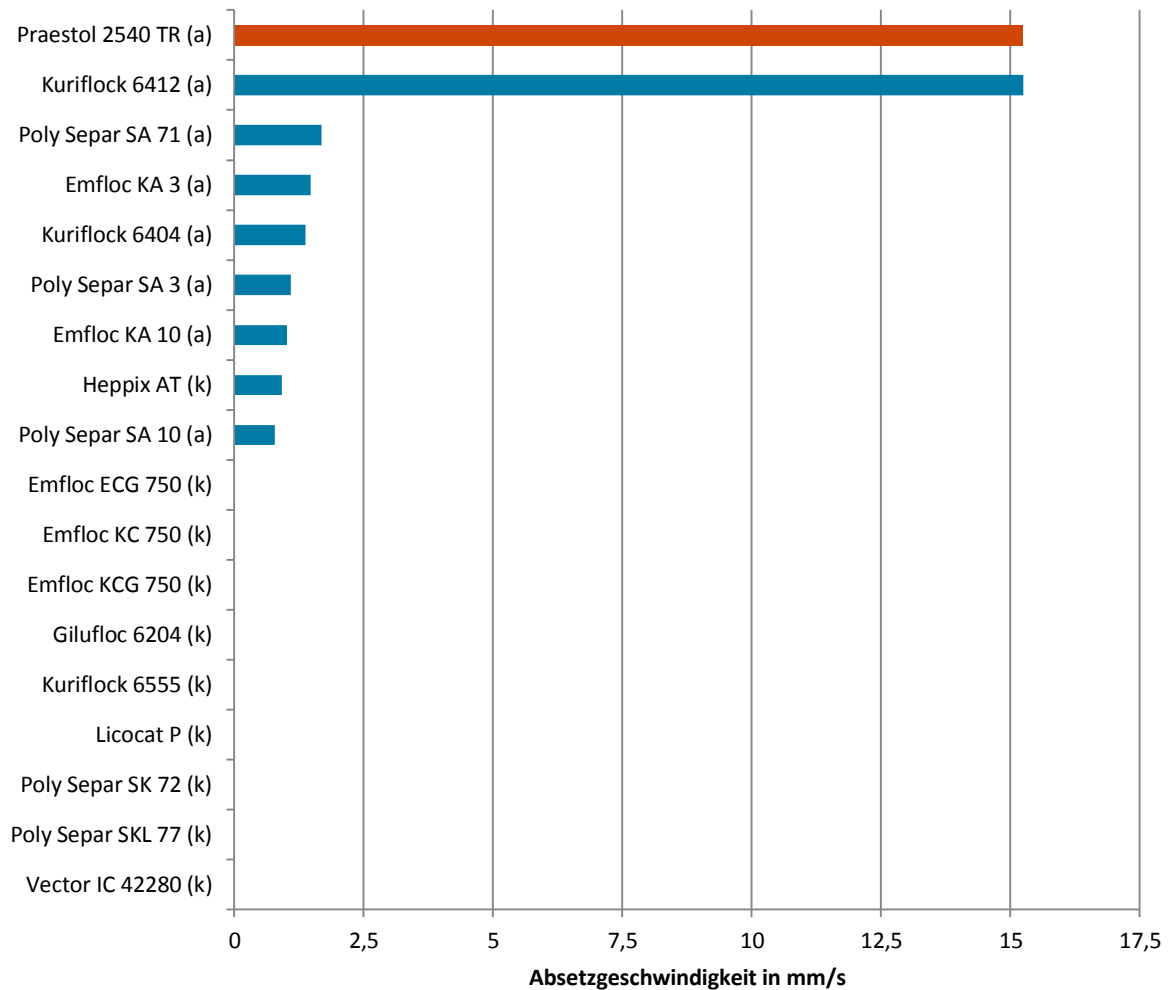


Abbildung 4-3: Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase während der Kontaktzeit (30 Umdrehungen pro Minute) bei einer Dosierung von maximal $0,6 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$; Temperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 7

Da die beobachteten Absetzgeschwindigkeiten im Vergleich der alternativen FM mit dem herkömmlichen FM eine große Differenz aufwiesen, wurde die Absetzgeschwindigkeit als überwiegendes Auswahlkriterium gewichtet. Auf Grundlage der Ergebnisse erscheinen hiernach die anionischen FM Kuriflock 6404, Poly Separ SA 71 und Emfloc KA 3 grundsätzlich geeignet⁷. Die anionischen FM haben zudem weitere vorteilhafte Eigenschaften:

- Bei den FM handelt es sich um granuliert Trockenware. Dies ermöglicht den Einsatz in bestehenden Dosier- und Ansetzstationen, welche für Trockenprodukte wie Praestol 2540 TR ausgelegt sind.
- Die Toxizität von anionischen Polymeren ist voraussichtlich geringer als die von kationischen Polymeren einzuschätzen.
- Geringer modifizierte Pflanzenstärken sind voraussichtlich leichter biologisch abbaubar.

⁷ 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.

Aufgrund der genannten generellen Vorteile der anionischen FM und dem 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 in der zweiten Stufe des Versuchsprogramms ausgewählt.

In diesen Untersuchungen wurden weitere Erkenntnisse über die Eignung der vorausgewählten FM unter verschiedenen Randbedingungen (pH-Milieu, Temperatur) gewonnen. Des Weiteren wurden Analysen hinsichtlich des Verbleibs von FM im Überstand (TOC, TNb, $P_{\text{gelöst}}$) und der Flockenstruktur (Mikroskopie) durchgeführt. Die Ergebnisse der zweiten Stufe des Versuchsprogramms lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Wie auch in der ersten Stufe des Versuchsprogramms wurden bei den alternativen FM im Vergleich zu Praestol 2540 TR die Trübungsminima bei höheren Dosierungen erreicht. Diese höheren Dosierungen führten 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 der ersten Versuchsreihe bestätigt, wonach die Absetzgeschwindigkeiten 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 jedoch nicht direkt auf eine verbesserte Wirkung der FM zurückgeführt werden konnten. Bei den alternativen FM kann sich ein pH-Wert von 8,5 gegebenenfalls leicht nachteilig auf die Absetzgeschwindigkeit auswirken.
- Im Hinblick auf die Wassertemperatur konnte kein Einfluss auf die Resttrübung beobachtet werden. Die Absetzgeschwindigkeit der Schlammphase nahm für alle FM bei einer Wassertemperatur von 6 °C im Vergleich zu den höheren Temperaturen ab.
- Aus den TOC-/TNb-/ $P_{\text{gelöst}}$ -Untersuchungen ließ sich schließen, dass hinsichtlich der alternativen FM kein Eintrag von Nährstoffen in den Wasserkreislauf zu besorgen ist. Der Stickstoffgehalt des herkömmlichen FM Praestol 2540 TR ist vor dem Hintergrund der schlechten biologischen Abbaubarkeit nicht zwangsläufig mit einem Nährstoffeintrag in den Wasserkreislauf verbunden.
- 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 drei alternativen FM beobachtet werden. So wurden lediglich Erkenntnisse zum Flockungsverhalten gewonnen, die gleichermaßen für die drei alternativen FM beobachtet worden sind.

Auf Basis der Herstellerangaben, den Erkenntnissen aus den Laborversuchen und einer Zusage der Firma Emslandstärke GmbH für eine konstruktive Zusammenarbeit und einer möglichen Optimierung des FM wurde Emfloc KA 3 als alternatives FM für den Einsatz in den 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 am 20.03.2019 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 (vgl. Abbildung A-3) leicht für den Einsatz von Emfloc KA 3 umrüsten.

Während des Versuchs konnte die Rohstoffaufgabemenge variiert werden, um bei einem konstant gehaltenen Waschwassereinsatz die Feststoffbeladung (abschlämbbare Bestandteile) im KWW zu variieren. Die Dosierleistung der Flockungsmittelpumpe wurde automatisiert über die Regelungstechnik gesteuert.

Zu Versuchsbeginn konnte mit der normalen Rohstoffaufgabemenge von 350 t/h keine ausreichende Reinigung trotz voller Dosierleistung erreicht werden (vgl. Abbildung A-6). Auch durch eine Reduktion der Rohstoffaufgabemenge auf 250 t/h konnte zunächst kein ausreichender Flockungserfolg beobachtet werden.

Erst mit einer Rohstoffaufgabemenge von 125 t/h konnte eine erfolgreiche Klärung des KWW (Trübung des Überlaufs unter 30 NTU) und damit ein stabiler Versuchsbetrieb realisiert werden. Im Zeitraum des stabilen Versuchsbetriebs lag die Dosierleistung der Flockungsmittelpumpe durchgehend bei ca. 80 %. Während dieses Betriebszustands wurden ca. 18,54 kg_{FM}/h eingesetzt. 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 $4,12 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{Abb}}$ lag. Demgegenüber liegt der Verbrauch von Praestol 2540 TR im Normalbetrieb bei $0,27 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{Abb}}$ bzw. ca. $7,5 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{t}_{\text{Rohkies}}$.

Demnach lassen sich 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, da die Absetzgeschwindigkeit der Flocken nicht stetig linear mit der Dosierung zunimmt. Zudem lag die optimale spezifische Dosierung von Emfloc KA 3 hinsichtlich der Trübungsreduktion in den Laborversuchen im Bereich von $0,2 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$ bis $0,6 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{kg}_{\text{TR}}$.

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) wurde ein Feldversuch vom 08.10.2019 bis zum 10.10.2019 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.

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-9 zeigt, dass das alte Absetzbecken vor Versuchsbeginn (09:00 Uhr) bereits getrübt ist. Um 10:00 Uhr wurde die Flockungsmitteldosierung gestartet. Das anfallende KWW wurde 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-10).

In Tabelle 4-1 wird eine Übersicht der Versuchsdaten des zweiten Feldversuchs gegeben. Da jedoch keine Erfahrungswerte zum Normalbetrieb mit der neuen Konfiguration vorliegen, ist nur ein Vergleich mit den vorherigen Betriebsbedingungen möglich. Die Dosierung von Emfloc KA 3 entsprach demnach in etwa der doppelten Dosierung von Praestol 2540 TR des vorherigen Normalbetriebs mit nur einem Absetzbecken.

Tabelle 4-1: 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 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 4-4 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Trübung über die Versuchsdauer sehr gering bleibt.

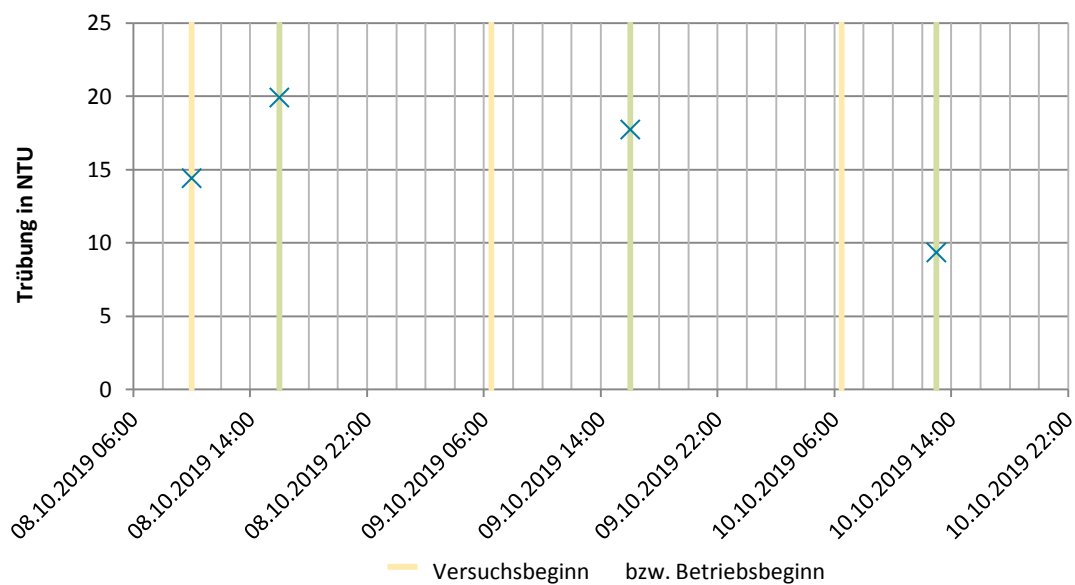


Abbildung 4-4: Zeitlicher Verlauf der Trübung des entnommenen Prozesswassers während des zweiten Feldversuchs auf der Kieswäsche Vernich

Demnach wäre unter dieser Konfiguration der Absetzbecken und einer Dosierung des FM Emfloc KA 3 von 15,7 g_{FM}/t_{Rohkies} voraussichtlich 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

Die Flockungsstufe der Kieswäsche wurde zuvor noch nicht in Betrieb genommen, daher musste zunächst eine wasserrechtliche Erlaubnis für den FM-Einsatz im Probetrieb beantragt werden. Nachdem diese vom Rhein-Erft-Kreis erteilt wurde, wurde die Flockungsstufe unter Einsatz des FM Praestol 2540 TR über mehrere Wochen getestet, um Erfahrungswerte zu generieren. Danach konnte der Feldversuch am 03.09.2019 durchgeführt werden.

Über die Bilanzierung der eingesetzten Flockungsmittelmengen während des Probetriebs 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 schlechter Rohstoffqualität ermittelt. Im Schnitt wurden ca. $9,2 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{t}_{\text{Rohkies}}$ verbraucht. Dieser Wert bildet die Referenz für die Bewertung des Feldversuchs.

Im Versuchsbetrieb wurde die Dosierleistung der FM-Pumpe konstant gehalten. So wurde im Vergleich zum durchschnittlichen Einsatz von Praestol 2540 TR im Probetrieb durchgehend in etwa die 2,1-fache Menge an Emfloc KA 3 eingesetzt.

Während des Versuchs wurden die Rohstoffaufgabemenge und auch der Waschwassereinsatz variiert, um die Feststoffbeladung im KWW respektive die Fließgeschwindigkeiten im Schrägklärer zu beeinflussen.

Unter einer um 50 % reduzierten Rohstoffaufgabemenge (von 200 t/h auf 100 t/h) und einem reduzierten Waschwassereinsatz (von ca. 460 m³/h auf 360 m³/h) konnte ein stabiler Betriebszustand mit einer durchgehend guten Reinigung des Prozesswassers (Trübungswerte unter 25 NTU) erreicht werden. Durch die separate Erhöhung der Rohstoffaufgabemenge und des Waschwasserstroms jeweils ausgehend von diesem stabilen Betriebszustand, konnte gezeigt werden, dass die Konfiguration in etwa der maximalen Reinigungskapazität des vorhandenen Schrägklärers entspricht. Um einen stabilen Betrieb mit ausreichender Reinigungsleistung zu erreichen, musste eine Flockungsmitteldosierung des alternativen FM Emfloc KA 3 von $38,8 \text{ g}_{\text{FM}}/\text{t}_{\text{Rohkies}}$ eingesetzt werden. Dies entspricht in etwa der 4,2-fachen spezifischen Dosierung von Praestol 2540 TR im Probetrieb. Daraus lässt sich insgesamt schließen, dass die im Kieswerk Blessem bestehende Verfahrenstechnik ebenfalls keine Substitution von Emfloc KA 3 im Normalbetrieb zulässt.

4.3 Acrylamid-Untersuchungen

Die gemessenen AMD-Konzentrationen der Klarwasserproben an den verschiedenen Probenahmestellen während der drei Messkampagnen sind in Tabelle 4-2 dargestellt. An allen Probenahmestellen konnten in den Kieswäschen AMD-Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze an mindestens einem Zeitpunkt nachgewiesen werden. In nur drei von 18 Klarwasserproben lagen die AMD-Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die gemessenen Konzentrationen der Klarwasserproben lagen im Bereich von 0,05 µg/l bis 10,24 µg/l. Die Ergebnisse liegen damit in der Größenordnung der Konzentrationen, die Touzé *et al.* (2015) auf einer Kieswäsche in Frankreich gemessen haben.

Die gemessenen AMD-Konzentrationen im Poren- und Haftwasser der Schlammproben unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors sind in Tabelle 4-3 dargestellt. 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.

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 µg_{AMD}/l. Da Praestol 2540 TR auch für die Anwendung in der Trinkwasseraufbereitung zugelassen ist, muss der Grenzwert von 200 mg_{Acrylamid}/kg_{FM} in der Originalsubstanz eingehalten werden. Auf der Kieswäsche Müggenhausen sollte demnach die maximale Zunahme der Acrylamidkonzentration bei einmaliger FM-Zugabe bei ca. 2 µg/l liegen (Durchschnittliche Dosierung von 25 g_{FM}/t_{Rohkies}; angenommener Wasserverbrauch von 2,5 m³/t_{Rohkies}). Demnach ist die beobachtete AMD-Konzentration im Überlauf des Triplexklärers von 10,24 µg_{AMD}/l vermutlich auf eine Akkumulation von AMD im Wasserkreislauf zurückzuführen. Dies wird durch die gemessene Konzentration von 8,95 µg_{AMD}/l (16.04.2019) im eingesetzten Waschwasser grundsätzlich bekräftigt.

Es konnte nicht geklärt werden, ob die positiven Befunde von AMD im Klarwasser und Schlamm der Absetzteiche dazu führen, dass AMD ins Grundwasser eingetragen wird.

Tabelle 4-2: 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 4-3: 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

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 µg/l bis 10,24 µg/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 Jartests 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 Absatzgeschwindigkeit 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)
Flockungsmittleinsatz 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 %
Flockungsmittleinsatz 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

- 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.
- ASTM** D2035 - 13: Standard Practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water. - West Conshohocken, USA : ASTM International, 2013.
- 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.
- 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.
- Charoenpanich Jittima** Removal of Acrylamide by Microorganisms [Artikel] // Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches. - Kroatien : Intech Open Science Online Publishers, 2013. - 10.5772/56150.
- 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 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.
- 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.
- EU** European Union Risk Assessment Report on Acrylamide. - Luxemburg : Office for official publications of the european communities, 2002.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

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.

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.

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.

Anhang

Abbildungen zum Feldversuch Gymnich



Abbildung A-1: Triplexklärer auf der Kieswäsche Gymnich



Abbildung A-2: Zugabe der Flockungsmittellösung zum KWW. Die Verteilung über den Wasserstrom erfolgt über mehrere Löcher (Bildmitte); Kieswäsche Gymnich



Abbildung A-3: Dosierstation auf der Kieswäsche Gymnich

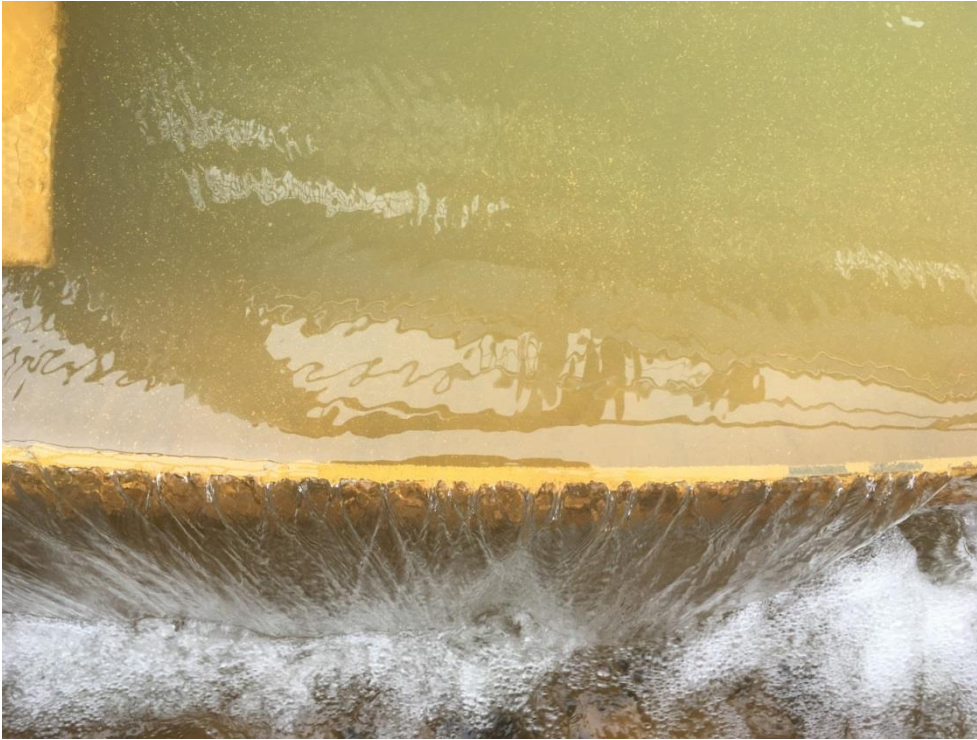


Abbildung A-4: Überlauf des Triplexklärers der Kieswäsche Gymnich



Abbildung A-5: Wasservorratsteich der Kieswäsche Gymnich

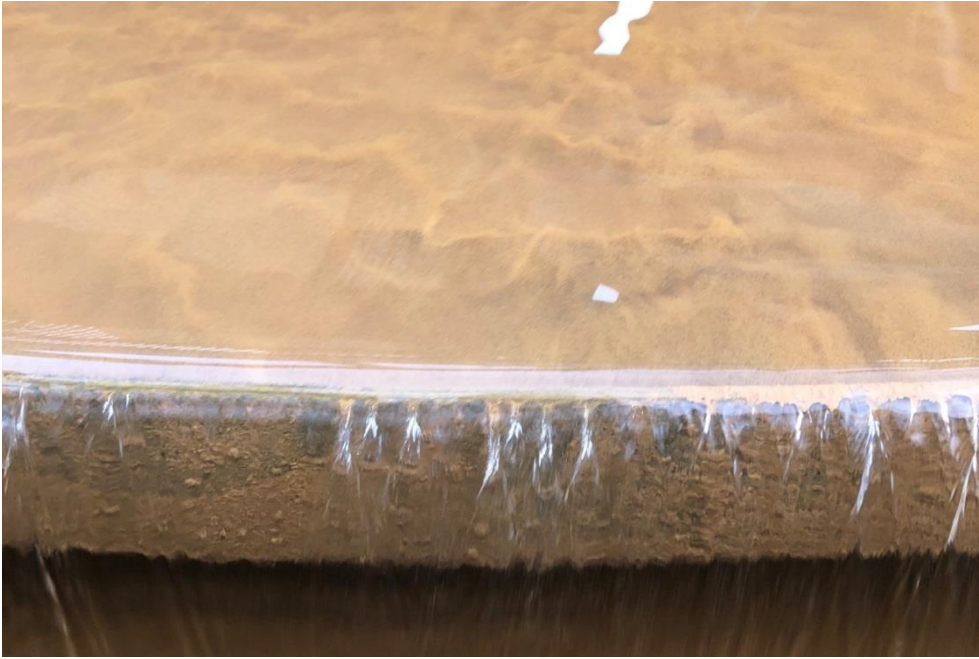


Abbildung A-6: Feldversuch in Gymnich am 20.03.2019 um 08:55, Durchbruch der Flocken am Überlauf des Triplexklärers



Abbildung A-7: Regelungstechnik zur Flockungsmitteldosierung auf der Kieswäsche Gymnich

Abbildungen zu den Feldversuchen in Vernich



Abbildung A-8: Feldversuch in Vernich am 08.10.2019; Durchbruch im Damm zwischen den beiden Absetzbecken. Das Wasser fließt vom alten Absetzbecken (rechts) in das neue Absetzbecken



Abbildung A-9: 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-10: 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-11: Feldversuch in Blessem am 03.09.2019 um 11:37; Durchbruch der Flocken am Überlauf des Schrägklärers



Abbildung A-12: Feldversuch in Blessem am 03.09.2019 um 12:39; Gute Klärung des KWW bei 100 t/h Rohstoffaufgabe und 360 m³/h Waschwasser



Abbildung A-13: Feldversuch in Blessem am 03.09.2019 um 13:15; Unzureichende Klärung des KWW bei 125 t/h Rohstoffaufgabe und 360 m³/h Waschwasser

Abbildungen zu den Probenahmestellen der AMD-Messkampagne



Abbildung A-14: Lage der Probenahmestellen der AMD Beprobung auf der Kieswäsche Dorsfeld; Hintergrundbild von GoogleMaps (GoogleMaps, 2019a)



Abbildung A-15: 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	Washwasser welches zur Kieswäsche eingesetzt wird