Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH

Schlussbericht

“Prüfung und Optimierung von ionischen Flockungshilfsmitteln auf Stärkebasis in technischen Prozessen unter Einbeziehung eines online Sensors zur Flockungsanalyse“

Gefördert durch das Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL)

Förderkennzeichen 22008104 (2004-2005)
Förderkennzeichen 22018605 (2005-2008)

Dipl.-Ing. M. Niedermeiser
Prof. Dr.-Ing. M. Sievers

Laufzeit: 01.11.2004 – 30.05.2008

November 2008

Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH
– CUTEC-Institut GmbH –
Leibnizstr. 21 + 23
D-38678 Clausthal-Zellerfeld
GERMANY

Tel. +49 5323 933-0
Fax +49 5323 933-100
Internet: www.cutec.de

Danksagung

In der vorliegenden Arbeit wird ein durch das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft, und Verbraucherschutz (BMELV) über die Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) gefördertes Projekt beschrieben. Für die Bereitstellung der Fördermittel sowie das Engagement der FNR bedanken wir uns.

Besonderer Dank gilt unseren Projektpartnern vom Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Herrn Prof. Dr. Kulicke, Herrn Dr. Krentz und Herrn Dr. Shirzad, Universität Hamburg, der Hamburg Port Authority, Herrn Detzner, Herrn Döring und Herrn Schmid-Bonde sowie der Emsland-Stärke GmbH, Herrn Dijksterhuis und Herrn Dr. Lotz für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung....2
Inhaltsverzeichnis....3
Abbildungsverzeichnis....5
Tabellenverzeichnis....6
Symbolverzeichnis....7
Zusammenfassung....8
1 Aufgabenstellung....12
1.1 Einleitung....12
1.2 Zielsetzung....13
1.3 Vorgehensweise....14
2 Zusammenarbeit mit anderen Stellen....15
3 Stand der Technik und des Wissens....16
3.1 Flockungsinduzierte Fest-Flüssig-Trennung....16
3.1.1 Natürliche Polymere....16
3.1.2 Synthetische Flockungshilfsmittel....16
3.1.3 Kationische Flockungshilfsmittel....17
3.1.4 Anionische Flockungshilfsmittel....18
3.1.5 Kationische Stärken....18
3.1.6 Flockungsprozess....20
3.1.7 Dualflockung....22
3.1.8 Flockungshilfsmittellösung....22
3.1.9 Eindickung....23
3.1.10 Filtration....23
3.2 Baggergut aus dem Hamburger Hafen....25
3.2.1 Zusammensetzung des Baggergutes....26
3.2.2 Schadstoffbelastung des Baggergutes....27
3.3 Hafenschlickentwässerung auf der METHA III....29
4 Angewandte Untersuchungsmethoden....34
4.1 Schlamm- und Entwässerungsparameter....34
4.2 Geräte und Analyseverfahren....34
4.2.1 Laserbeugungsspektrometer....34
4.2.2 Flockungssensor....35
4.2.3 Flockungssystem....39
4.2.4 Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA)....42
4.2.5 Laborpresse....44
4.2.6 Vorgehensweise Laboruntersuchungen....44
4.2.7 Hafenschlick-Analyse mit dem Flockungssensor auf der METHA....46
4.2.8 Labor-Analytik auf der METHA....48
4.2.9 Containeranlage zum Eindicken und Entwässern von Hafenschlick....49

5 Ergebnisse Phase 1 (FNR FKZ 22008104) 53
5.1 Flockungsmittelaufbereitung 53
5.2 Eindickung (Sedimentation) 56
5.3 Filtration (Entwässerung) 58
5.4 Hafenschlickanalyse auf der METHA III 60
6 Ergebnisse Phase 2 (FNR FKZ 22018605) 62
6.1 Untersuchung der weiterentwickelten Stärkeprodukte 62
6.2 Versuchskonzept zur Hafenschlickbehandlung 63
6.2.1 Entwässerbarkeit und Scherstabilität 64
6.2.2 Reifezeit der Stärkeprodukte 65
6.2.3 Lagerstabilität der Stärkeprodukte 66
6.4 Flockenanalyse mit dem Flockensensor 67
6.5 Pilotversuch mit Containeranlage 68
7 Verwertung 70
8 Erkenntnisse von Dritten 70
9 Veröffentlichungen 70
10 Literaturverzeichnis 71
11 Anhang 73
11.1 Poster Veröffentlichung 73

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Luftaufnahme der METHA-Anlage 12
Abbildung 3-1: Klassifizierung synthetischer Flockungshilfsmitteln /oel 01/ 17
Abbildung 3-2: Poly(diallyldimethylammonium)chlorid, Poly-DADMAC /KRE 01/ 18
Abbildung 3-3: Polyacrylamid-co-Natriumacrylat, PAAM/AA /KRE 01/ 18
Abbildung 3-4: Ausschnitte aus den Strukturen der Stärke-Moleküle /OEL 01/ 19
Abbildung 3-5: Darstellung von Einfluss- und Zielgrößen der Flockung /KAI 93/ 21
Abbildung 3-6: Darstellung von Flockungszuständen /KAI 93/ 22
Abbildung 3-7: Darstellung einer Siebbandfilterpresse /VT1/ 24
Abbildung 3-8: Altspülfelder in Hamburg /HBG2/ 25
Abbildung 3-9: Korngrößenklassifikation nach DIN-Norm 4022 27
Abbildung 3-10: Schadstoffbelastung im Baggergut des Hamburger Hafens /HBG4/ 28
Abbildung 3-11: Korngrößenabhängige Schadstoffverteilung /HAM 05/ 29
Abbildung 3-12: Verfahrensfließbild der Klassierung der METHA III /DET 04/ 30
Abbildung 3-13: Verfahrensfließbild der Entwässerung der METHA III /DET 04/ 31
Abbildung 3-14: Lamelleneindicker auf der METHA-Anlage 31
Abbildung 3-15: Abfolge der Konditionierungsschritte auf der METHA III 32
Abbildung 3-16: Veränderungen der letzten Jahre in der Hafenschlickzusammensetzung und im Verbrauch an kationischen Flockungsmitteln 33
Abbildung 4-1: Optische Anordnung zur Erzeugung von Beugungsspektren /OLB 93/ 35
Abbildung 4-2: Sehnenlängenbestimmung innerhalb eines Partikels 36
Abbildung 4-3: Anzahldichteverteilungen zweier Suspensionen mit unterschiedlicher Filtrierbarkeit 36
Abbildung 4-4: Ablauf des Analysenschemas des Flockungssensors 37
Abbildung 4-5: Flockungssensor – Ausführung Prozessanalysegerät 38
Abbildung 4-6: Flockungssensor – Ausführung Laboranalysegerät 39
Abbildung 4-7: Flockungssystem 40
Abbildung 4-8: Schematische Darstellung von Taylorwirbel in einem Kegelrührer. 41
Abbildung 4-9: Bildhafte Darstellung verschiedener Strömungsformen im Kegelspalt 41
Abbildung 4-10: Fließbild der Flockungs- und Entwässerungsapparatur /Ham 05/ 42
Abbildung 4-11: Laboraufbau der Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA) 43
Abbildung 4-12: Filtratausbeute bei unterschiedlichen FHM-Dosierungen /HAM 05/ 43
Abbildung 4-13: Ansicht Laborpresse 44
Abbildung 4-14: Online Analyse des Flockungs-/Eindickungsprozesses 45
Abbildung 4-15: Standardkonditionierung ohne (links) und mit Flockenformung (rechts). 45
Abbildung 4-16: Einbau des Flockungssensors in die Entwässerungslinie 3 46
Abbildung 4-17: Schlickzulauf Seiherzone 46
Abbildung 4-18: Probenahmestelle nach der Hochdruckzone der Entwässerungslinie 3 47
Abbildung 4-19: Mischprobe für bodenmechanische Untersuchungen 48
Abbildung 4-20: Laboranalytik – Proctor (links) und Flügelsonde (rechts) 48
Abbildung 4-21: Containerversuchsanlage auf der METHA 3 49

Abbildung 4-22: Fließschema der Containerversuchsanlage....49
Abbildung 4-23: Eindickbehälter mit Rührwerk und Pumpe....50
Abbildung 4-24: Turbomischer (links) und Kegelrührer (rechts)....51
Abbildung 4-25: Prozessleitsystem (links) und Flockungssensoren (rechts)....51
Abbildung 4-26: Kammerfilterpresse (links) und Filterkuchen/Probenmaterial (rechts)....52
Abbildung 5-1: Filtrationsverlauf bei verschiedenen Dosiermengen von kationischer Stärke nach 24h Reifezeit....54
Abbildung 5-2: Filtrationsverlauf bei verschiedenen Dosiermengen von kationischer Stärke nach 48h Reifezeit....54
Abbildung 5-3: Filtrationsverlauf in Abhängigkeit vom Verbrauch für verschiedene Filtratvolumina....55
Abbildung 5-4: Konditionierung mit variierenden Stärkekonzentrationen....56
Abbildung 5-5: Verlauf der Eindickung charakterisiert anhand des Anteils kleiner Flocken....58
Abbildung 5-6: Gegenüberstellung der Entwässerungszeiten für 250 ml Filtratvolumen....59
Abbildung 5-7: Gegenüberstellung der Sensorsignale mit den Entwässerungswerten....61
Abbildung 6-1: Versuchskonzept zur Hafenschlickbehandlung....64
Abbildung 6-2: Anteil kleiner Flocken im verhältnis zum Entwässerungsergebnis....67
Abbildung 6-3: Anteil großer Flocken im verhältnis zum Entwässerungsergebnis....67

Tabellenverzeichnis

Tabelle Z-1: Stärkederivate der ersten Untersuchungsphase (2004-2005).....8
Tabelle Z-2: Übersicht zu den neu entwickelten Stärkeprodukten....10
Tabelle 3-1: Veränderungen der letzten Jahre in der Hafenschlickzusammensetzung und im Verbrauch an kationischen Flockungsmitteln....33
Tabelle 5-1: Stärkeprodukte (Phase 1)....53
Tabelle 5-2: Ergebnisse der Absetzversuche für kationische Stärken und Referenzpolymer....57
Tabelle 5-3: Entwässerungsergebnisse und Polymerverbrauch....60
Tabelle 6-1: Stärkeprodukte (Phase 2)....62
Tabelle 6-2: Versuchsparameter für den Screening-Versuch....62
Tabelle 6-3: Filtrationsversuche - Stärkeprodukte....63
Tabelle 6-4: Pressenversuche - Stärkeprodukte....65
Tabelle 6-5: Entwässerungsergebnisse in Abhängigkeit der Produktreifezeit....66
Tabelle 6-6: Entwässerungsergebnisse in Abhängigkeit der Produktlagerzeit....66
Tabelle 6-7: Zusammenfassung der Ergebnisse des Pilotversuchs....69

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Stützfläche	[m^2]
A*Δh	Volumen des betrachteten Elements	[m^3]
C	Feststoffgehalt	[g/l]
C_V	Volumenkonzentration	[mol/l]
d	Dicke	[m]
g	Erdbeschleunigung	[m/s]
I_E	Entwässerungsindex	[-]
oTR	Organischer Trockenrückstand	[g/kg] oder [%]
p*	Kapillare Saugwirkung	[m]
Δp/Δh	Effektive Druckdifferenz	[-]
Δp	Druckdifferenz	[Pa]
Q	Volumenstrom	[m^3/s]
r	Porendurchmesser	[m]
r_1, r_2	Radius	[m]
TR	Trockenrückstand	[g/kg] oder [%]
x, d	Partikeldurchmesser	[m]
z	Porenlängen	[m]

Griechische Buchstaben

α	Spezifischer Filtrationswiderstand	[m^{-2}]
χ	Filtrierbarkeitskonstante	[-]
ε	Kuchenporosität	[-]
η	Dynamische Viskosität	[-]
φ	Gerätekonstante	[-]
ν	Strömungsgeschwindigkeit	[-]
$_{vF}$	Filtrationsgeschwindigkeit	[-]
ρ	Dichte	[-]
Δρ	Dichtedifferenz	[-]

Indizes

FK	Filterkuchen
HS	Hafenschlick
L	Flüssigkeit
S	Partikel

Zusammenfassung

Das gesamte Projekt bestand aus zwei Einzelvorhaben der CUTEC und zwei Einzelvorhaben (Phase 1: November 2004 bis Dezember 2005; Phase 2: Januar 2006 bis Mai 2008) des Institutes für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg und hatte eine Gesamtlaufzeit vom 01.11.2004 bis zum 30.05.08.

Ziel des Vorhabens war es zu untersuchen, inwieweit die auf der Hamburger Hafenschlick-Entwässerungsanlage METHA III verwendeten kationischen Polymere, die auf Erdölbasis hergestellt werden, durch kationische Stärken auf Basis nachwachsender Rohstoffe zu ersetzen sind.

An den Vorhaben der beiden genannten Forschungsinstitutionen waren die Firma Emsland-Stärke GmbH sowie die Hamburg Port Authority als Kooperationspartner beteiligt. Die Firma Emsland-Stärke hat unterschiedliche Stärkederivate in der benötigten Menge kostenfrei geliefert und die Hamburg Port Authority als Betreiber der METHA III die Betriebsdaten der METHA III, den Hafenschlick sowie ausreichend Versuchsplatz bzw. Stellfläche für Vor-Ort Versuche zur Verfügung gestellt.

Ergebnisse der Phase 1 (2004 bis 2005)

In den Einzelvorhaben der ersten Phase (November 2004 bis Dezember 2005) wurden zwei Stärkederivate im Labormaßstab untersucht (vgl. **Tabelle Z-1**).

Stärkeprodukt	Muster-Nr.	Konsistenz	Substitutionsgrad
F7310	013050	Pulver	DS 0,7
F7311	013051	Flüssig	DS 1,0

Tabelle Z-1: Stärkederivate der ersten Untersuchungsphase (2004-2005).

Bei vergleichenden Vorversuchen mit den beiden Stärkeprodukten wurde festgestellt, dass das flüssige Produkt F7311, obwohl der Substitutionsgrad höher ist, eine geringere Effektivität für die Konditionierung des Hafenschlicks aufweist als das pulverförmige Produkt F7310. Diesem Ergebnis folgend wurden alle weiteren Untersuchungen auf das Trockenprodukt fokussiert. Als Referenz zu dem Stärkeprodukt diente das synthetische Polymer ZETAG 7631 der CIBA Lampertheim, dass zu diesem Zeitpunkt großtechnisch auf der METHA–Anlage eingesetzt wurde. Als Hafenschlick-Ausgangssubstanzen standen für die Laboruntersuchungen Proben aus der nicht behandelten Schlickfraktion sowie bereits eingedicktes Material der METHA-Anlage zur Verfügung. In den durchgeführten Labor-Versuchsreihen wurde das Flockungs- und Entwässerungsverhalten des Hafenschlicks bei Einsatz des Stärkeprodukts F7310 im Vergleich zu den auf der METHA eingesetzten synthetischen Polymeren untersucht. Ergänzend hierzu wurde die Flockung des Hafenschlicks mit einem im CUTEC-Institut entwickelten online-Flockungssensor entsprechend der Flockengrößenverteilung untersucht und bewertet. Die

Laborentwässerung des geflockten Hafenschlicks erfolgte durch Druckfiltration. Zudem wurde geprüft, ob auch das für die Eindickung verwendete kationische Flockungsmittel (erste Flockungsstufe) durch ein Stärkeprodukt ersetzt werden kann.

In Bezug auf die Entwässerung wurde festgestellt, dass für eine vergleichbare Entwässerungseffizienz (dritte Flockungsstufe) des eingedickten Hafenschlicks eine ca. vier- bis fünffache Menge des Stärkederivates F7310 im Vergleich zu dem synthetischen Polymer ZETAG 7631 benötigt wird.

In Bezug auf die Eindickung des Hafenschlicks wurde festgestellt, dass durch den Einsatz von Stärkederivaten anstelle des synthetischen Polydadmac (erste Flockungsstufe) ein vergleichbares bzw. sogar etwas besseres Eindickergebnis bereits bei gleicher Verbrauchsmenge erzielt wird.

Eine Substitution der auf der METHA III eingesetzten Polymere durch kationische Stärken erscheint für die Eindickung ökonomisch sinnvoll zu sein, weil die Kosten für Stärkederivate ca. ein Drittel der Kosten des Polymers betragen. Für einen ökonomischen Einsatz von Stärkederivaten bei der Entwässerung ist hingegen eine weitere Optimierung der Derivate zur Senkung der erforderlichen Dosiermenge erforderlich.

Da es sich bei dem Stärkeprodukt F7310 um ein Festprodukt handelt, wurden neben der optimalen Konzentration der Einsatzlösung auch die optimale Löse- und Reifezeit ermittelt. Als optimale Lösezeit wurden 24 Stunden ermittelt. Die optimale Ansatzlösung der Stärkeprodukte ergab sich bei einer Konzentration von 1,2%. Diese Ansatzkonzentration ist im Vergleich zu den synthetischen Polymeren sehr hoch, was im Hinblick auf den technischen Einsatz vorteilhaft ist, weil der Verbrauch an Aufbereitungswasser sowie die benötigte Lagerfläche kleiner sind. Die Dauer der Reifezeit ist hingegen nachteilig, so dass dieses Ergebnis als Hinweis an die Fa. Emslandstärke für weiteren Optimierungsbedarf diente.

Die ergänzenden Untersuchungen zur Charakterisierung der Flockengrößenverteilung mit dem Flockungssensor zeigten, dass die aus den Sensorsignalen berechneten Partikelmerkmale (z.B. Anteil großer bzw. kleiner Flocken) mit den Entwässerungsergebnissen der großtechnischen Siebbandpresse der METHA eine gute Korrelation abbilden.

Ergebnisse der Phase 2 (2005 – 2008)

Basierend auf den Ergebnissen der ersten Phase wurden von der Fa. Emsland-Stärke GmbH neue Stärkeprodukte entwickelt. Insgesamt wurden sechs Stärkederivate bereitgestellt (siehe **Tabelle Z-2**).

Probe	Merkmal	DS
KS 1 (F7311)	flüssig, konserviert mit Mergal V 698 K 1	ca. 1
KS 2 (F7750)	flüssig, konserviert mit Mergal V 698 K 1	ca. 0.7
KS 3 (F7782)	fest, Amylosegehalt ca. 50 %	ca. 0.7
KS 4 (F7754)	fest, vernetzt mit Epichlorhydron	ca. 0.7
KS 5 (F7758)	fest, vernetzt mit Epichlorhydron	ca. 0.7

Tabelle Z-2: Übersicht zu den neu entwickelten Stärkeprodukten

Bezüglich der Eindickung wurde eine weitere Verbesserung erzielt: Das auf der METHA III im Eindickungsprozess des Hafenschlicks verwendete synthetische ZETAG 7191 kann durch das flüssige Stärkeprodukt F7750 mit kleineren Verbrauchsmengen bei gleichzeitig geringeren Produktkosten substituiert werden.

Für die Entwässerung wurde ebenfalls eine deutliche Verbesserung erzielt: Mit dem flüssigen Stärkeprodukt F7311 wurden die besten Ergebnisse aller Stärkederivate erzielt. Für einen möglichen Ersatz des synthetischen Polymers CF703 wurde die Menge um ca. 50 % gegenüber der Phase 1 verbessert. Da auch die Polymermenge auf der METHA III stark reduziert wurde, beträgt der Mehrverbrauch des Stärkeprodukts F7311 trotzdem noch das 3-fache.

Die neuen Stärkeprodukte zeigten zudem deutlich verkürzte Reifezeiten gegenüber den synthetischen Polymeren der METHA III. Die Stärkeprodukte F7750 und F7311 liegen bei Anlieferung bereits in gelöster Form vor und sind dadurch bereits nach fünf Minuten Einmischzeit voll Einsatzfähig. Die synthetischen Polymere der METHA III benötigen hingegen zwischen 30-60 Minuten Reifezeit. Damit wurde der bisherige Nachteil einer längeren Reifezeit mehr als nur kompensiert.

Als besonders vorteilhaft zeigte sich zudem, dass die Stabilität und damit die mögliche Lagerzeit der gereiften Stärkeprodukte im Vergleich zu den synthetischen Polymeren ungleich höher ist. Die Effektivität der gereiften synthetischen Polymere lässt bereits nach wenigen Stunden deutlich nach, während die gereiften Stärkeprodukte auch nach mehreren Tagen noch gleich bleibende Entwässerungsergebnisse erzielen.

Des Weiteren wurde der Einfluss eines Flockungsreaktors auf die Entwässerbarkeit des Hafenschlicks untersucht. Der Flockungsreaktor zeichnet sich durch eine gezielte Beeinflussung der Flockengrößenverteilung aus. Dazu wurde der bereits geflockte Hafenschlick vor der Entwässerung im Flockungsreaktor nachbehandelt. Es wurde festgestellt, dass der Einsatz des Flockungsreaktors zu einer Erhöhung der Entwässerungswerte um ca. drei bis vier %-Punkte an Trockenstoff sowie einer erhöhten Scherfestigkeit des ausgepressten Hafenschlicks führt.

Die im Laborversuch gefundenen optimale Konditionierungsdaten wurde abschließend im Rahmen eines Pilotversuches geprüft. Mit Hilfe einer Containeranlage wurde die Dualflockung vor der Eindickung, die Eindickung selbst, die Flockung des eingedickten Schlicks und die Entwässerung des eingedickten und geflockten Schlicks untersucht.

Die zuvor im Labormaßstab ermittelten Ergebnisse wurde dabei bestätigt: Die erste Flockungsstufe konnte mit dem Stärkeprodukt F7750 im Verhältnis 1:1 substituiert werden. Für das Ersetzen der dritten Flockungsstufe war eine dreifach höhere Dosierung des Stärkeproduktes F7311 gegenüber dem Polymer notwendig. Dabei wurde nachgewiesen, dass mit Stärke eingedickte und mit Stärke erneut geflockte Hafenschlickproben hinsichtlich ihrer Restfeuchte, Kuchenwichte und Scherstabilität im Vergleich zu den synthetischen Polymeren der METHA-Anlage vergleichbare und teilweise bessere Ergebnisse erzielen.

Besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von kationischer Stärke in der ersten Stufe herausgestellt. Die im Pilotversuch eingestellte Dosierung betrug nur ca. 50 % dessen, was die METHA zeitgleich an Polymer benötigte. Damit ist eine Substitution von Polymer durch kationisierte Stärke zumindest für die erste Stufe realistisch, zumal die Produktkosten für die Stärke niedriger sind. Die Substitution in der dritten Stufe wäre zumindest kostendeckend möglich, weil die dreifach höhere Menge an Stärke über den Preis kompensiert werden kann.

Ausblickend sollte der Vollständigkeit halber erwähnt werden, dass nach Aussage der Fa. Emslandstärke noch weiteres Optimierungspotenzial bei der Weiterentwicklung der modifizierten Stärke gesehen wird.

1 Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Die Hafensedimente im Hamburger Hafen werden durch Ausbaggern entfernt, um die Schifffahrtsstraßen freizuhalten. Das dabei anfallende Baggergut wird mechanisch aufbereitet und größtenteils verwertet. Bei der Aufbereitung fällt unter anderem auch eine Feinfraktion mit Partikelgrößen kleiner 60 μm an, die mit Schadstoffen, insbesondere Schwermetallen belastet ist und deshalb nicht verwertet werden kann, sondern abgelagert werden muss.

Für die Einhaltung der vorgegebenen Lagereigenschaften (Scherfestigkeit), aber auch zur Schonung der Lagerkapazität und des Transportaufkommens wird die Feinfraktion mechanisch auf Entwässerungsgrade über ca. 65 % Trockenstoffgehalt entwässert. Im Gegensatz zur üblichen Flockung wird auf der so genannten „METHA-III“ Anlage (Mechanische Trennung und Entwässerung von Hafensedimenten - dritte Ausbaustufe) die „doppelte“ Dualflockung durchgeführt. Diese zeichnet sich durch eine abwechselnde Zugabe von kationisch und anionisch geladenen Flockungsmitteln aus und stellt eine besonders wirtschaftliche Alternative zu herkömmlichen einstufigen Flockungsprozessen dar. Trotzdem sind – aufgrund des hohen Durchsatzes von ca. 70 Tonnen Trockenstoff je Stunde – die Kosten für die Beschaffung von Flockungsmitteln mit mehr als 3 Millionen Euro jährlich noch ein bedeutender betriebswirtschaftlicher Faktor. **Abbildung 1-1** zeigt eine Luftaufnahme der METHA-Anlage.

Abbildung 1-1: Luftaufnahme der METHA-Anlage

1.2 Zielsetzung

Im Rahmen des Projektes soll untersucht werden, inwieweit die auf der METHA III verwendeten kationischen Polymere, die auf Erdölbasis hergestellt werden, durch alternative Flockungsmittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe ersetzt werden können. Denn kationische Polyacrylamide stellen wegen der hohen Ökotoxizität (WGK 2 bis 3) Problemgruppen dar. Verschärft wird die Problematik bei den Polyacrylamiden noch wegen der äußerst geringen biologischen Abbaubarkeit, der aquatischen Toxizität und der Nichtnachweisbarkeit in natürlicher Matrix. Ionische Flockungshilfsmittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe in technischen Prozessen der Wasser-, Schlick- und Schlammkonditionierung sollen zunehmend synthetische Produkte ersetzen. Dieses Anliegen ist von besonderer Bedeutung, da die toxikologische Relevanz gängiger Verbindungen nach jüngsten Ergebnissen nicht mehr ausgeschlossen werden kann. In technischen Flockungshilfsmitteln, bei denen es sich fast ausschließlich um Acrylamid-Polymerisate (Polyacrylamide) handelt, sind Restmonomere wie das toxische Acrylamid, enthalten.

Im vorangegangenen Forschungsvorhaben (BML-Verbundprojekt Nr. 96NR201-F) eines Antragstellers konnte gezeigt werden, dass sich durch Flockungshilfsmittel auf Basis von Stärke bei der Fest-Flüssig-Trennung an Hafenschlick Entwässerungsgrade erzielen lassen, die vergleichbar sind mit denen von synthetischen Flockungshilfsmitteln. Die hierzu erforderlichen Dosiermengen liegen bei der Entwässerung (3. Stufe) jedoch um einen Faktor von ca. fünf über den Einsatzkonzentrationen synthetischer Flockungshilfsmittel. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen haben ergeben, dass Stärkederivate aufgrund der zu hohen Einsatzmengen noch nicht in Konkurrenz zu den bislang auf der Anlage METHA III eingesetzten Polyacrylamiden treten können. Daher ist die Reduzierung der erforderlichen Stärkemengen durch kombinierte Untersuchungen von besonderem Interesse.

Bei den alternativen Flockungsmitteln auf Basis nachwachsender Rohstoffe handelt es sich um kationisierte Stärkederivate, die von der Firma Emslandstärke GmbH entwickelt und produziert werden. Für einen möglichen Einsatz von Stärkederivaten auf der METHA III ist die positive Beantwortung der Wirtschaftlichkeitsfrage von ausschlaggebender Bedeutung.

Das Projekt ist deshalb gekennzeichnet von der

- Entwicklung / Bereitstellung verbesserter Stärkederivate durch die Fa. Emslandstärke GmbH (Kooperationspartner des Vorhabens),

- Bereitstellung von Schlick verschiedener Zusammensetzung, Betriebsdaten der Dualflockung und Versuchsflächen für Vor-Ort Versuche durch die Hamburg Port Authority (Kooperationspartner des Vorhabens),

- der polymeranalytischen und sonstigen Charakterisierung dieser Derivate durch das Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg (Teilvorhaben 1),

- der photo-optischen Analyse und Optimierung des Flockenbildungsprozesses, Untersuchung eines neuartigen Flockungsprozesses und der Durchführung eines Pilotversuches durch das CUTEC-Institut (Teilvorhaben 2),

sowie eines iterativen Rückkopplungsprozesses, anhand dessen auf Basis der Zwischenergebnisse zusätzliche und verbesserte Stärkederivate bereitzustellen waren.

1.3 Vorgehensweise

Die Ziel führende Vorgehensweise bestand darin, dass zunächst zwei Stärkeprodukte polymeranalytisch und entwässerungstechnisch charakterisiert und mit den aktuell auf der METHA III verwendeten Polymeren verglichen wurden (1. Projektjahr, Förderkennzeichen 22008104). Auf Basis dieser Ergebnisse wurden Hinweise für weitere Verbesserungen der Stärkederivate genutzt und sechs neue Produkte zur Verfügung gestellt. Diese wurden dann im Labor auf die gleiche Art und Weise geprüft (2. Projektjahr, Förderkennzeichen 22018605). Das Derivat mit den besten Ergebnissen wurde dann im Rahmen eines Pilotversuches auf der METHA III eingesetzt (3. Projektjahr, Förderkennzeichen 22018605). Aus den Ergebnissen des Pilotversuches wurden belastbare Rückschlusse auf die wirtschaftliche Anwendung von Stärkederivaten im Vergleich zu erdölbasierten Polymeren abgeleitet.

Anzumerken sei an dieser Stelle, dass im Laufe des dreijährigen Projektes auch auf der METHA III laufend eine Betriebskostenoptimierung stattfand durch Verbesserungen des Flockungsprozesses und Änderung der Polymerart. Das gesamte Projekt war daher gekennzeichnet durch einen „Wettlauf“ von Optimierungen auf der einen (erdölbasierten) und auf der anderen Seite (nachwachsende Rohstoffe). Die zu Beginn des Projektes getroffene Zielsetzung in Bezug auf eine bestimmte auf den Trockenstoffgehalt bezogene Stärkemenge war bereits im ersten Jahr nicht mehr Ziel führend.

2 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Wie bereits erwähnt, wurde das Projekt in Kooperation mit dem Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg, der Fa. Emslandstärke GmbH als Industriepartner und der Hamburg Port Authority durchgeführt. Die Aufgabenverteilung gliederte sich wie folgt:

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie - Universität Hamburg

- Polymeranalytik an Flockungshilfsmitteln
- Flockungsexperimente (Druckfiltration) mit Stärkeethern mit Monoflockung
- Untersuchung halb-synthetischer Dualflockungsverfahren
- Vernetzung von Stärkeethern im Labormaßstab einschließlich Flockungsexperimente (Druckfiltration) und Polymeranalytik
- Begleitende Analytik und Laborversuche auf METHA III

CUTEC-Institut GmbH

- Bau und Anpassung von drei Flockungssensoren für die Flockung von Hafenschlick
- Untersuchung der Flockung im Technikum a) Eindickung - erste Stufe b) Entwässerung - dritte Stufe
- Charakterisierung der eingesetzten Flockungshilfsmittel mit Hilfe des Flockungssensors zur Beschreibung eines Zusammenhangs zwischen partikulären Flockenmerkmalen und Entwässerungskennwerten
- Untersuchungen der Flockungskinetiken der beiden Separationsstufen mit Optimierung der Stoffsysteme und Anpassung an den Flockungsreaktor
- Aufbau einer Container-Pilotanlage für die Eindickung und Entwässerung mit Mischer und Flockungsreaktor und Apparaten zur Sedimentation und Filtration
- Pilotuntersuchungen auf der METHA III zur Substitution von Polymeren durch Stärkederivate einschließlich Bewertung des Sensorsignals für eine Anwendung im praktischen Betrieb.

Hamburg Port Authority (HPA)

- Bereitstellung von Hafenschlickproben
- Unterstützung bei Anlagenerprobungen unter Praxisbedingungen auf der METHA III-Anlage
- Bereitstellung von Stellflächen auf der METHA-III Anlage für den geplanten Pilotversuch

Emslandstärke GmbH

- Herstellung und Lieferung von kationiserten Stärken
- Entwicklung von verbesserten Stärkederivaten auf Basis von Versuchsergebnisse

3 Stand der Technik und des Wissens

3.1 Flockungsinduzierte Fest-Flüssig-Trennung

Zur Verbesserung der Fest-Flüssig-Trennung werden häufig Flockungsverfahren eingesetzt. Diese sind in der Regel Voraussetzung für eine wirtschaftliche Fest-Flüssig-Trennung. Nachfolgend werden verschiedene Flockungsmittel und -verfahren sowie die auf der METHA eingesetzten Fest-Flüssig-Trennverfahren beschrieben.

3.1.1 Natürliche Polymere

Seit 1950 ist der Einsatz nativer Polymere in reiner oder modifizierter Form als Flokkungshilfsmittel durch die Entwicklung von effektiveren hochmolekularen synthetischen Polyelektrolyten stetig zurückgegangen. Heute gewinnen diese natürlichen Polymere mehr und mehr an Bedeutung. Bei Überdosierung dieser synthetischen Flockungshilfsmittel kommt es in Abwasserreinigungsprozessen oder bei landwirtschaftlicher Verwertung der behandelten Schlämme aufgrund ihrer mangelnden biologischen Abbaubarkeit zu einer Akkumulation in Gewässern und Böden /OEL 01/. Besonders die ökotoxischen Eigenschaften von kationischen Polyacrylamiden und Emulgatoren (z.B. Alkylphenolethoxylate) haben zu intensiver Forschung nach alternativen Produkten auf Basis nachwachsender Rohstoffe zum Einsatz in der Abwasserreinigung geführt. Diese Stoffe weisen eine hohe Giftigkeit gegenüber Wasserlebewesen auf /KRE 01/, /OEL 01/. Besonders die Polykationen werden als problematisch eingestuft. Sie besitzen aufgrund ihrer Adsorptionsneigung an den Kiemen der Fische eine deutlich höhere Fischtoxizität als die nicht-ionischen und anionischen Flockungshilfsmittel. Z.B. kationische Polyacrylamidderivate mit einer Kationenstärke > 15% werden in die Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend) eingestuft. Eine fachgerechte und bestimmungsgemäße Anwendung dieser Polymere in der Abwasserbehandlung wird dadurch aber nicht eingeschränkt. Bisher kommen nur in wenigen technischen Prozessen natürliche Polymere wie modifizierte Stärken, Chitosan oder Guar Gum zur Anwendung. Die modifizierten Stärken besitzen den größten Marktanteil, deren Hauptanwendungsgebiet aber vor allem in der Papierstoffentwässerung liegt /OEL 01/.

3.1.2 Synthetische Flockungshilfsmittel

Synthetische Polyelektrolyte (polymere Flockungshilfsmittel) sind von ihrer Verbreitung und vom mengenmäßigen Einsatz die wichtigsten Verbindungen, die in der Fest-Flüssig-Trennung eingesetzt werden. Sie lassen sich nach Ladungscharakter, der chemischen Natur ihrer funktionellen Gruppen sowie nach Ladungsdichte und Molmassen unterteilen. Eine grobe Unterteilung in kationische, anionische und amorphe Polymere kann durch den Ladungstyp an der makromolekularen Kette erfolgen. Die Ladungsdichte wird allgemein durch den Prozentsatz (in Mol-%) an ladungstragenden Repetiereinheiten der molekularen Kette definiert. Ein Vorteil von synthetischen Flockungshilfsmitteln ist die große Bandbreite

an verfügbare Molmassen (104–108 g/mol). Die obere Grenze wird durch spezifische Syntheseprobleme und die Wasserlöslichkeit der Polymerisate bestimmt. Die Hersteller klassifizieren die synthetischen Flockungshilfsmittel oft nur durch qualitative, abgestufte Bezeichnungen wie hoch, mittel oder gering (siehe **Abbildung 3-1**) bzw. über eine Angabe der relativen Viskosität definierter Lösungen. Die Einteilung ist jeweils getrennt für Molmassen und Ladungsdichten zu betrachten /OEL 01/.

Kategorie	Ladungsdichte [mol-%]	Molmasse [g*mol^{-1}]
hoch	5-100	>10^6
mittel	ca.25	10^5-10^6
gering	ca 10	10^4-10^5

Abbildung 3-1: Klassifizierung synthetischer Flockungshilfsmitteln /OEL 01/

Synthetische Polyelektrolyte bewirken einen wesentlich höheren Trenneffekt bei der maschinellen Entwässerung als anorganische Flockungsmittel. Der größte Teil, der von Herstellern auf dem Markt angebotenen synthetischen Flockungshilfsmitteln gehört zur Gruppe der Acrylamide. In der Abwassertechnik werden häufig Copolymerisate von Acrylamid und Acrylsäure bzw. Acrylsäurederivaten eingesetzt. Teilweise werden auch anionische oder nichtionogene Homopolymerisate verwendet.

Polyelektrolyte sind wasserlösliche Polymerisate mit Elektrolytcharakter. In der Haupt- oder Seitenkette tragen sie ionische Gruppen, deren Ladungen durch niedermolekulare Gegenionen in der Lösung kompensiert werden. Entsprechend ihrer funktionellen Gruppen werden sie als kationisch oder anionisch bezeichnet /KRE 01/.

3.1.3 Kationische Flockungshilfsmittel

Die meisten kationischen Polymere, die als Flockungshilfsmittel in der Fest-Flüssig-Trennung eingesetzt werden, sind Mischungen aus Acrylamid und quaternären Salzen von Dimethylaminoethylacrylat (DMAEA, ADAME). Sie werden durch radikalische Polymerisation hergestellt. Ihr Vorteil liegt in der guten Polymerisierbarkeit, wodurch hohe Molmassen erzielt werden, und in ihrer pH- unabhängigen Ladungsdichte. Ein Nachteil dieser Flockungshilfsmittel ist die Hydrolyseempfindlichkeit der Esterbindung, die die Lagerstabilität von Acrylsäurederivaten im basischen und neutralen Bereich beeinträchtigen.

Die Homo- und Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) bilden eine weitere wichtige Gruppe kationischer Polymere. Aufgrund der hohen Kettenübertragungsrate von Allyl-Radikalen werden bei der Polymerisation nur geringe bis mittlere Molmassen erhalten. In dem kationischen Polymer Poly-DADMAC, dem Homopolymer von Diallyldimethylammoniumchlorid, trägt jede Wiederholungseinheit eine kationische Ladung (100 mol-% Ladungsanteil). **Abbildung 3-2** zeigt die Strukturformel

dieses Polymers, das auf der METHA III zur Hafenschlickeindickung (1. Stufe) unter anderem zum Einsatz kam /KRE 01/.

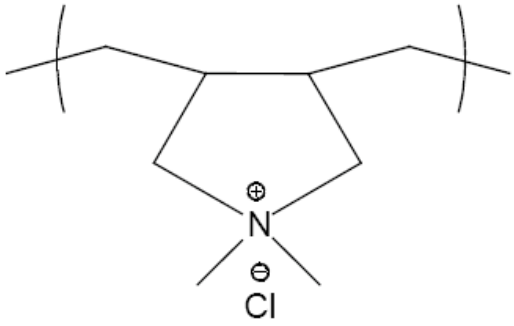


Abbildung 3-2: Poly(diallyldimethylammonium)chlorid, Poly-DADMAC /KRE 01/

3.1.4 Anionische Flockungshilfsmittel

Zu den anionischen Flockungshilfsmitteln gehören u.a. hochmolekulare Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure. Sie werden durch radikalische Copolymerisation hergestellt, ihre Synthese kann aber auch über eine partielle Hydrolyse verlaufen. **Abbildung 3-3** zeigt die Strukturformel des Polyanions, das auf der METHA III zur Hafenschlickeindickung (2. Stufe) unter anderem zum Einsatz kam /KRE 01/.

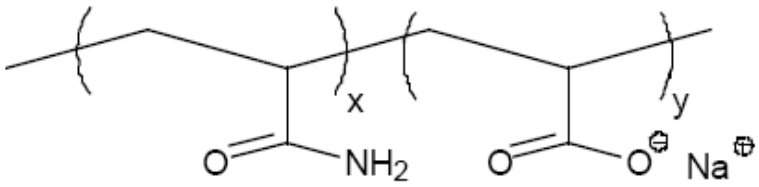


Abbildung 3-3: Polyacrylamid-co-Natriumacrylat, PAAM/AA /KRE 01/

Die Ladungsdichten sind pH- abhängig, da die Carboxyl-Gruppe zu den schwachen Säuren zählt und das Dissoziationsverhalten durch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen zusätzlich beeinflusst wird /kre 01/.

3.1.5 Kationische Stärken

Stärke wird in allen chlorophyllhaltigen Pflanzenteilen durch Photosynthese gebildet. Die Stärke ist ein Energiespeicher und wird in Samen, Knollen oder Wurzeln in Form von Körnern eingelagert /BIO/. Weltweit wird heute die Stärke aus vier Pflanzensorten

gewonnen. Ca. 75% der Welt-Stärkeproduktion wird durch Mais abgedeckt, der Rest durch Maniok (10%), Weizen (8%) und Kartoffeln (8%). In der Bundesrepublik Deutschland wird ca. 62% der Stärke aus Kartoffeln gewonnen /OEL 01/. Chemisch betrachtet besteht Stärke aus großen, teils zu kettenförmigen Molekülen verknüpften Polysachariden (Zucker) /BIO/. Sie setzt sich aus den zwei Hauptkomponenten Amylose (14-27%) und Amylopektin (73-86%) und Begleitsubstanzen wie Fette oder Eiweiß zusammen /OEL 01/. Amylopektin besteht aus großen, stark verzweigten Molekülen. Amylose hingegen liegt in langen kettenförmigen Molekülen vor. **Abbildung 3-4** zeigt die Strukturen der beiden Stärke-Moleküle Amylose (links) und Amylopektin (rechts).

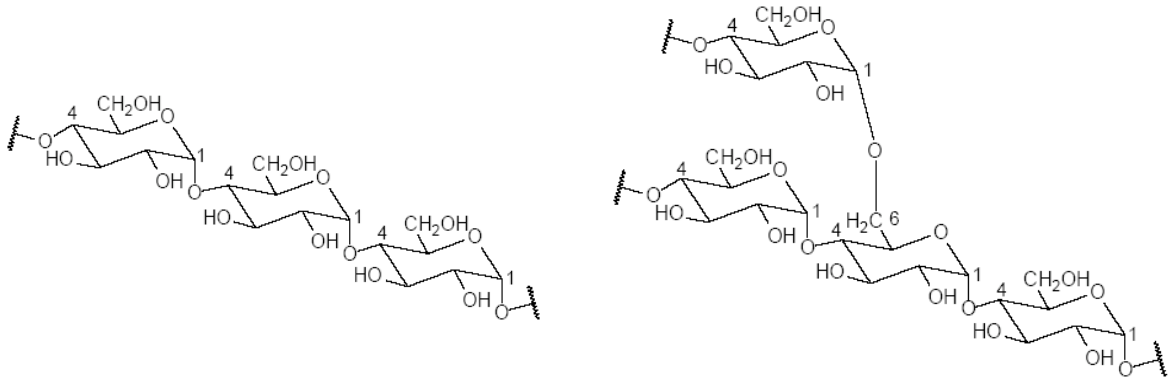


Abbildung 3-4: Ausschnitte aus den Strukturen der Stärke-Moleküle /OEL 01/

Typische Charakteristika nativer Stärken, wie Quellungs- und Verkleisterungsverhalten, hängen von der Form und Struktur der Stärkekörner, den Begleitsubstanzen sowie dem Amylose/Amylopektin- Verhältnis ab /KRE 01/. Mit chemischen, physikalischen oder enzymatischen Verfahren werden die beiden Stärketypen getrennt oder ihre Eigenschaften modifiziert. Beispielsweise wird seit mehreren Jahren an gentechnisch veränderten Kartoffeln gearbeitet, die nur noch amylosefreie Stärke liefern. Es wurden die Gene für ein bestimmtes Enzym identifiziert (z.B. GBSS, granular binding starch synthase), welches die Bildung von Amylose- Stärke steuert. Dieses Gen kann abgeschaltet werden, so dass der Stoffwechselweg zur Amylose unterbrochen wird /BIO/. Es gibt bereits spezielle „wachsige“ Maisstärken (Wachsstärken), die zu ca. 99% aus Amylopektin bestehen. Aus anderen Maissorten sowie speziellen Erbsensorten werden Stärken mit einem Amylosegehalt bis zu 85% (z.B. Amylomais) gewonnen /KRE 01/. Das Modifizieren von Stärken dient zur Anpassung der Eigenschaften an eine gemessene technische Applikation. Durch die chemische Einführung funktioneller Gruppen ist es möglich, Stärkemoleküle mit positiven oder negativen Ladungen zu versehen /KRE 01/. Kationisch modifizierte Stärken zeigen im Vergleich zur nativen Stärke bessere Stabilität gegenüber Rückbildung und verbesserte Kaltwasserlöslichkeit /OEL 01/. Zu den beiden wichtigsten kommerziellen kationischen Stärken gehören tertiäre Aminoalkylether und quaternäre

Ammoniumalkylether /KRE 01/. Modifizierte Stärken mit Substitutionsgraden (DS) kleiner als 0,1 kommen in der Papierherstellung zum Einsatz. Kationische Stärken, die durch Reaktion mit einem quaternären Ammoniumreagenz erzeugt werden, sind als Hilfsmittel zur Festigkeitssteigerung und zur Störstoffbindung in der Papierindustrie geeignet. Kationische Stärken mit DS-Werten über 0,3 sind als Trennhilfsmittel in der Abwasseraufbereitung mit Prozesstechnologien der Flockung und Schlammentwässerung geeignet /IAP/. Der Substitutionsgrad DS (engl. degree of substitution) gibt die durchschnittliche Anzahl von OH-Gruppen pro Anhydroglucoseeinheit in den Polymerketten an, die substituiert wurden. Sind alle möglichen C-Positionen substituiert, entspricht das dem maximalen möglichen DS-Wert von drei /KRE 01/.

3.1.6 Flockungsprozess

Bei der Flockung wird zwischen dem Vorgang der Koagulation und der Flockulation unterschieden. Nachfolgend soll nur noch auf die Flockulation eingegangen werden. Bei der Flockulation erfolgt die Flockung durch Makromoleküle, die an mehreren Teilchen adsorbieren und damit Brücken zwischen Einzelteilchen bilden. **Abbildung 3-5** zeigt die wichtigsten Einfluss- und Zielgrößen einer Flockung. Es sind die von der zu flockenden Suspension und dem eingesetzten Flockungshilfsmittel vorgegebenen bzw. wählbaren Einflussgrößen, die verfahrenstechnischen Einflussgrößen der Flockungsmittelzugabe sowie die mit der Flockung angestrebten Zielgrößen und die Auswirkungen auf die sich anschließenden Prozesse der Sedimentation und Flockung dargestellt. Die Art und die Zusammensetzung der Feststoffe in einer Suspension gehören beispielsweise zu den vorgegebenen Einflussgrößen. Frei wählbar sind dagegen der Typ des Flockungshilfsmittels sowie die verfahrenstechnischen Schritte der Herstellung der Flockungsmittellösung zur Eindosierung des Flockungsmittels in die Feststoffsuspension /KAI 93/.

Kennzeichen der Flockenbildung sind die Wachstumsgeschwindigkeit, die Größe, Dichte und Stabilität der gebildeten Flocken. Entscheidend für die Filtrierbarkeit, das Sedimentationsverhalten und die Klärwirkung ist der Aufbau der Flocken. Für die Entwässerung werden kompakte Flocken gleicher Größe angestrebt, da diese wenig Wasser aufnehmen und der Filterkuchen aus diesen Flocken leicht zu entwässern ist. Auch bei der Klärung und Eindickung wird eine hohen Flockenstabilität angestrebt /KAI 93/. Um eine Flockenbildung zu erreichen, müssen die Polymermoleküle an der Feststoffoberfläche adsorbiert werden. Die Adsorption ist abhängig von den Oberflächeneigenschaften der Feststoffteilchen, speziell von ihrer Oberflächenladung /MÜL 79/. Der Zustand einer Suspension hängt von den Grenzflächenkräften, also von den Anziehungs- und Abstoßungskräften der Feststoffpartikel in einer Flüssigkeit ab. Eine gegenseitige Anziehung der Teilchen würde bei großer Annäherung durch Van-der-Waals-Kräfte erfolgen. Dies wird dadurch verhindert, dass auf der Oberfläche der Teilchen stets Ionen oder Flüssigkeitsmoleküle adsorbiert sind, die eine völlige Annäherung verhindern. Eine andere Ursache für Oberflächenladungen sind z.B. bei

tonhaltigen Substanzen Unregelmäßigkeiten im Mikroaufbau, die zu Bereichen mit negativer Ladung führen.

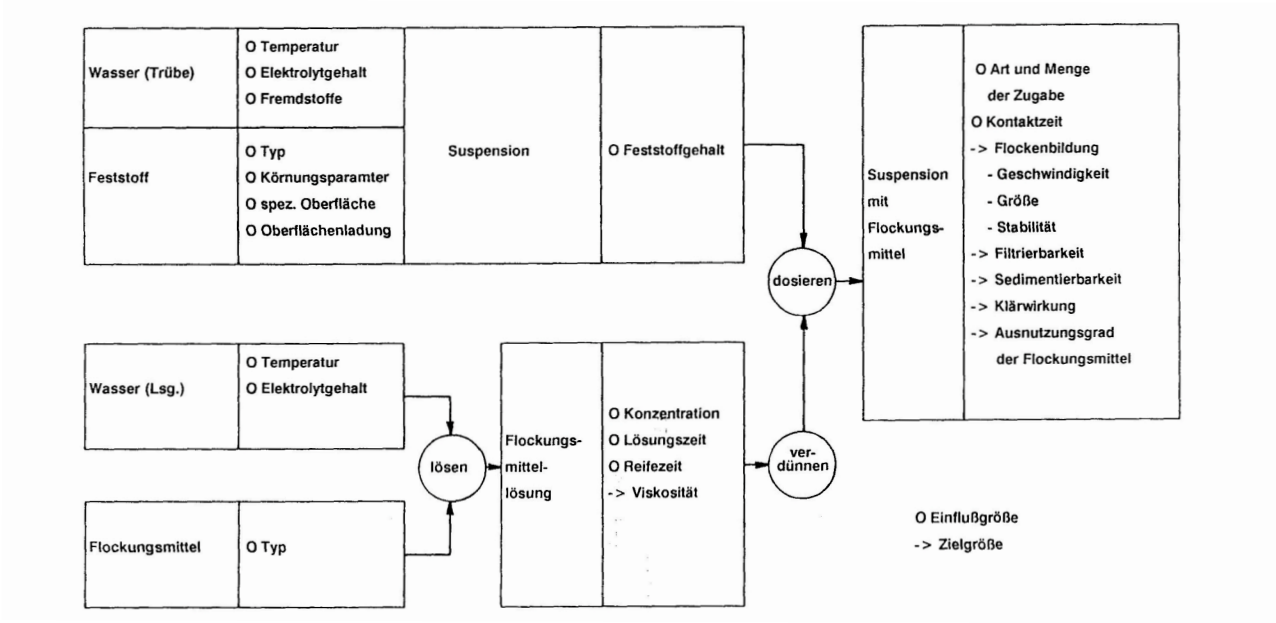


Abbildung 3-5: Darstellung von Einfluss- und Zielgrößen der Flockung /KAI 93/

Auch freie Radikale, die durch Zerstörung von Gitterbausteinen oder Molekülstrukturen entstehen (z.B. bei Zerkleinerungsvorgängen), führen zu Oberflächenladungen. Durch diese meist negativen Ladungen der Feststoffteilchen kommt es zu einer Abstoßung der Teilchen und damit zu einer Stabilisierung der Suspension. Diese Stabilisierung bedeutet, dass die Teilchen ohne eine weitere Kraft ihre Beziehung zueinander nicht verändern /KAI 93/. Um eine Fest/Flüssig- Trennung einer solchen Suspension zu erreichen, muss die oben beschriebene Stabilisierung der Suspension aufgebrochen werden, was die Aufgabe der Flockung ist. Dies bedeutet, dass nicht nur eine Ladungskompensation oder eine Ladungsveränderung einzelner Teilchen erfolgt, sondern durch die Anlagerung langkettiger Moleküle an mehreren Partikeln eine permanente Verbindung zwischen zwei oder mehreren Teilchen geschaffen wird.

Abbildung 3-6 zeigt diesen Vorgang unter Berücksichtigung unterschiedlicher Flockungshilfsmittelkonzentrationen /KAI 93/. Ist die Flockungshilfsmittelkonzentration zu gering (A), kommt es zu einer Anlagerung der Moleküle an einem Teil der Feststoffe. Es werden nur kleine Flocken gebildet, ein Teil der Feststoffe bleibt ungeflockt. Im Idealfall (B) lagern sich die Moleküle an allen Partikeln an und es kommt zu einer Brückenbildung und damit zur Flockung. Bei einer zu hohen Konzentration an Flockungshilfsmittel (C) besteht ein Überangebot. Besonders bei hohen Scherkräften legen sich die Moleküle um die Partikel, so dass die Feststoffoberflächen von den Molekülen belegt sind. Bei ionenaktiven Flockungshilfsmitteln ergibt sich dadurch eine gleiche Ladung und es kommt zur Abstoßung der Teilchen und somit erneut zur Stabilisierung der Suspension /KAI 93/.

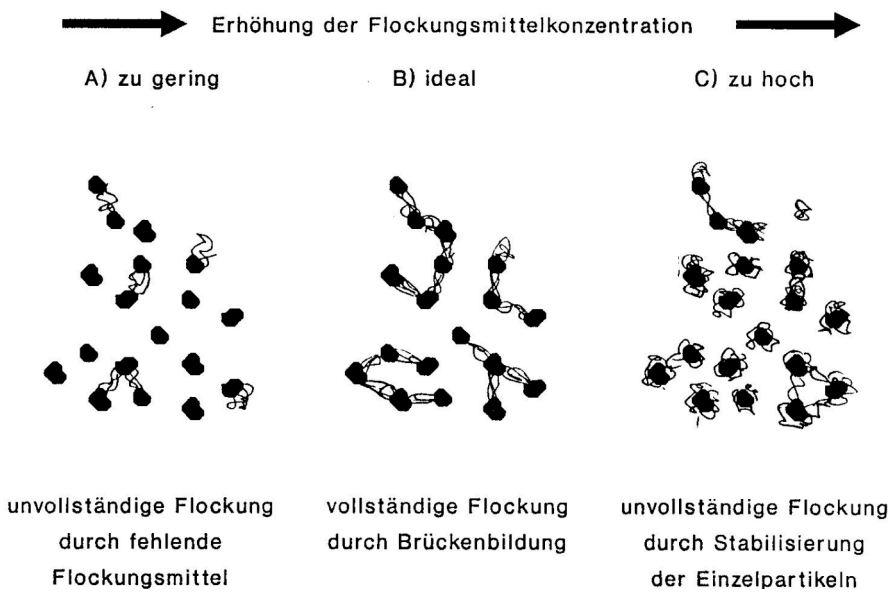


Abbildung 3-6: Darstellung von Flockungszuständen /KAI 93/

3.1.7 Dualflockung

Neben der Anwendung nur eines Flockungshilfsmittels (Monoflockung) können auch zwei entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte in Kombination eingesetzt werden. Bei einer so genannten Dualflockung können synergetische Effekte zu einer Steigerung der Flockungseffektivität bei reduziertem FHM-Verbrauch führen. Der Flockungsmechanismus dieses Dualsystems verläuft über eine partielle Umladung der Feststoffoberflächen und nachfolgender Partikelverbrückung /KRE 01/. Im Rahmen vorangegangener Arbeiten wurden bereits verschiedene Flockungskombinationen auf der METHA-Anlage in Hamburg getestet, bei denen nicht nur zwei, sondern vier und später drei Polymere eingesetzt wurden. Werden vier Polymere in Kombination eingesetzt, spricht man von der so genannten doppelten Dualflockung. So konnte bei der Entwässerung von Hafenschlick der FHM-Verbrauch durch Anwendung eines doppelten Dualflockungsverfahrens reduziert werden, während im Falle von Klärschlämmen bisher nur eine Monoflockung eine effiziente Fest/Flüssig-Trennung bewirkt. Aktuell wird auf der METHA eine Flockungskombination bestehend aus drei Polymeren eingesetzt. Dabei werden ein kationisches und ein anionisches Polymer für eine Dualflockung zur Eindickung und ein weiteres kationisches Polymer für eine weitere Flockung des eingedickten Schlicks zur Entwässerung eingesetzt.

3.1.8 Flockungshilfsmittellösung

Die im Projekt verwendeten Flockungshilfsmittel liegen in fester (Pulver) und flüssiger Form vor. Ein wichtiger Schritt und entscheidend für eine optimale Flockung ist die Herstellung der Gebrauchslösung. Der Zustand einer Flockungshilfsmittellösung lässt

sich in drei Phasen unterteilen /KAI 93/. Die erste Phase, das Lösen der Flockungshilfsmittel im Wasser, umfasst ca. 30 bis 60 Minuten und erfolgt nach Angaben der Hersteller. Während der Reifezeit, der zweiten Phase, erfolgt eine Streckung der Flockungshilfsmittelmoleküle was sich in der Zunahme der Effektivität bemerkbar macht. Je nach Typ des Flockungshilfsmittels dauert dies bis zu einem Tag. Die hier verwendeten synthetischen Polymere werden 15 Minuten lang unter ständigem Rühren in Wasser gelöst und reifen anschließend weitere 45 Minuten ohne Rühren. Nach insgesamt einer Stunde sind sie einsatzbereit. Die natürlichen Polymere, die Stärken, werden kurz sehr turbulent in Wasser gelöst und reifen anschließend insgesamt 24 Stunden bei ständigem Rühren. Es sei denn, die Stärkeprodukte liegen bereits flüssig in gelöster Form vor. Dann genügt bereits ein kurzes in Wasser einmischen/verdünnen von wenigen Minuten um die volle Effektivität der Einsatzlösung herzustellen. Flockungshilfsmittellösungen welche älter als eine Woche (viele Polymere schon nach einigen Stunden) sind, verlieren in der Regel ihre Wirksamkeit, man spricht von der Alterung der Lösung /KAI 93/.

3.1.9 Eindickung

Eindicker werden zur Vorentwässerung von Suspensionen eingesetzt. Es wird zwischen flockulierenden und nicht flockulierenden Partikeln unterschieden. Bei dem hier untersuchten Hafenschlick handelt es um flockulierende Partikel. Flockulierende Partikel bilden im Gegensatz zu nicht flockulierenden Partikeln mit steigender Volumenkonzentration größere Flocken. Bei weiterer Erhöhung der Volumenkonzentration (während der Absetzphase beim Eindicken) bilden die Flocken ein poröses Medium verformbarer Teilchen /OLB 93/. Der zunächst fein verteilte Schlick beginnt unter Einwirkung der Gravitation zu sedimentieren. In der Absetzphase erhöht sich die Volumenkonzentration zum Gefäßboden hin. Es bildet sich am Boden ein Sediment, in dem die Partikel nicht weiter sedimentieren. Das im Sediment enthaltene Wasser wird durch das Eigengewicht der Partikel aus den Poren verdrängt. Durch diesen Eindickvorgang wird hauptsächlich das Porenwasser aus der Schlicksuspension entfernt. Zellwasser z.B. kann nicht entfernt werden /OLB 93/.

3.1.10 Filtration

Da beim Eindicken nur ein Teil des Wassers aus der Suspension entfernt werden kann, muss in der Regel zusätzlich Wasser durch Filtration entfernt werden. Auf der METHA III in Hamburg wird der eingedickte Hafenschlick mit Siebband- und Kammerfilterpressen entwässert. Bei beiden Pressen handelt es sich um eine kuchenbildende Filtration. Unter kuchenbildender Filtration wird die Trennung von festen und flüssigen Stoffen mit Hilfe einer wasserdurchlässigen Trennmembran verstanden, auf der sich Feststoffe als Filterkuchen abscheiden.

Siebbandfilterpressen bestehen aus zwei oder mehreren umlaufenden Filtrationsbändern, zwischen denen der Schlick unter hohem Druck entwässert wird /KRE 01/. **Abbildung 3-7**

zeigt schematisch eine Siebbandfilterpresse. Der geflockte Hafenschlick wird gleichmäßig auf das Siebband aufgegeben. Unter Einwirkung der Gravitationskraft erfolgt in der Seihzone (Punkt 1 in Abbildung 3-7) eine Vorentwässerung. Anschließend gelangt der Schlick in die Keilzone (Punkt 2 in Abbildung 3-7), in der die Siebbänder keilförmig gegeneinander geführt werden. Zum Schluss gelangt der Schlick in die Hochdruckpresszone (Punkt 3 in Abbildung 3-7), in der die Siebbänder über ein Rollensystem geführt werden. In dieser Zone wird der feuchte Feststoff mehrfach geschert bzw. gewalkt und einer zunehmenden Druckbeanspruchung unterzogen. Der Pressdruck steigt während des Entwässerungsprozesses kontinuierlich auf maximal 2,5 bar an. Nach einer kurzen Verweilzeit wird der Feststoff am Ende der Presszone abgeworfen. Die Restfeuchten der Filterkuchen liegen zwischen 20 und 45% /KRE 01/.

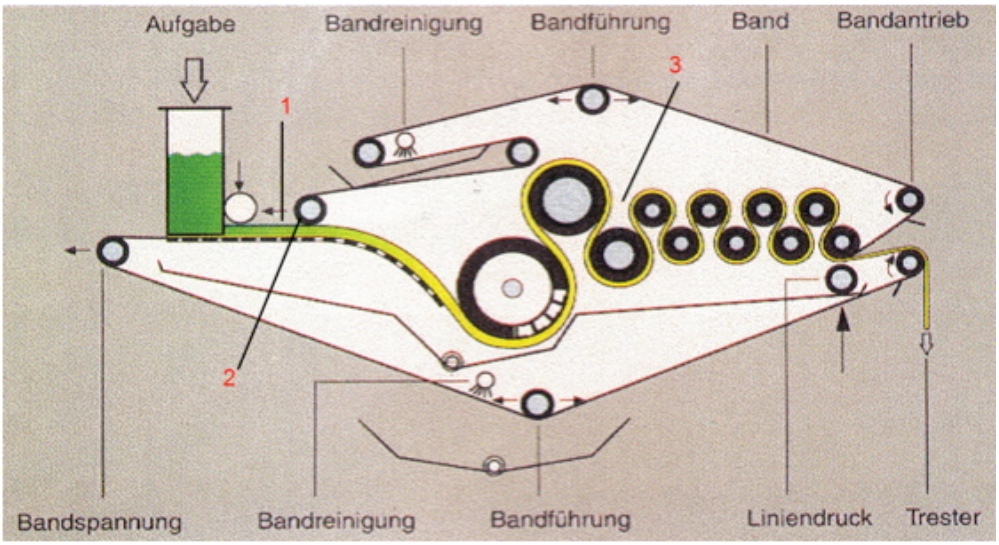


Abbildung 3-7: Darstellung einer Siebbandfilterpresse /VT1/

Weitaus höhere Pressdrücke wirken in Kammerfilterpressen. Diese Filterpressen arbeiten in Normalausführung mit Druckdifferenzen von 15 bar. In Membrankammerfilterpressen herrschen Drücke bis zu 20 bar durch Beaufschlagung der Membranen mit Wasser oder Luft. Kammerfilterpressen arbeiten chargenweise, d.h. diskontinuierlich nach dem Prinzip der kuchenbildenden Filtration /KRE 01/. Die mit Filtertüchern ausgekleideten Filterkammern werden mit der Suspension gefüllt und zusammengepresst. In den Filterkammern bildet sich ein Filterkuchen aus. Das Filtrat wird über Sammelkanäle abgeleitet. Dabei steigt der Druck in den Kammern kontinuierlich an. Nach Erreichen des Enddrucks werden die Plattenpakete schrittweise geöffnet und der Filterkuchen ausgetragen /KRE 01/.

3.2 Baggergut aus dem Hamburger Hafen

Die Hafenbecken des Hamburger Hafens bilden im Flusslauf der Elbe große Stillwasserzonen und dementsprechend Sedimentationsbereiche für vom fließenden Wasser mitgeführtes Material und für Schwebstoffe /HER 82/. Aus diesem Grund muss die Hansestadt Hamburg jedes Jahr ca. drei bis vier Mio. m^3 schlickhaltiges Sediment aus der Elbe und dem Hamburger Hafen baggern, um die Wassertiefen für die Schifffahrt im Hafengebiet zu erhalten. Dieses Baggergut ist teilweise mit Schadstoffen belastet. Vor Inkrafttreten des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes im Oktober 1996 wurde der Hafenschlick nicht als Abfall eingestuft. Demzufolge wurde das Baggergut unter anderem zur hochflutsicheren Aufhöhung von Hafen- und Industrieflächen (sogenannte Altspülfelder, siehe **Abbildung 3-8**) genutzt, als auch wegen seiner Fruchtbarkeit auf landwirtschaftlich genutzten Flächen ausgebracht /HBG1/.

Abbildung 3-8: Altspülfelder in Hamburg /HBG2/

Durch Untersuchungen Anfang der 80er Jahre stellte sich heraus, dass dieser Umgang mit dem Baggergut aufgrund der Schadstoffbelastung des Elbeschlicks zu negativen ökologischen Auswirkungen führte. Es wurde ein umfassendes Baggergutkonzept entwickelt und umgesetzt /HBG1/. Heute enthält das Baggergutkonzept folgende drei Punkte:

- Un- bzw. geringer belastetes Baggergut wird in der Elbe umgelagert.
- Zur langfristigen Absicherung wird für Baggergut, das nicht umgelagert werden kann, eine subaquatische Einlagerungsmöglichkeit gesucht.
- Erhöht belastetes Baggergut wird an Land behandelt und nach Möglichkeit verwertet oder deponiert.

Von den ca. vier Mio. m^3 Baggergut wurden z.B. im Jahr 2000 drei Mio. m^3 umgelagert, 1,2 Mio. m^3 an Land aufbereitet und 0,6 Mio. m^3 Sand in den Riffelstrecken der Stromelbe entfernt und unmittelbar für Bauzwecke verwendet /HBG3 00/. Ein wesentlicher Bestandteil des letzten Punktes des Baggergutkonzeptes ist die Trennung des Sandanteils vom schadstoffbelasteten Schlickanteil, d.h. die Aufbereitung des Baggerguts. Dies geschieht in der Großanlage METHA III (Mechanische Trennung von Hafensedimenten) /HBG1/. Mit dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz wurde ein erweiterter Abfallbegriff eingeführt, welcher zwischen „Abfällen zur Verwertung“ und „Abfällen zur Beseitigung“ unterscheidet. Das an Land gebrachte Baggergut ist laut Kreislaufwirtschaftswirtschafts- und Abfallgesetz überwachungsbedürftiger Abfall zur Verwertung. Der abgetrennte Sand ist nicht schadstoffbelastet und kann beispielsweise als Baustoff eingesetzt werden. Der Sand fällt demzufolge nicht unter abfallrechtliche Vorschriften. Der schadstoffhaltige Schlick, der nicht verwertet werden kann, wird als überwachungsbedürftiger Abfall zur Beseitigung eingestuft. Er wird auf so genannten Schlickdeponien (z.B. Schlickdeponie Feldhofe) abgelagert. Wird der aufbereitete Schlick, welcher hervorragende Dichtungseigenschaften besitzt, z.B. zur Abdichtung von Deponien, bei der Verfüllung von Hafenbecken (z.B. Rodewischhafen) oder bei der eingestuft /HBG1/.

3.2.1 Zusammensetzung des Baggergutes

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, kommt es aufgrund der Stromaufweitung und der damit verbundenen Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit zu einer Ablagerung organischer und anorganischer Sedimente aus dem Oberlauf der Elbe. Da der Hamburger Hafen ein Tidengewässer ist, werden mit jeder Flut Schwebstoffe, überwiegend Sand aus der Nordsee, in die Hafenbecken gespült. Dementsprechend können die ausgebaggerten Sedimente aus dem Mündungsbereich in die Elbe umgelagert werden, da diese weitgehend schadstoffunbelastet sind. Das Baggergut aus dem Bereich des Hamburger Hafens weist starke Kontaminationen mit Schwermetallen und toxischen organischen Verbindungen, wie PAK, AOX und Zinnorganyle auf. Diese Schadstoffe stammen hauptsächlich aus dem Oberlauf der Elbe bzw. Nebenflüssen durch Einleitungen aus Industriebetrieben. Besonders der Schadstoff Tributylzinn (TBT), welcher als Anti-Fouling-Zusatz bei Schiffsanstrichen verwendet wird, macht die Rückführung dieses Baggergutes in die Elbe unmöglich. Das Baggergut aus dem Hamburger Hafen besteht hauptsächlich aus den Bestandteilen tonmineralhaltiger Schluff ($dp < 20\ \mu m$), Feinschlick ($dp < 63\ \mu m$), Feinsand ($dp = 20\text{-}150\ \mu m$) und Sand ($dp > 63 \mu m$). Die gröberen Bestandteile machen den Hauptteil des Baggergutes aus /KRE 01/. In **Abbildung 3-9** ist die Einteilung und Bezeichnung von Kornfraktionen in die fünf Hauptgruppen Steine, Kies, Sand, Schluff und Ton dargestellt /KRE 01/. Neben diesen anorganischen Bestandteilen sind noch in sehr geringem Umfang Schwebstoffe organischen Ursprungs enthalten. Dies sind vor allem Pflanzenreste und tierische Kleinorganismen /HBG4/.

Bezeichnung			Äquivalent-durchmesser in mm
Großgruppe	Kleingruppe		
	gerundet	eckig-kantig	
Steine[8]	Blöcke[1]		> 200
	Gerölle, Geschiebe	Grobsteine (Schutt)	63 - 200
Kies[2]	Grobkies	Mittelsteine(Schotter)[7]	20 - 63
	Mittelkies	Feinsteine (Splitt)[6 7]	6,3 - 20
	Feinkies[3]	Grus[6]	2 - 6,3
Sand[2]	Grobsand[3]		0,63 - 2
	Mittelsand		0,2 - 0,63
	Feinsand		0,063 - 0,2
Schluff[2] (Silt[4])	Grobschluff		0,02 - 0,063
	Mittelschluff		0,0063 - 0,02
	Feinschluff		0,002 - 0,0063
Ton[9] (Feinstkorn)	Grobton		0,00063 - 0,002
	Mittelton		0,0002 - 0,00063
	Feinton		< 0,0002

Abbildung 3-9: Korngrößenklassifikation nach DIN-Norm 4022

3.2.2 Schadstoffbelastung des Baggergutes

Durch Industrie, Landwirtschaft und Abwassereinleitungen wird das Baggergut zunehmend mit Schadstoffen belastet. Einen Großteil der Schadstoffe binden die in der Elbe transportierten Schwebstoffe und lagern sie mit den Sedimenten ab /HBG4/. Die Belastung der Sedimente mit Schadstoffen ist hier abhängig vom Verhältnis der in das Hafengebiet einströmenden Wassermengen. Je höher der Zulauf aus dem Oberlauf der Elbe ist, desto weniger Sedimente werden zwar abgelagert, doch umso höher ist die Schadstoffbelastung.

Durch einen erhöhten Sandeintrag mit jeder Flut nimmt die Sedimentmenge dagegen zu, jedoch sinkt die relative Schadstoffbelastung /OEL 01/. Hauptproblem sind die Schwermetalle Quecksilber, Kupfer und Zink sowie die bereits erwähnten zinnorganischen Verbindungen, wie Tributylzinn (TBT, Schiffsanstriche) /HBG4/. Diese Schadstoffe werden bevorzugt an der Feinfraktion, den Schlickbestandteilen, mit Partikelgrößen dp < 20 μm gebunden. Diese Fraktion bietet anteilig die größte Oberfläche für Adsorptionsprozesse.

Die Schlickbestandteile bestehen hauptsächlich aus Tonmineralen und Huminsäuren, welche über negative Oberflächenladungen verfügen und damit bestens geeignet sind, um Schwermetallkationen zu binden. Die grobkörnige Fraktion des Baggergutes besteht zum Großteil aus Quarz, dessen Partikelgrößen > 20 μm sind. Diese Quarzpartikel reichern keine Schwermetalle an. Organische Schadstoffe lagern sich bevorzugt an organischen Schwebstoffen und teilweise an Tonmineralien an, d.h. auch in der Feinkornfraktion < 20 μm /OEL 01/. **Abbildung 3-10** zeigt die Entwicklung der Schadstoffbelastung im Baggergut des Hamburger Hafens von 1996 bis 2001.

	1996			2001		
Parameter	Minimum	Mittelwert	Maximum	Minimum	Mittelwert	Maximum
	mg/kg Trockensubstanz					
Arsen	36	40	47	22	37	44
Blei	92	120	150	90	102	130
Cadmium	3,6	7	10	2,1	4,8	8,9
Chrom	110	123	140	71	95	120
Kupfer	100	128	160	78	101	150
Nickel	51	62	68	40	48	55
Quecksilber	2,5	3,4	4,8	2	3,2	5,5
Zink	850	1183	1600	640	897	1400
Mineralöl	110	606	1400	85	237	430
AOX	< 10	16	26	79	100	120
PAK Summe	0,83	1,43	2,46	1,56	2,65	5,04
	µg Sn/kg Trockensubstanz					
Monobutylzinn	22	100	445	36	68	100
Tributylzinn	17	198	1080	20	275	1814

Schadstoffbelastung im Hamburger Hafen. Zusammenstellung der Beprobungen an 13 Referenzstellen, Vergleich der Jahre 1996 und 2001.

ARGE-Klassen

Das Bewertungssystem der ARGE Elbe für die Elbesedimente teilt die Schadstoffe in vier Belastungsklassen mit drei Zwischenklassen ein.

Abbildung 3-10: Schadstoffbelastung im Baggergut des Hamburger Hafens /HBG4/

Hierfür wurden Proben an 13 Referenzstellen im gesamten Hafengebiet von der Wassergütestelle der ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Elbe) entnommen /HAM 05/. Durch geringere Schadstoffeinträge ist ein deutlicher Rückgang der Schadstoffbelastung zu erkennen. Wobei schon vorhandene Schwermetallbelastungen z.T. erst nach und nach ausgetragen werden und somit eine Langzeitbelastung darstellen /HAM 05/. **Abbildung 3-11** soll die korngrößenabhängige Schadstoffverteilung am Beispiel von Cadmium, Blei und Kupfer zeigen. Es ist deutlich zu erkennen, das der Hauptanteil der Schadstoffe in der Feinfraktion < 20 μm ist.

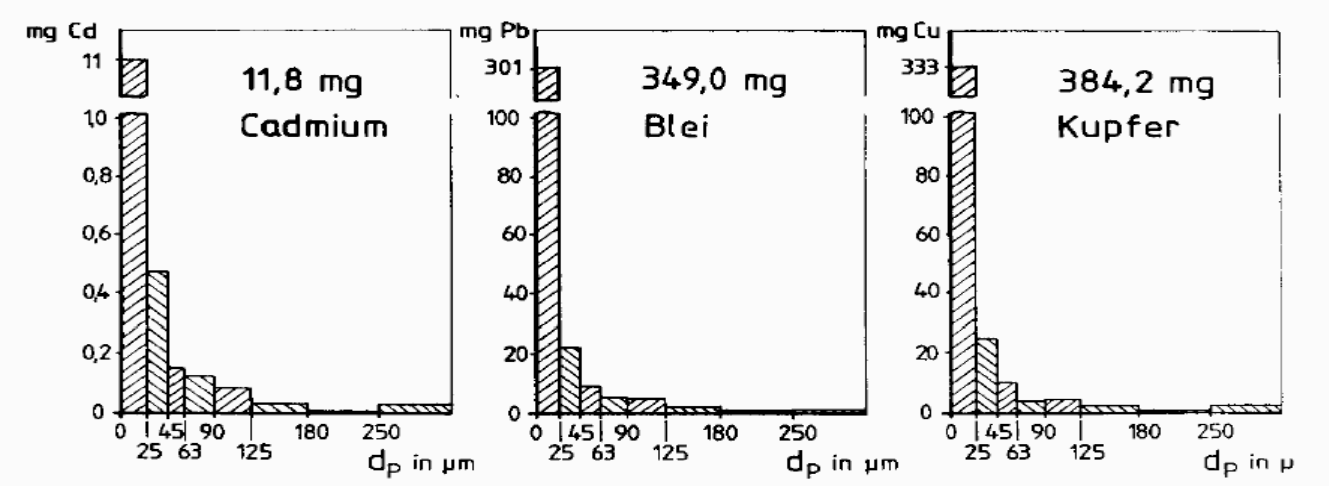


Abbildung 3-11: Korngrößenabhängige Schadstoffverteilung /HAM 05/

Zur Beurteilung der Sedimentqualität entwickelte die ARGE Elbe in Kooperation mit dem Umweltbundesamt ein Bewertungsschema, das 25 organische und anorganische Schadstoffe in vier Hauptbelastungsklassen (I bis IV) und drei Zwischenklassen (I-II, II-III und III-IV) einteilt. Für das Umlagern von Hafenbaggergut im gleichen Gewässer wird als Zielwert die ARGE-Klasse II angesehen /OEL 01/. Dieser Zielwert wird vor allem vom Baggergut aus dem nordwestlichen Hafen erreicht.

3.3 Hafenschlickentwässerung auf der METHA III

Die METHA III (Mechanische Trennung von Hafensedimenten) in Hamburg wurde konzipiert, um das anfallende Baggergut aus dem Hamburger Hafen aufzubereiten. Die weltweit erste Großanlage zur Baggergutaufbereitung ist seit März 1993 in Betrieb. Die jährliche Durchsatzleistung beträgt rund 550.000 t Trockensubstanz entsprechend 1.000.000 m^3 Profilmaß bei einem Schlick/ Sand Verhältnis von 50% : 50% /DET 04/. In dieser Anlage wird der schadstoffbelastete Schlick mechanisch vom unbelasteten Sand getrennt und entwässert. Grundsätzlich unterteilt sich die METHA III in die Klassierung des Baggerschlamms und in die Entwässerung des Schlickanteils /DET 04/. Die **Abbildung 3-12** zeigt ein vereinfachtes Verfahrensfließbild der Klassierung auf der METHA III.

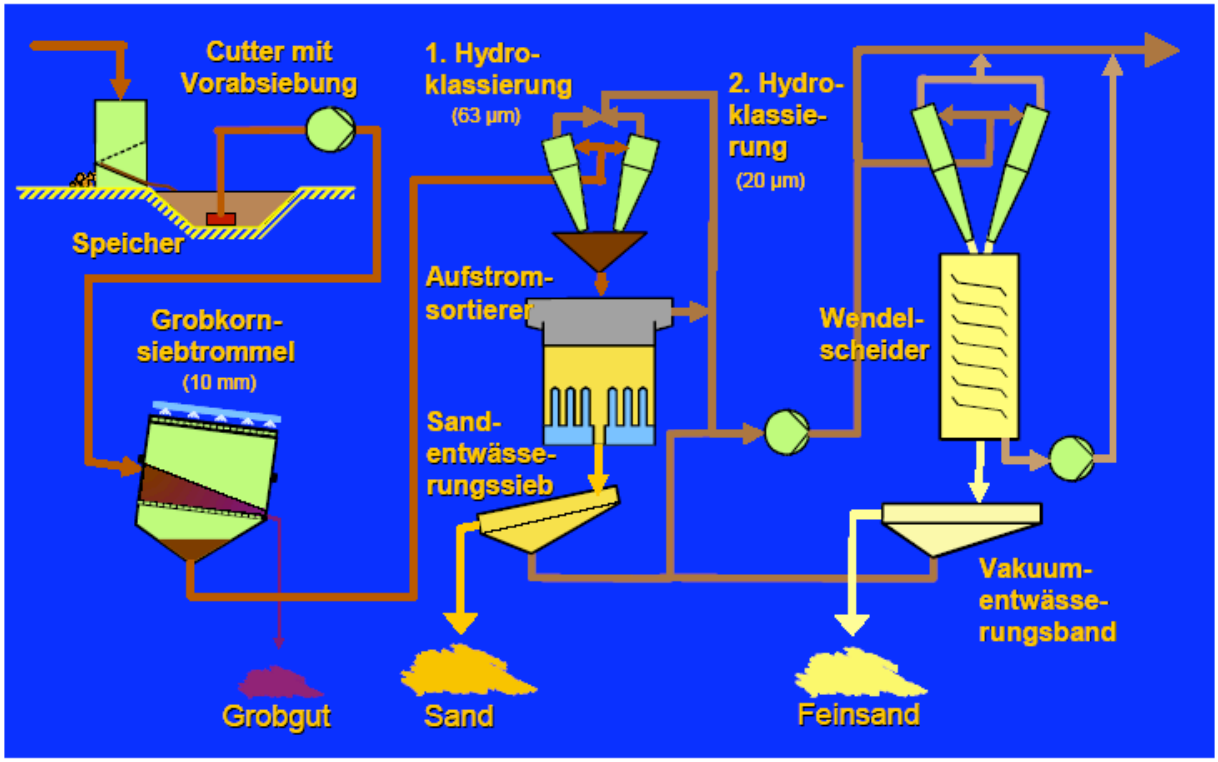


Abbildung 3-12: Verfahrensfließbild der Klassierung der METHA III /DET 04/

Bevor der Baggerschlamm in einem Trommelsieb von seinen groben Bestandteilen (> 10 mm) befreit wird, wird er mit schwimmenden Cuttern aus einem Speicherbecken zur METHA III gefördert. Die Siebtrommel schützt die sich anschließenden Anlagenteile vor Verstopfungen. Die Sandabtrennung erfolgt in zwei aufeinander folgenden Hydrozyklonen (Trennkorngröße 1. Hydrozyklon: 63 µm, 2. Hydrozyklon: 20 µm), einem Aufstromklassierer und einem Wendelscheider. Um eine optimale Trennung in ein sauberes Sandprodukt (Korngrößen > 63 µm) und ein mit Schadstoffen belastetes Schlickprodukt zu erreichen, wird der Zyklonunterlauf in einem Aufstromklassierer nachbehandelt. Hier werden noch enthaltene Schlickpartikel und gröbere Holz- und Kohleteilchen aufgrund ihrer niedrigen Dichte abgetrennt. Zur Nachreinigung der Feinsandfraktion (Korngröße 20 bis 150 µm) wird ein Wendelscheider nach den 2. Zyklon geschaltet, um feine Schlickpartikel sowie Kohle, Holz und Pflanzenrückstände mittels Spiralen abzutrennen. Um die Erfordernisse als Baustoff zu erreichen werden der gereinigte Sand und Feinsand noch auf einem Schwingsieb bzw. einem Vakuumfilterband auf Restfeuchten von 10 % bis 17 % entwässert /DET 04/.

Nach dem die gröberen Sandpartikel durch Klassierung abgetrennt wurden, enthält der Hafenschlick noch einen sehr hohen Wasseranteil. Dieser Wasseranteil wird nachfolgend in zwei Stufen durch Eindicken und Entwässern des Hafenschlicks stark reduziert. Zur Verbesserung der Fest-Flüssig-Trennung auf der METHA III in Hamburg werden die Effekte der Flockung eingesetzt. Diese sind Voraussetzung für eine ökonomische

Durchführung**. Abbildung 3-13** zeigt das Fließschema der Hafenschlick- Entwässerung in Hamburg.

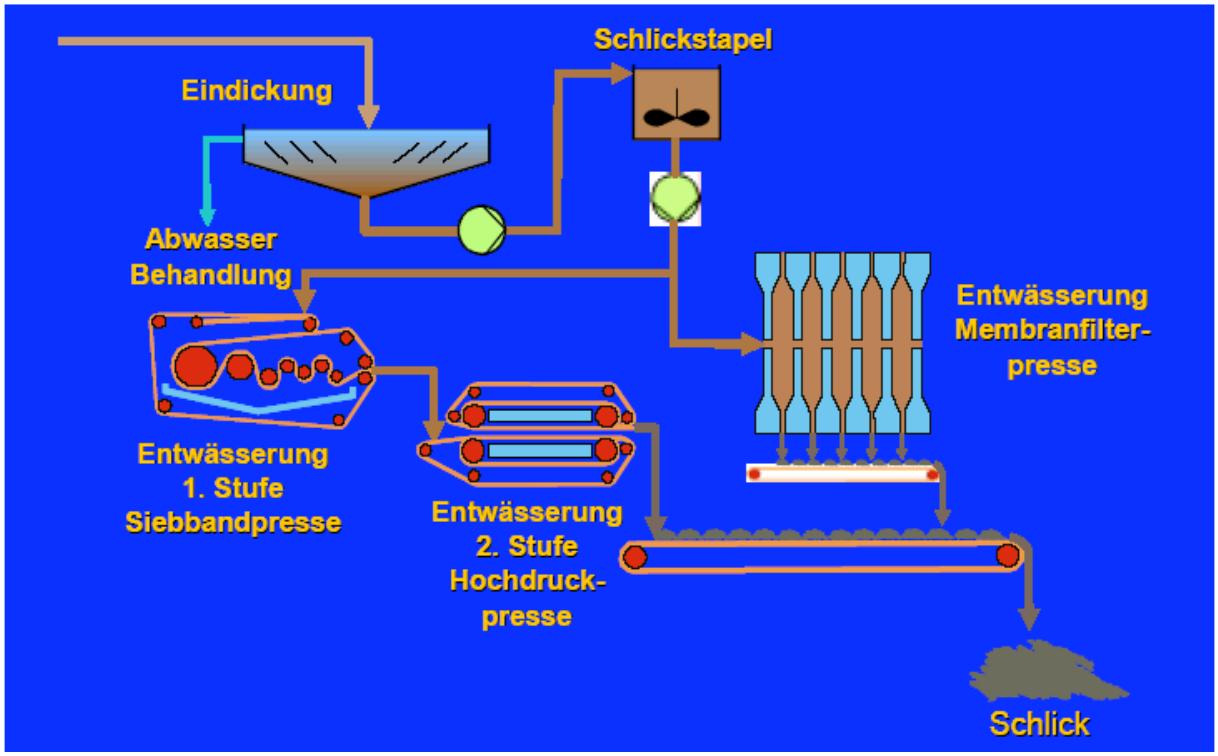


Abbildung 3-13: Verfahrensfließbild der Entwässerung der METHA III /DET 04/

Die abgetrennte Hafenschlicksuspension aus der Klassierung wird zunächst in zwei parallel betriebenen Lamelleneindickern sedimentiert (siehe auch **Abbildung 3-14).**

Abbildung 3-14: Lamelleneindicker auf der METHA-Anlage

Zur Verbesserung des Absetzverhaltens der Schlickpartikel in den Eindickern wird eine Dualflockung der Schlicksuspension durchgeführt. Auf der METHA III erfolgt die Flockung

des Schlicks durch Zugabe eines kationaktiven (Polydadmac) und eines anionaktiven (Polyanion) Polyelektrolyts (siehe auch **Abbildung 3-15)**. Dadurch wird ein klarer Eindickerüberlauf erreicht, welcher zurück in den Prozess geführt wird. Der Feststoffgehalt des Eindickerunterlaufs beträgt ca. 200 bis 250 g/l. Aufgrund der unterschiedlichen Betriebszeiten von Klassierung (16 h/Tag) und Entwässerung (24 h/Tag) und zur weiteren Homogenisierung wird der eingedickte Hafenschlick in zwei Rührbehältern (Volumen je 2500 m^3) gespeichert. Die sich anschließende Entwässerung des geflockten und eingedickten Schlicks wird in zwei Stufen, einer Siebbandpresse und einer Hochdruckpresse, durchgeführt. Um eine optimale Entwässerung zu erreichen, wird der eingedickte Hafenschlick vor Aufgabe auf die Siebbandpressen geflockt. Die beste Flockung wird derzeit durch Zugabe eines hochmolekularen kationaktiven Polyelektrolyten (CF 703) erreicht. Der so geflockte Schlick wird sechs parallel betriebenen Entwässerungslinien (jeweilige Durchsatzleistung: 9 bis 10 t/h Trockensubstanz) zugeführt. Seit 2002 sind zusätzlich zwei Membrankammer-Filterpressen im Einsatz. Es werden Feststoffgehalte des Schlickproduktes von mindestens 55 bis 60 Gewichtsprozent erreicht, welche eine Scherfestigkeit von wenigstens 25 kN/m^2 sichern, um eine ausreichende Scherstabilität beispielsweise für die Ablagerung in Schlickdeponien zu erreichen /DET 04/ .

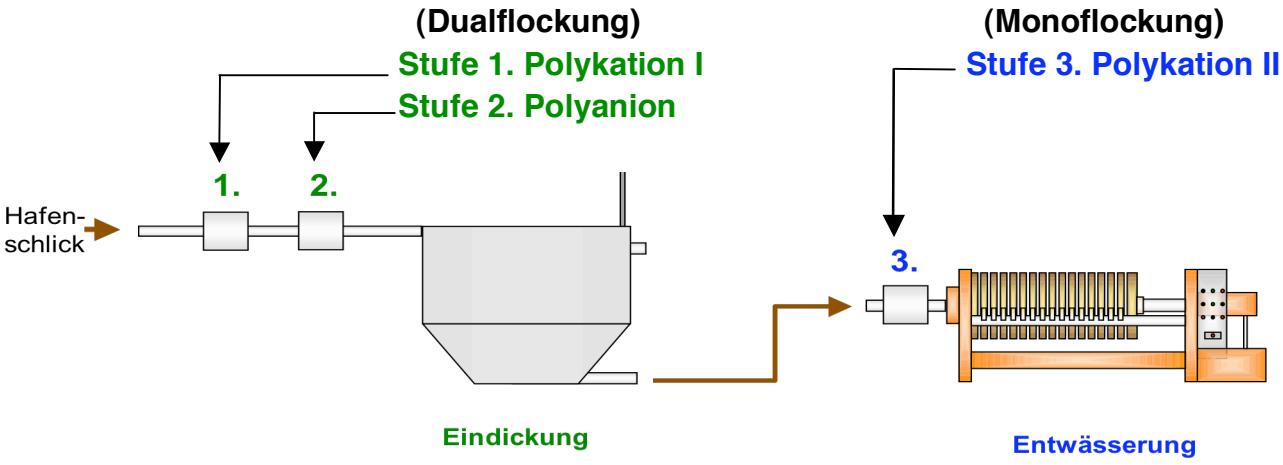


Abbildung 3-15: Abfolge der Konditionierungsschritte auf der METHA III

Seit Antragstellung und während der Durchführung des Projektes hat sich jedes Jahr die Zusammensetzung des Hafenschlicks (Feinanteil, Glühverlust) verändert. Demzufolge wurden Flockungsmitteltyp und -verbrauch ständig angepasst. Die **Tabelle 3-1** gibt dazu einen Überblick.

Jahr	Feinanteil (d<63µm) %	Glüh-verlust %	FM-Verbrauch Eindickung [kg/t]	TS Eindickung [%]	FM-Verbrauch Siebband-presse [kg/t]	TS Siebband-presse [%]
2004	78,19	8,39	ca. 0,05	ca. 25,8	ca. 1,1	ca. 60,7
2005	78,85	8,44	ca. 0,05	ca. 25,1	ca. 0,9	ca. 60,1
2006	81,67	8,4	ca. 0,05	ca. 26,1	ca. 0,9	ca. 59,6
2007	82,78	8,7	ca. 0,03	ca. 28,2	ca. 1,0	ca. 59,7
2008	85,79	10,2	ca. 0,03	ca. 25,2	ca. 1,0	ca. 56,8

Tabelle 3-1: Veränderungen der letzten Jahre in der Hafenschlickzusammensetzung und im Verbrauch an kationischen Flockungsmitteln

Es ist eine Zunahme sowohl des Feinanteils als auch des organischen Anteils (Glühverlust) im letzten Jahr erkennbar. Es ist davon auszugehen, dass diese Entwicklung zu dem gestiegenen FM-Verbrauch bei gleichzeitiger TS-Abnahme bei der Entwässerung beigetragen hat, aber auch zu einer Abnahme des TS bei der Eindickung. Die anderen Schwankungen sind hauptsächlich auf unterschiedliche Flockungsmittel-typen zurückzuführen.

4 Angewandte Untersuchungsmethoden

4.1 Schlamm- und Entwässerungsparameter

Zur Beurteilung der Hafenschlickuntersuchungen wurden Proben mit den folgenden Kennwerten bestimmt:

- Trockenrückstand des unbehandelten Hafenschlicks (TR) nach DIN EN 12880 S2a,
- Trockenrückstand des ausgepressten Hafenschlicks (TR) nach DIN EN 12880 S2a,
- organischer Trockenrückstand (oTR) nach DIN EN 12879 S2a,
- kapillare Saugzeit (CST) nach DIN 52617,

Zusätzlich sind die nicht genormten Methoden

- Partikelgrößenanalyse (HELOS) nach ISO 13320-1
- Messparameter des Flockungssensors (FlocSens),
- Messparameter der Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA).

eingesetzt worden, deren Funktionsweisen in den nachfolgenden Kapiteln erläutert wird.

4.2 Geräte und Analyseverfahren

4.2.1 Laserbeugungsspektrometer

Zur Charakterisierung von Hafenschlickproben wurden einige Rohschlicksuspensionen mit einem Laserbeugungsspektrometer vom Typ HELOS der Firma Sympatec untersucht. Das physikalische Prinzip eines Beugungsspektrometers zur Partikelgrößenanalyse beruht auf der Erzeugung von Beugungsbildern nach Fraunhofer. In **Abbildung 4-1** ist die optische Anordnung zur Erzeugung von Beugungsspektren dargestellt. Werden gleichgroße kreis- oder kugelförmige Partikel in eine bestimmte optische Anordnung gebracht oder durch diese im dispergierten Zustand bewegt, so erzeugen sie in der Brennebene einer nachgeschalteten Linse ein radialsymmetrisches Fraunhofer´sches Beugungsbild. Dieses besteht bei gleichgroßen kreis- oder kugelförmigen Partikeln aus einem sehr hellen zentralen Kreis, der von konzentrischen hellen und dunklen Ringen umgeben ist.

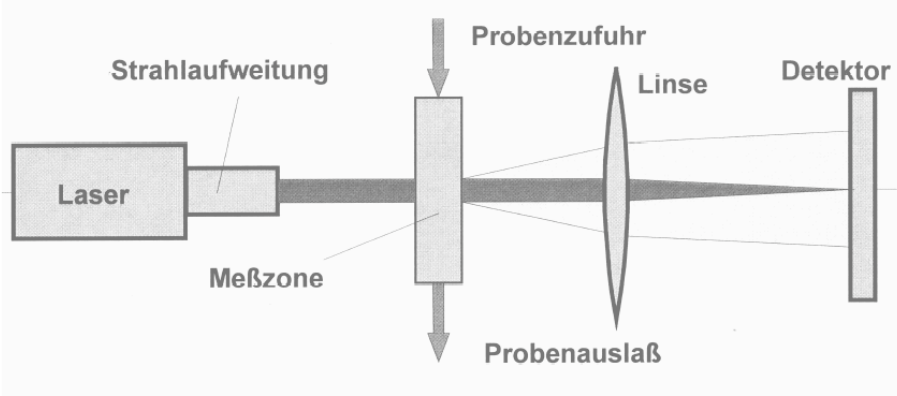


Abbildung 4-1: Optische Anordnung zur Erzeugung von Beugungsspektren /OLB 93/

Die Beugungstheorie zeigt, dass der Radius des Minimums 1.Ordnung umso größer ist, je kleiner die kugelförmigen Körper sind. Sind die im Lichtstrahl befindlichen Kugeln nicht monodispers, sondern folgen einer Anzahldichteverteilung, so überlagern sich die Beugungsbilder der einzelnen Durchmesser und es entsteht ein radialsymmetrisches, diffuses Beugungsbild mit der Intensitätsverteilung I(r). Diese Beugungsbild wird von einem Detektor aufgenommen und durch eine Fourieranalyse in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet. Bei der Berechnung wird in Bezug auf die unregelmäßig geformten Partikel von einem Projektionsäquivalentdurchmesser kugelförmiger Partikel ausgegangen. Der das Beugungsbild aufnehmende Detektor ist in 31 konzentrische Bereiche unterteilt, mit denen 31 Partikelgrößenklassen bestimmt werden können. In Abhängigkeit von der zu verändernden Optik des Gerätes können unterschiedliche Messbereiche gewählt werden /SCHR 01/.

4.2.2 Flockungssensor

Zur Charakterisierung des behandelten Hafenschlicks wird ein am eigenen Institut entwickelter Flockungssensor verwendet. Der Flockungssensor arbeitet als photooptisches Reflexionsmessgerät, wobei die Messfläche durch ein Auflichtverfahren beleuchtet wird. Der Schlick wird durch ein Sichtfenster analysiert. Eine CCD-Zeilenkamera erfasst aufrecht und quer zur Strömungsrichtung das geflockte Partikelsystem, in diesem Fall die Schlickflocken. Der Sensor kann entweder direkt in eine bestehende Förderleitung eingebaut oder im Bypass betrieben werden. Die Auswertung der aufgenommenen Bildzeilen ist eindimensional und sehnenlängenorientiert. Es werden deshalb Größenverteilungen in Form von Sehnenlängenanzahldichte- und Sehnenlängensummenverteilungen der Schlickflocken aufgenommen. Die abgeleiteten Merkmale geben dann Hinweise auf die Qualität der Flockung. Dies sind z.B. zunehmender Anteil feiner Flocken, woraus dann z.B. auf eine zunehmende Flockenzerstörung oder zu geringe Flockungsmitteldosierung geschlossen

werden kann. **Abbildung 4-2** zeigt die Charakterisierung der Sehnenlängen innerhalb eines Partikels (U = Umfang, A = Fläche, S = Sehnenlänge).

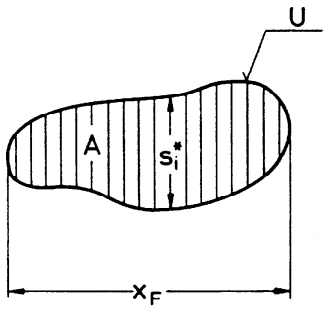


Abbildung 4-2: Sehnenlängenbestimmung innerhalb eines Partikels

Für eine Charakterisierung der Flockungseigenschaften im Sinne der Bewertung einer voraussichtlichen Entwässerbarkeit des konditionierten Schlicks wurden spezifische Bewertungskennwerte definiert. Berechnungsgrundlage für diese Kennwerte ist die normierte Anzahldichteverteilung der Sehnenlängen einer aufgenommenen Schlickstruktur. **Abbildung 4-3** zeigt zwei verschiedene Anzahldichteverteilungen für zwei unterschiedlich konditionierte Suspensionen. Als Kennwert für das Maß der Filtrierbarkeit wird der Filtrationsbeiwert χ nach Vesilind herangezogen. Dieser Wert wird aus den Filtrationskurven berechnet. Die Abbildung 4-3 verdeutlicht, dass unterschiedliche Anzahldichteverteilungen zu unterschiedlichen Filtrationsbeiwerten führen.

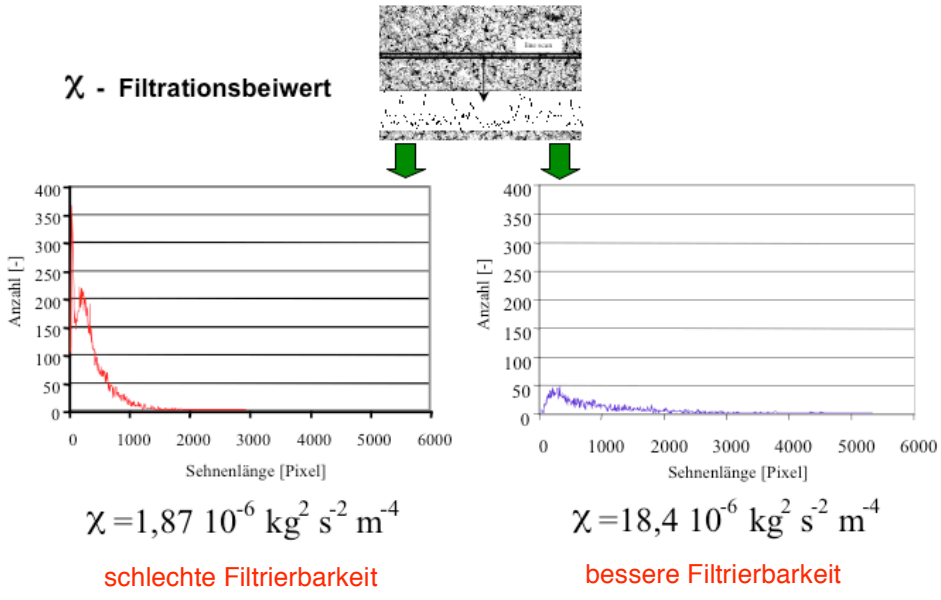


Abbildung 4-3: Anzahldichteverteilungen zweier Suspensionen mit unterschiedlicher Filtrierbarkeit

Die **Abbildung 4-4** zeigt den Ablauf zur Ermittlung der Flockengrößenverteilung. Es wird mittels Auflichtverfahren und einer Zeilenkamera (1) eine Bildzeile aufgenommen (2). Nach entsprechenden Bildbearbeitungsschritten (3) wird eine Partikelsummenverteilung berechnet (4).

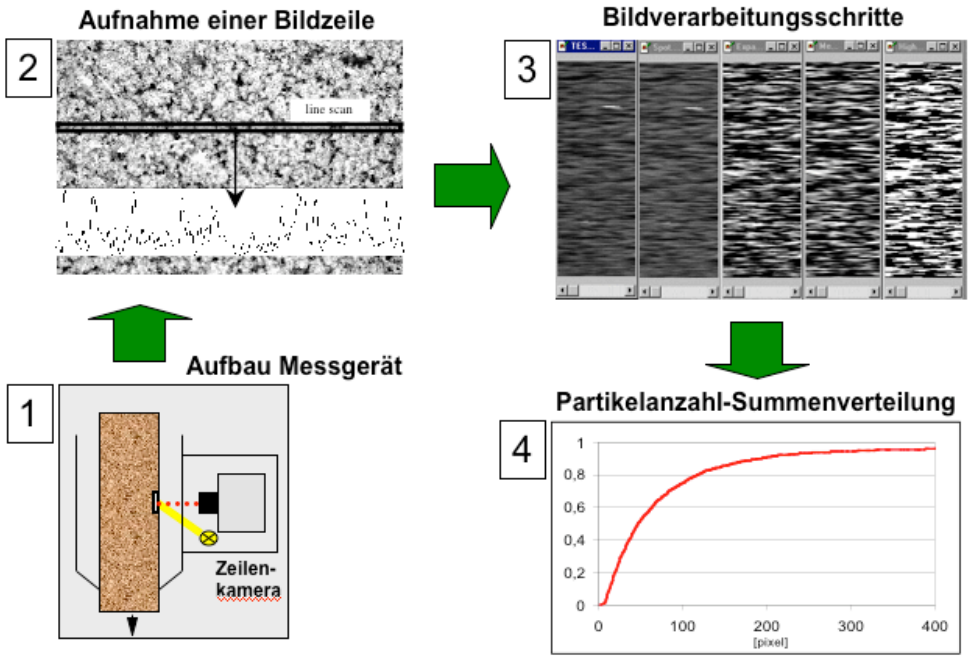


Abbildung 4-4: Ablauf des Analysenschemas des Flockungssensors

Die Flockengrößenverteilungen werden durch das Messsystem sehr schnell und in hoher Anzahl berechnet, so dass kurzfristig statistisch abgesicherte Daten vorliegen.

Aus diesen Flockengrößenverteilungen werden zeitnah Kennwerte berechnet, die den Konditionierungszustand der geflockten Schlicksuspension charakterisieren können. Nachfolgend werden die in dieser Arbeit verwendeten Kennennwerte näher beschrieben.

Kleine, mittlere und große Flocken

Es wird die prozentuale Häufigkeit des Auftretens der kleinen, mittleren und großen Flocken bezogen auf die Gesamtanzahl (normiert auf 100%) der gemessenen Flocken angegeben.

Summenverteilung

Durch das Aufsummieren der Flockenanzahl jeder auftretenden Flockengröße ergibt sich die kumulative Flockengrößenverteilung.

Integralkennwert

Dieser Kennwert berechnet sich über das Integral der Summenverteilung von x_{10} bis x_{90}. Er bezeichnet die Gesamtanzahl derjenigen Flocken, die weder zu den 10% kleinsten noch zu den 10% größten Flocken gehören:

$$A = \int_{x_{10}}^{x_{90}} F(x)\, dx \qquad \text{[G. 4-1]}$$

Das Integral charakterisiert durch die berechnete Fläche die absolute Anzahl und Größe der gemessenen Flocken und Strukturen.

Der Flockungssensor wurde für zwei unterschiedliche Anwendungsbereiche entwickelt. Zum einen für Online-Messungen im technischen Konditionierungsprozess (**Abbildung 4-5**) und zum anderen als Laboranwendung, mit welcher der Konditionierungsprozess in Batch-Versuchen analysiert werden kann (**Abbildung 4-6**).

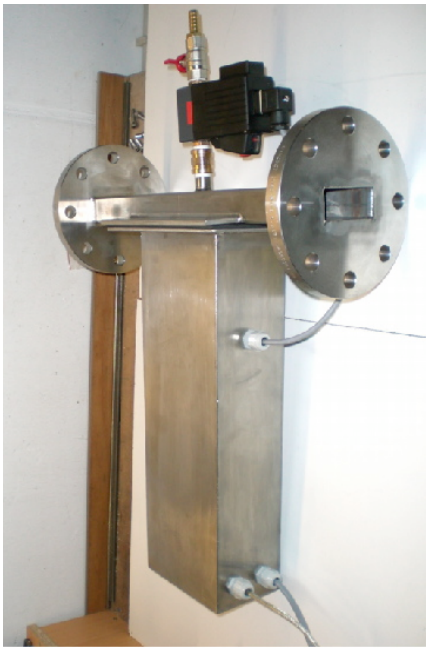


Abbildung 4-5: Flockungssensor – Ausführung Prozessanalysegerät

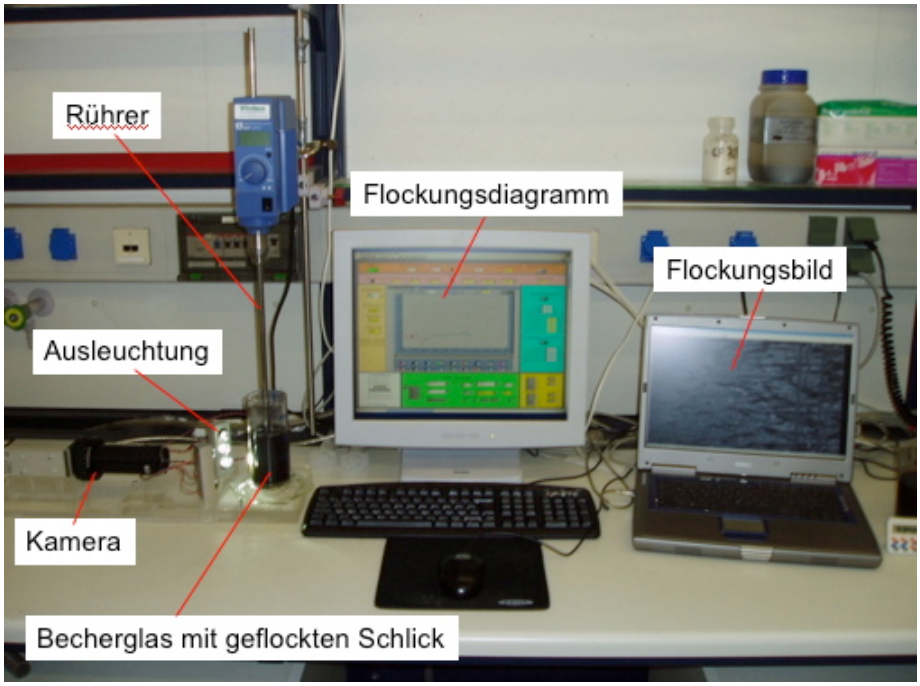


Abbildung 4-6: Flockungssensor – Ausführung Laboranalysegerät

4.2.3 Flockungssystem

Zur Verbesserung der Hafenschlick-Entwässerungsergebnisse wurde bei einigen Laborversuchen sowie auch beim Versuchsbetrieb mit der Pilotanlage auf der METHA ein am CUTEC-Institut entwickelter Flockungsreaktor eingesetzt. Das Zusammenspiel aus Flockungsreaktor und Flockungssensor wird als Flockungssystem bezeichnet. Das entwickelte Flockungssystem ist schematisch in **Abbildung 4-7** dargestellt.

Es handelt sich um einen zweistufigen Prozess, bei dem zunächst mit einem schnell laufenden Mischer („TurboMischer“) Flockungsmittel in den Schlick eingebracht wird. Es entstehen lose FM-Schlick Netzwerkstrukturen („Totalflockung“), die anschließend in einem langsam laufenden Kegelrührer gezielt geformt werden, so dass relativ gleichmäßige kompakte Flocken entstehen. Anschließend werden die so erzeugten Flockenstrukturen mit Hilfe des Flockungssensors analysiert.

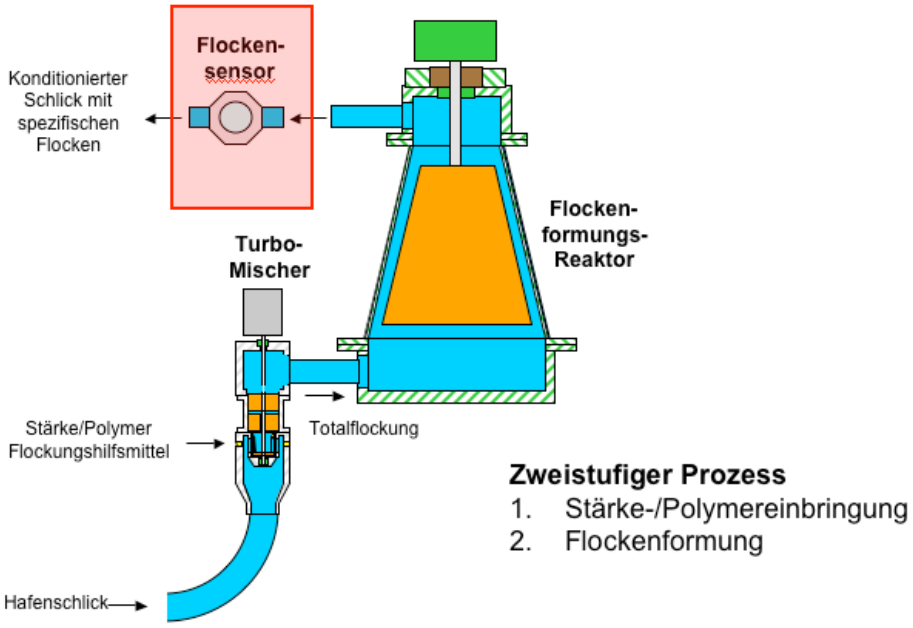


Abbildung 4-7: Flockungssystem

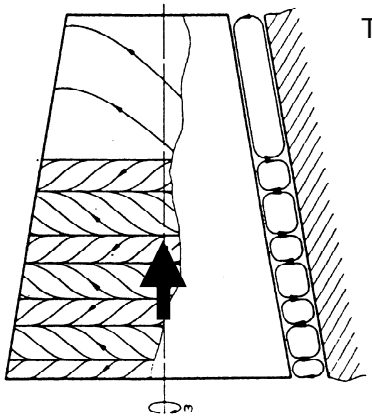
Zur Optimierung der Flockenstruktur können vier Betriebsparameter des Flockungssystems angepasst werden:

1. Polymer/Stärke (Typ und Dosis)
2. Mischintensität im TurboMischer (Drehzahl)
3. Umfangsgeschwindigkeit im Kegelrührer
4. Spaltweite des Kegelrührers

Der letzte Parameter, die Spaltweite des Kegelrührers, ist eine Besonderheit des Flockungssystems. Erst durch die online veränderliche Spaltweite lassen sich Betriebsschwankungen im Schlickvolumenstrom und im Feststoffgehalt des Schlicks, aber auch z.B. veränderte Bedingungen auf der Entwässerungslinie nach Umbaumaßnahmen weitestgehend ausgleichen.

Voraussetzung für eine gezielte Flockenformung ist die Ausbildung sogenannter Taylorwirbel. **Abbildung 4-8** verdeutlicht die Bildung dieser Wirbel in einem Kegelrührer. Der innere Konus dreht sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit, während der äußere stillsteht. Strömt Flüssigkeit oder Schlick durch den Kegelspalt, können Taylorwirbel bei bestimmten Drehzahlen erzeugt werden. Die rollende Bewegung der Taylorwirbel, d.h. der sogenannte laminar-zelluläre Strömungszustand, ist Voraussetzung für die Erzielung eines verbesserten Entwässerungsverhaltens der Flocken. Die laminar-zelluläre Strömung hängt von den Kennzahlen Taylor-Zahl Ta und axiale Reynoldszahl Re ab. Eine detaillierte Beschreibung der verschiedenen Strömungszustände in Abhängigkeit von der Ta und Re i

ist in /SIE 08/ nachzulesen. Von den verschiedenen möglichen Strömungszuständen die beispielhaft in **Abbildung 4-9** gezeigt werden, sind die beiden Zustände wellige Wirbel und Taylorwirbel von besonderem Interesse.



Taylorwirbel abhängig von
- **axialer Reynoldszahl**
- **Taylorzahl**

$$Re^{*}_{ax} \equiv \frac{2\,\overline{w}\,(R_2 - R_1)}{\upsilon}$$

$$Ta^{*} \equiv \frac{\omega_1 \cdot \left(R_2^2 - R_1^2\right)}{2\,\upsilon}$$

Abbildung 4-8: Schematische Darstellung von Taylorwirbel in einem Kegelrührer.

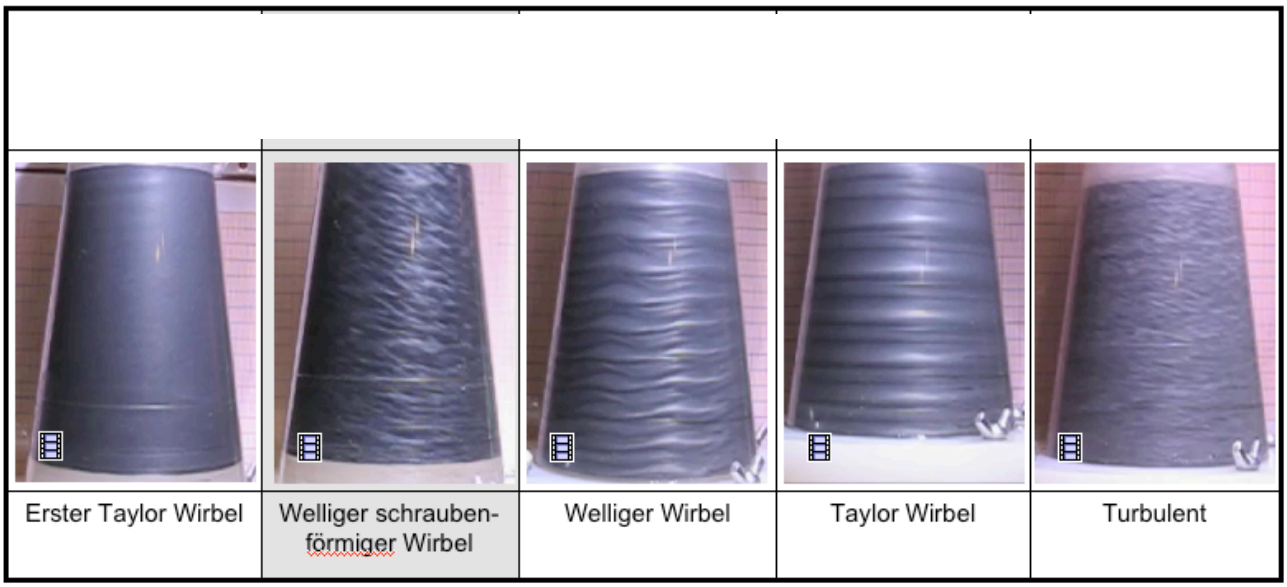


Abbildung 4-9: Bildhafte Darstellung verschiedener Strömungsformen im Kegelspalt

4.2.4 Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA)

Die Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA) wurde am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg, entwickelt, um den Pressvorgang in Siebbandfilterpressen unter Laborbedingungen nachzustellen (siehe /Ham05/. Der schematische Aufbau der Apparatur ist in **Abbildung 4-10** dargestellt.

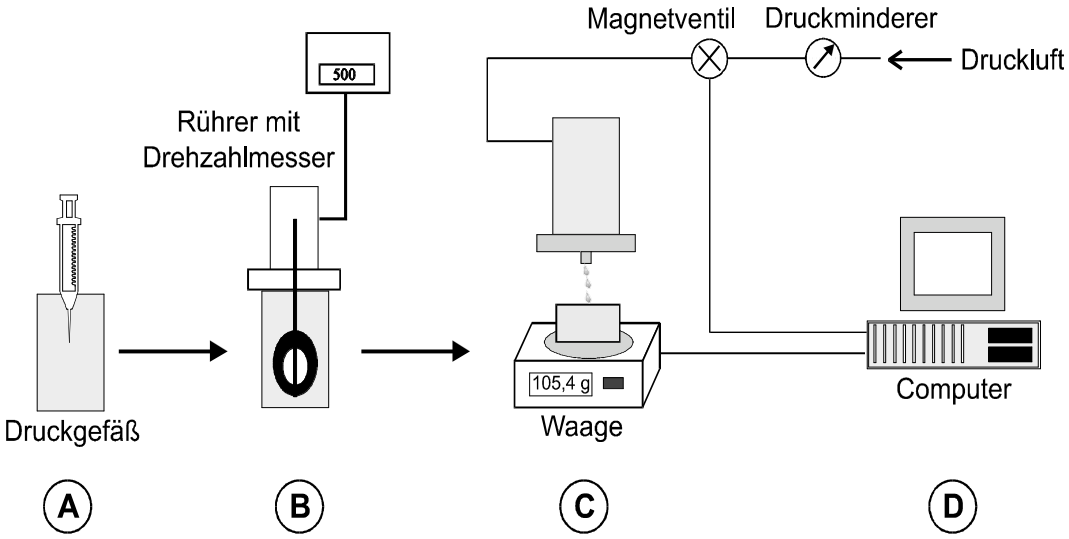


Abbildung 4-10: Fließbild der Flockungs- und Entwässerungsapparatur /Ham 05/

Der Ablauf eines Entwässerungsversuchs gliedert sich in folgende Phasen:

- **(A)** Zugabe des Flockungsmittels in den Hafenschlick
- **(B)** Konditionierung des Hafenschlicks durch Rühren
- **(C)** Druckfiltration
- **(D)** Datenauswertung durch einen Rechner

In **Abbildung 4-11** ist der Laboraufbau der Flockungs- und Entwässerungsapparatur dargestellt.

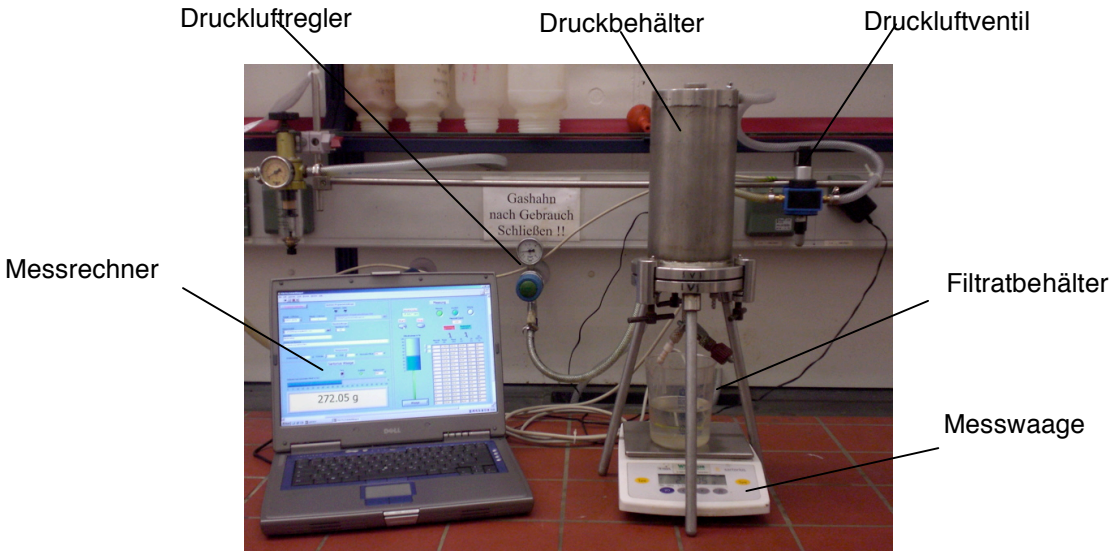


Abbildung 4-11: Laboraufbau der Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA)

Das Flockungsmittel wird in die zuvor homogenisierte Hafenschlickprobe mit einer festgelegten Rührerdrehzahl eingemischt. Der so geflockte Hafenschlick wird in den Druckbehälter der FEA eingefüllt. Anschließend wird die Druckfiltration gestartet und das Filtrat des ausgepressten Hafenschlicks fließt in einem Messbecher. Das ansteigende Filtratvolumen im Messbecher wird von einer Laborwaage gemessen. Die Datenauswertung erfolgt über einen mit der Laborwaage verbundenen Rechner. Das Ergebnis des Entwässerungsversuchs wird als Filtrationskurve (vgl. **Abbildung 4-12**) dargestellt, aus der verschieden Rechengrößen zur Charakterisierung der Filtrierbarkeit abgeleitet werden können, z.B. der Entwässerungsindex nach /KRE 01/.

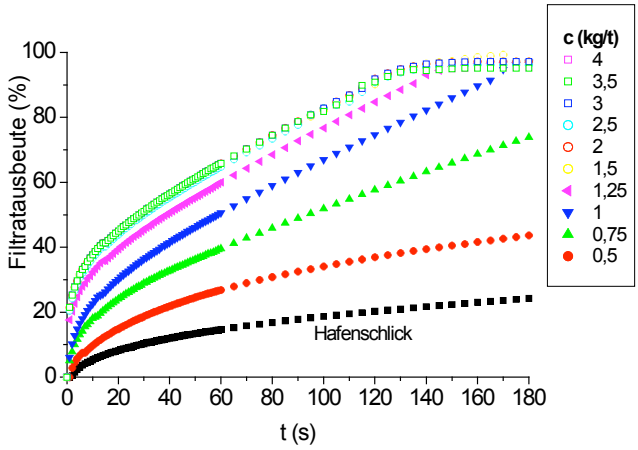


Abbildung 4-12: Filtratausbeute bei unterschiedlichen FHM-Dosierungen /HAM 05/

4.2.5 Laborpresse

Zur Simulation der Hochdruckzone der auf der METHA-III-Anlage eingesetzten Siebbandpresse wird eine pneumatische Stempelpresse (Typ 12KN LP ZS 5) eingesetzt. Es handelt sich dabei um ein Fabrikat der Fa. Gechter GmbH &Co. (siehe **Abbildung 4-13**) Durch Anpassung von Probenvolumen und Schichtdicke kann ein mit dem technischen Apparat vergleichbares Entwässerungsergebnis erzielt werden.

Abbildung 4-13: Ansicht Laborpresse

4.2.6 Vorgehensweise Laboruntersuchungen

Zur Untersuchung und Charakterisierung von Flockungsmitteln werden die beschriebenen Geräte, Analyseverfahren und Untersuchungsmethoden kombiniert angewendet.

Neben dem Flockungsprozess kann auch der Eindickungsprozess des Hafenschlicks mit Hilfe des Sensors online analysiert werden (siehe **Abbildung 4-14**). Dabei wird die Sinkgeschwindigkeit der Phasengrenze zwischen Schlick und Wasser beobachtet.

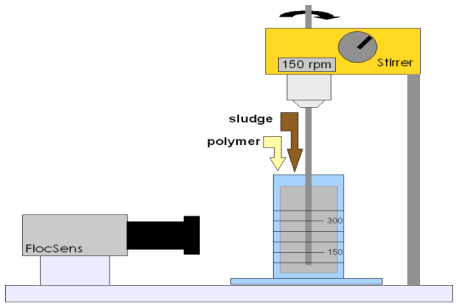


Abbildung 4-14: Online Analyse des Flockungs-/Eindickungsprozesses

Zur Untersuchung des Einflusses der Flockenformung auf den Konditionierungsprozess wurde die Flockung mit standardisierter Rührtechnik (siehe **Abbildung 4-15** links) sowie mit einer nachgeschalteten Behandlung im Flockungsreaktor durchgeführt. Bei der standardisierten Konditionierungstechnik wird in beiden Fällen zum Einmischen des Flockungsmittels in den Hafenschlick ein schnell laufender Mischer („Turbomischer“) verwendet. Der Unterschied zwischen den beiden Mischtechniken besteht nur aus einer zusätzlichen Nachbehandlung ohne weitere Flockungshilfsmittelzugabe. Die beiden verschieden konditionierten Schlickproben wurden anschließend bezüglich der Sedimentation (Absetzen im Standzylinder) oder der Filtration (FEA) untersucht.

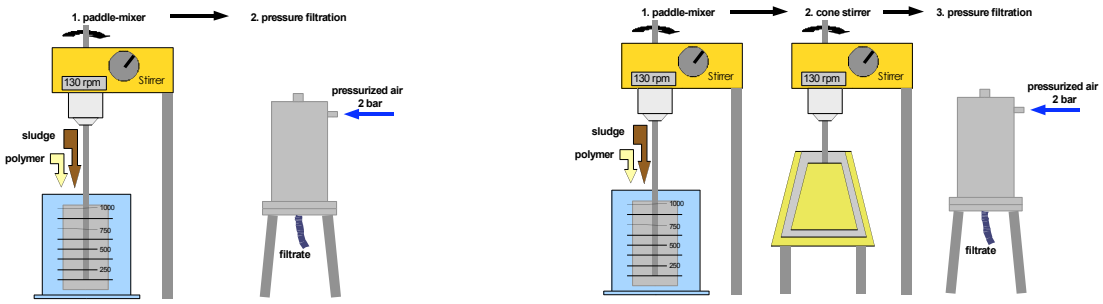


Abbildung 4-15: Standardkonditionierung ohne (links) und mit Flockenformung (rechts).

4.2.7 Hafenschlick-Analyse mit dem Flockungssensor auf der METHA

Zur zeitnahen Messung des konditionierten Hafenschlicks, ist der Flockungssensor direkt in die Entwässerungslinie 3 der METHA- Anlage integriert (siehe **Abbildung 4-16**).

Abbildung 4-16: Einbau des Flockungssensors in die Entwässerungslinie 3

Dabei ist der Flockungssensor nach der dritten Flockungsstufe über einen Bypass parallel zum Schlickzulauf der Seiherzone eingebunden. Die Polymereinmischung (dritte Stufe) in den bereits voreingedickten Hafenschlick erfolgt über einen Mischer vom Typ Flocmaster. Unmittelbar nach der Polymerzugabe wird ein Teil des konditionierten Schlicks über einen Bypass durch die Durchflussküvette des Flockungssensors gepumpt und dabei online analysiert. Der so analysierte Schlick wird anschließend über eine Rücklaufleitung zum Schlickzulauf der Seiherzone geführt (siehe **Abbildung 4-17**).

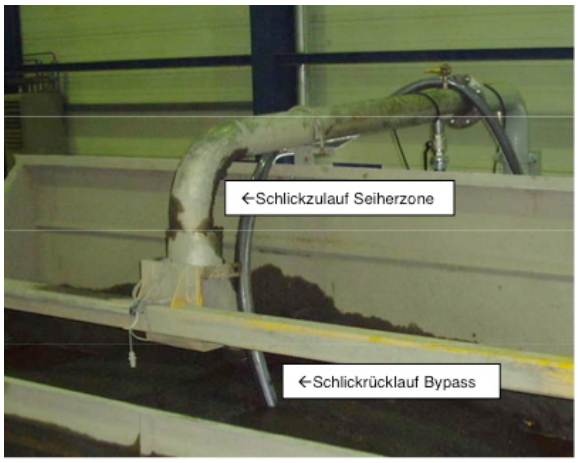


Abbildung 4-17: Schlickzulauf Seiherzone

Die zur Analyse notwendigen Probennahmen des ausgepressten Hafenschlicks, erfolgen direkt nach der Hochdruckzone der Entwässerungslinie 3 (siehe **Abbildung 4-18**).

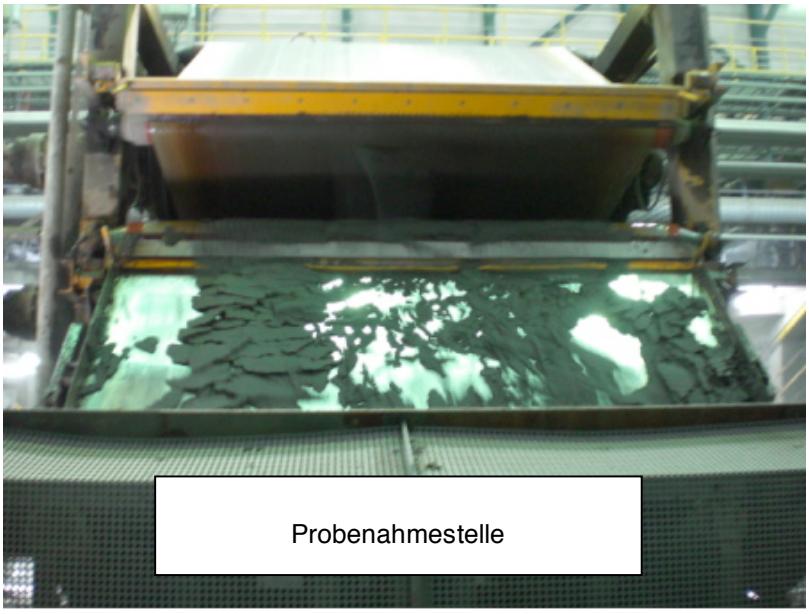


Abbildung 4-18: Probenahmestelle nach der Hochdruckzone der Entwässerungslinie 3

4.2.8 Labor-Analytik auf der METHA

In den METHA-Laboren werden neben den Untersuchungen hinsichtlich Eindickungs- und Entwässerungseigenschaften der Hafenschlickproben, insbesondere Untersuchungen zur Beurteilung der bodenmechanischen Eigenschaften wie Scherfestigkeit und Kuchenwichte/-dichte durchgeführt. Um die Scherfestigkeit mit den Messeinrichtungen der METHA bestimmen zu können, werden Mischproben mit ca. 1,5 kg Gewicht benötigt (siehe **Abbildung 4-19**). Die Mischproben werden zuvor mit Hilfe eines Proctors komprimiert. Anschließend werden Scherfestigkeit sowie Kuchenwichte/-dichte mit einer automatischen Flügelsonde bestimmt. **Abbildung 4-20** zeigt den Proctor zur Herstellung der Untersuchungsproben (links) und die Flügelsonde zur Messung der Scherfestigkeit (rechts).

Abbildung 4-19: Mischprobe für bodenmechanische Untersuchungen

Abbildung 4-20: Laboranalytik – Proctor (links) und Flügelsonde (rechts)

4.2.9 Containeranlage zum Eindicken und Entwässern von Hafenschlick

Die Versuchsanlage (siehe **Abbildung 4-21**) zur Hafenschlickbehandlung ist in einem 20 Fuß -Container installiert. Das Fließschema der Anlage zeigt **Abbildung 4-22**.

Abbildung 4-21: Containerversuchsanlage auf der METHA 3

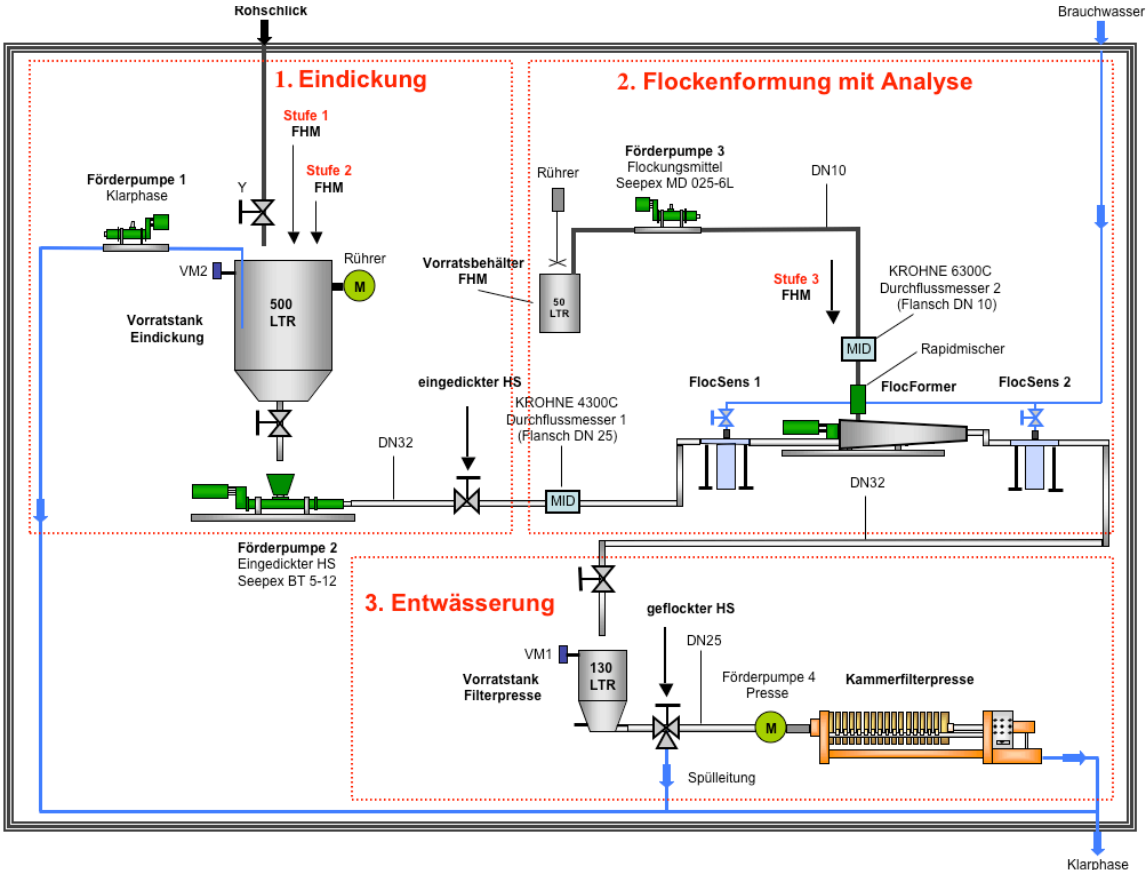


Abbildung 4-22: Fließschema der Containerversuchsanlage

Die Verfahrensführung ist der METHA-III Anlage nachgebildet. Der Hafenschlick wird zunächst einer Dualflockung unterzogen und eingedickt. Nach einer Eindickung erfolgt eine weitere Flockung mit Hilfe der beschriebenen zweistufigen Flockung und Flockenformung. Der so geflockte Schlick wird über einen online Flockungssensor photographisch analysiert, bevor die Entwässerung über eine Kammerfilterpresse erfolgt.

Nachfolgend werden die einzelnen Verfahrensstufen sowie die Versuchsdurchführung näher beschrieben. Alle Entwässerungsversuche wurden mit einem Pressdruck von 10 bar sowie einer Nachpresszeit der Kammerfilterpresse von 60 Sekunden durchgeführt.

Eindickung

Der Eindickbehälter der Containeranlage (siehe Abbildung **4-23**) wird für jeden Entwässerungsversuch mit 450 Liter Rohschlicksuspension befüllt. Um ein vorzeitiges sedimentieren des Schlicks im Eindickbehälter zu vermeiden, wird dieser über einen Rührantrieb fortlaufend gerührt. Nach TS-Bestimmung der Rohschlicksuspension, werden die für die Eindickung vorgesehenen Flockungsmittel mit den entsprechenden Verbrauchsmengen zudosiert. Das Flockungsmittel der Stufe 2 wird 60 Sekunden nach Zugabe der Stufe 1 dosiert. Nach weiteren 60 Sekunden wird das Rührwerk abgeschaltet um den Sedimentationsprozess einzuleiten. Nach 30 Minuten Sedimentationszeit, wird die Klarphase des Eindickbehälters abgepumpt und der nun eingedickte Schlick erneut gerührt (Vergleichmäßigung).

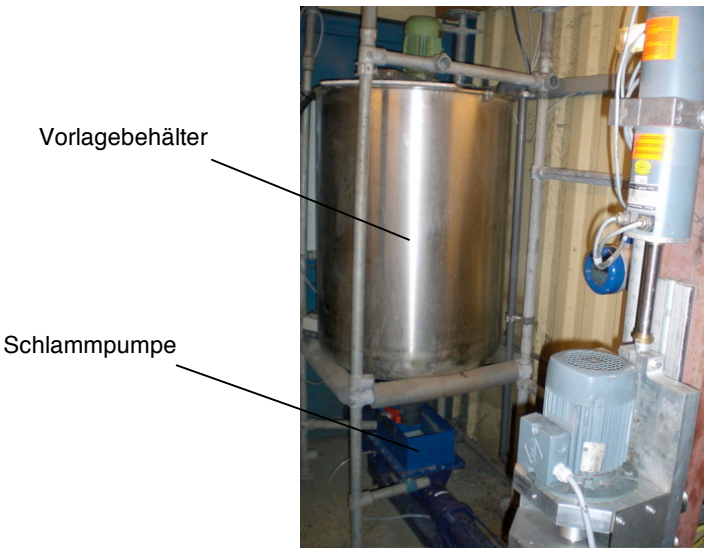


Abbildung 4-23: Eindickbehälter mit Rührwerk und Pumpe

Entwässerung

Zunächst erfolgt eine TS-Bestimmung der eingedickten Schlicksuspension, um das für die Entwässerung vorgesehene Flockungsmittel (Stufe 3) mit der entsprechenden Verbrauchsmenge über einen schnell laufenden Turbomischer einmischen zu können

(siehe **Abbildung 4-24** links). Der geflockte Schlick wird über einen Kegelrührer, der auch als „FlocFormer“ bezeichnet wird, nachbehandelt (siehe **Abbildung 4-24** rechts).

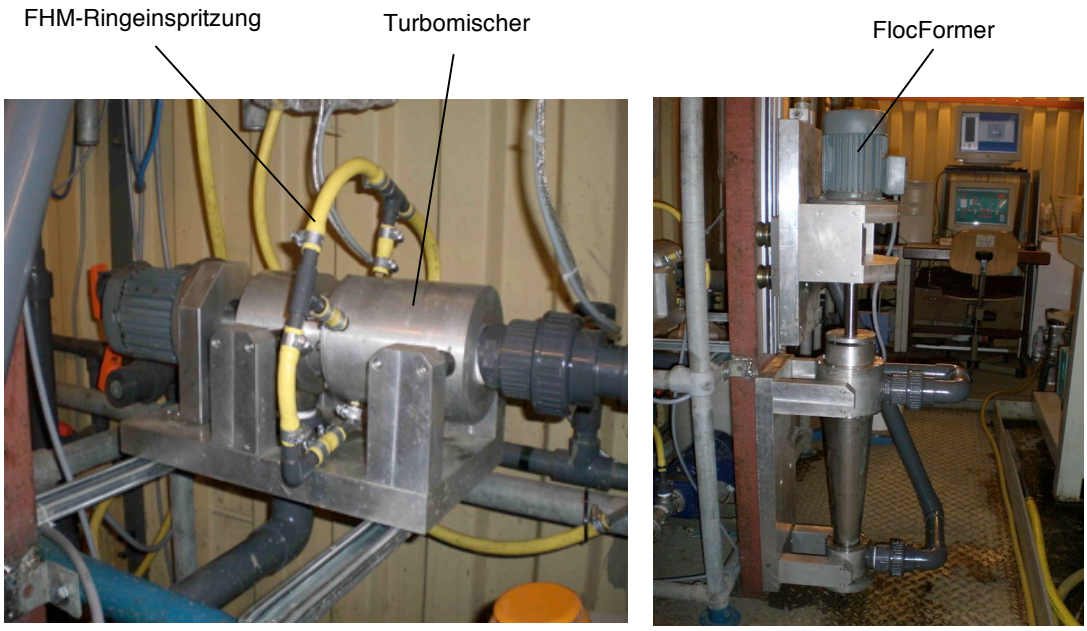


Abbildung 4-24: Turbomischer (links) und Kegelrührer (rechts)

Für eine präzise Flockungsmitteldosierung wird der Durchsatz des eingedickten Schlicks sowie der Flockungsmittel über Durchflussmessgeräte (MIDs) überwacht und durch das Prozessleitsystem (PLS) reguliert (siehe **Abbildung 4-25** links).

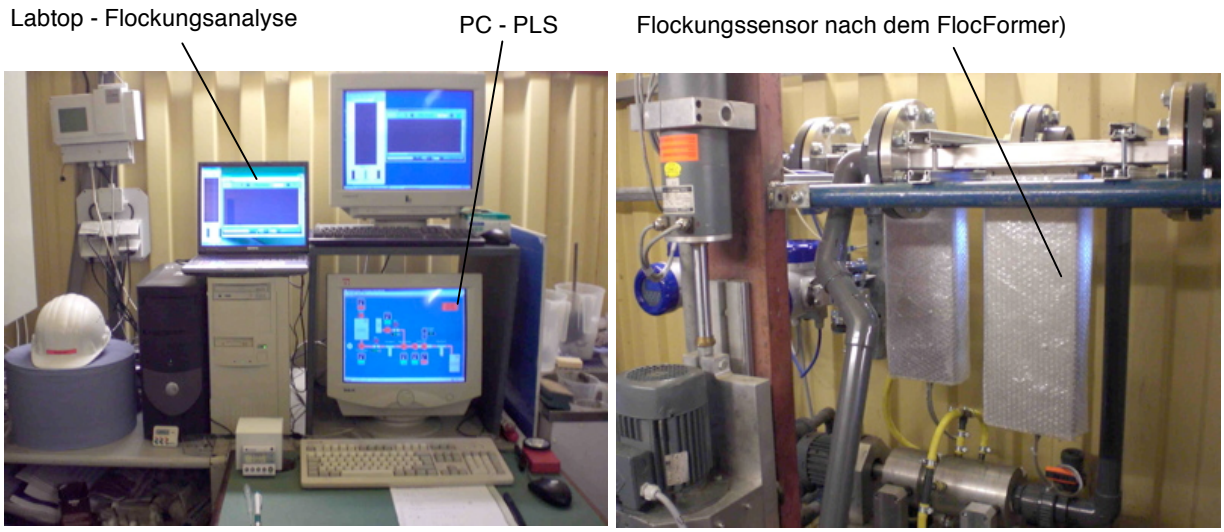


Abbildung 4-25: Prozessleitsystem (links) und Flockungssensoren (rechts)

Nach der Flockung wird der Schlick über einen Flockungssensor photooptisch analysiert (siehe **Abbildung 4-25** rechts) und in einen Vorratsbehälter gefördert. Von dort aus wird der geflockte Hafenschlick über eine Kolbenpumpe zur Kammerfilterpresse (siehe **Abbildung 4-26** links) gepumpt und entwässert. Der Haltedruck der Kammern beträgt dabei 340 bar. Die Kolbenpumpe wird nach Erreichen des voreingestellten Filtrierdrucks von 10 bar automatisch abgeschaltet. Die Nachpresszeit ist auf 60 Sekunden eingestellt.

Als Probenmaterial ergeben sich Filterkuchen mit einem Gewicht von ca. 4 Kg pro Kammer (siehe **Abbildung 4-26** rechts). Aus den jeweiligen Mischproben, werden anschließend Kennwerte wie Scherfestigkeit, Kuchenwichte und Restfeuchte bestimmt.

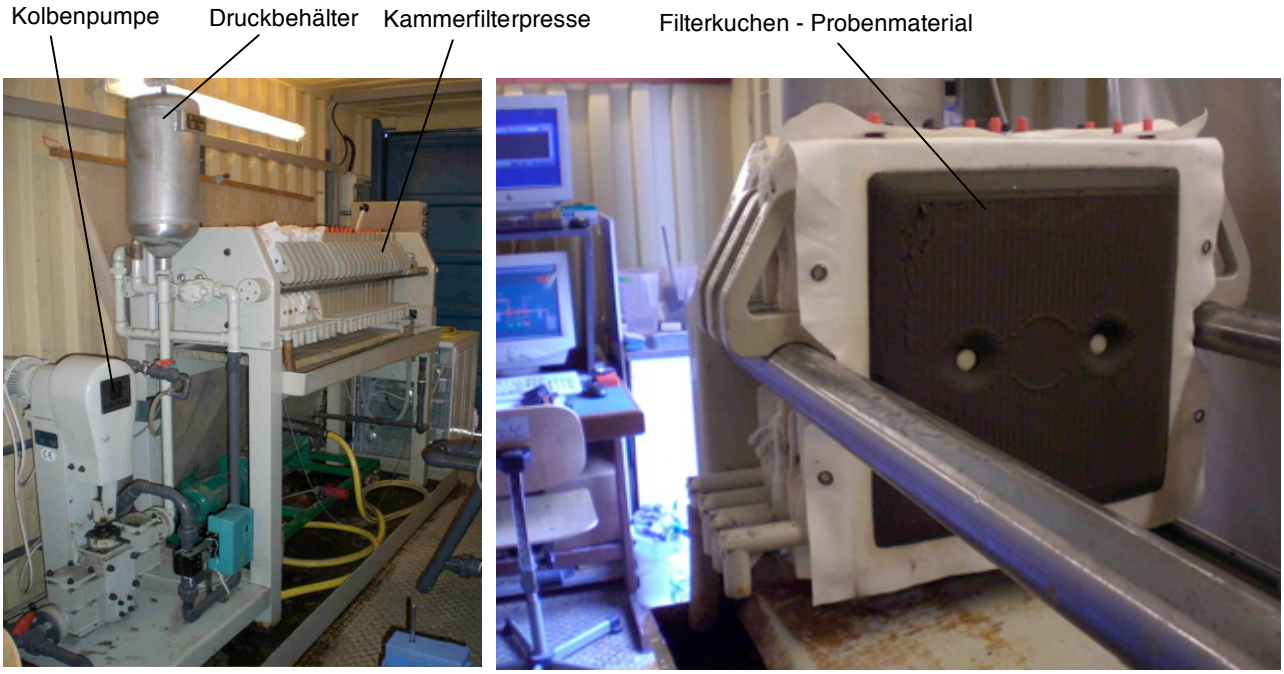


Abbildung 4-26: Kammerfilterpresse (links) und Filterkuchen/Probenmaterial (rechts)

5 Ergebnisse der Phase 1 (FNR FKZ 22008104)

Für diese Projekt-Phase wurden von der Firma Emsland-Stärke GmbH zwei Stärkederivate mit unterschiedlich hohem Substitutionsgrad zur Verfügung gestellt (siehe **Tabelle 5-1**).

Stärkeprodukt	Muster-Nr.	Konsistenz	Substitutionsgrad
F7310	013050	Pulver	DS 0,7
F7311	013051	Flüssig	DS 1,0

Tabelle 5-1: Stärkeprodukte (Phase 1)

Bei vergleichenden Vorversuchen mit den beiden Stärkeprodukten wurde festgestellt, dass das flüssige Produkt F7311, obwohl der Substitutionsgrad höher ist, eine geringere Effektivität für die Konditionierung des Hafenschlicks aufweist als das pulverförmige Produkt F7310. Diesem Ergebnis folgend wurden alle weiteren Untersuchungen auf das Trockenprodukt fokussiert, die nachfolgend beschrieben werden. Als Referenz zu dem Stärkeprodukt diente das synthetische Polymer ZETAG 7631 der CIBA Lampertheim, dass zu diesem Zeitpunkt großtechnisch auf der METHA–Anlage eingesetzt wurde. Als Hafenschlick-Ausgangssubstanzen standen für die Laboruntersuchungen, Proben aus der nicht behandelten Schlickfraktion sowie bereits eingedicktes Material der METHA-Anlage zur Verfügung.

5.1 Flockungsmittelaufbereitung

Für die technische Anwendung von Stärkederivaten ist die Aufbereitungs- bzw. Reifezeit der Produkte außerordentlich wichtig. Die zu substituierenden synthetischen Polymere benötigen – je nach Produkt – Reifezeiten zwischen 30 bis 60 Minuten. Für die Entwässerungsversuche wurde eine 0,5%ige Stärkelösung mit dem Stärkeprodukt F7310 angesetzt, die 24h sowie auch 48h gerührt wurde. Die ausgewählten Reifezeiten wurden von der Fa. Emslandstärke empfohlen. Hiernach erfolgte die Konditionierung des eingedickten Hafenschlicks zur Entwässerung mit unterschiedlich hohen Dosiermengen des Flockungsmittels. Der Referenzversuch mit dem Polymer ZETAG 7631 wurde nach 60 Minuten Produktreifezeit und einen Verbrauch von 1,5 g/kg TR durchgeführt. Die Auswahl dieser Parameter erfolgte in Anlehnung an den Daten der METHA-Anlage, allerdings bezüglich der Kammerfilterpresse und nicht der Siebbandpresse. Dies ist insofern bedeutsam, als das der Verbrauch bei der Kammerfilterpresse um ca. 30 % höher ist. Die Ergebnisse der beiden Serienversuche sind in **Abbildung 5-1** und **Abbildung 5-2** dargestellt. Die Entwässerungsversuche erfolgten mittels Druckfiltration.

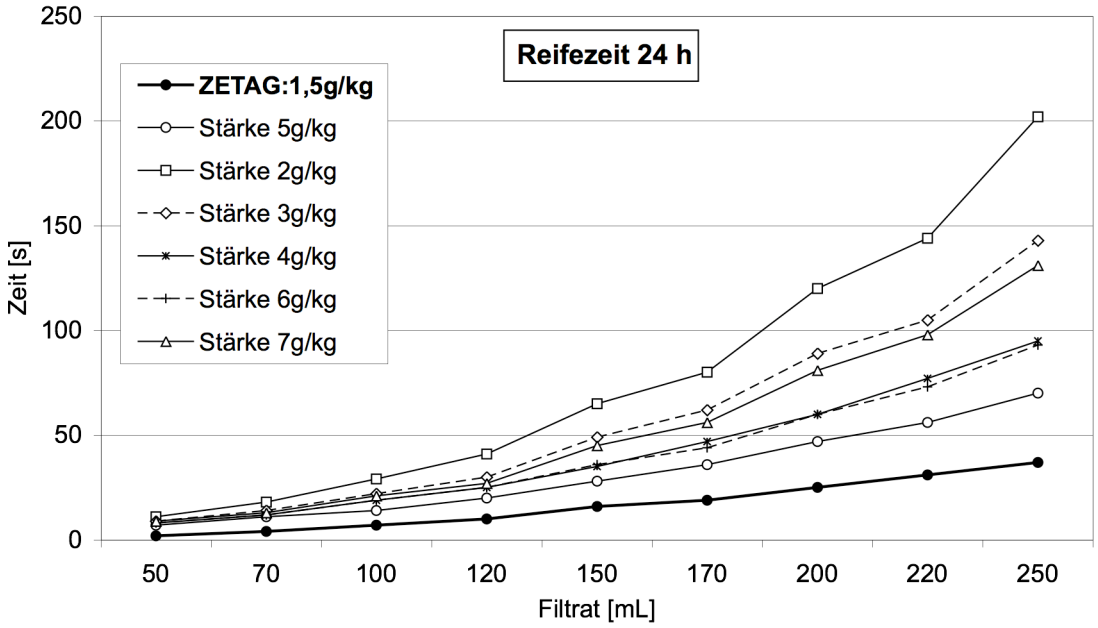


Abbildung 5-1: Filtrationsverlauf bei verschiedenen Dosiermengen von kationischer Stärke nach 24h Reifezeit

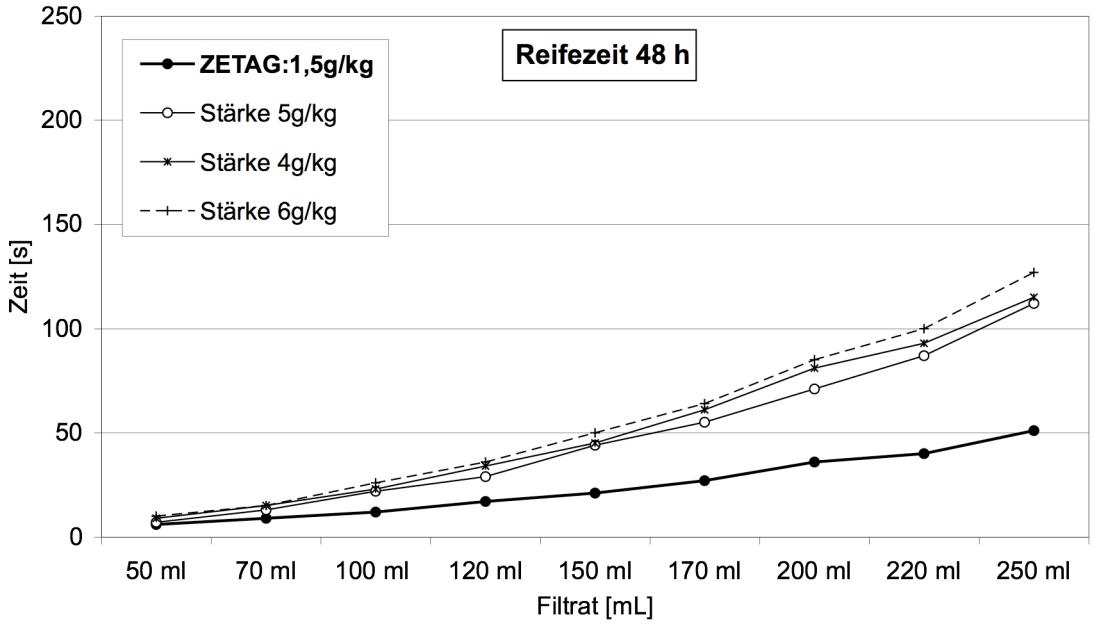


Abbildung 5-2: Filtrationsverlauf bei verschiedenen Dosiermengen von kationischer Stärke nach 48h Reifezeit

In den Diagrammen wird die Filtrationszeit gegen das abfiltrierte Volumen aufgetragen. Je schneller die Zielmarke von 250 ml abfiltriertem Volumen erreicht wird, umso besser ist die Konditionierung der Probe verlaufen. Beide Diagramme zeigen, dass das synthetische

Polymer die besten Entwässerungsergebnisse liefert. Hier erfolgt die Wasserabgabe von 250 mL innerhalb von 40-50 Sekunden. Weiterhin ist ersichtlich, dass eine Reifezeit von 24 Stunden zu besseren Entwässerungsergebnissen führt als eine Reifezeit von 48 Stunden.

Die größere Dauer der Reifezeit gegenüber Polymeren ist nachteilig, so dass dieses Ergebnis als Hinweis für weiteren Optimierungsbedarf diente.

Die besten Ergebnisse mit den 24 Stunden gereiften Flockungsmitteln wurden bei einem Stärkeverbrauch von 5 g/kg TR erzielt. Hier liegt die Entwässerungszeit bei ca. 70 Sekunden. Dies bedeutet, dass die optimalen Entwässerungswerte der Stärke im Vergleich zum Polymer ca. 30% schlechter sind bei einem zugleich 3-fach höheren Verbrauch. Zu beachten ist jedoch, dass es sich bei den orientierenden Untersuchungen um vorkonditionierten Schlick handelt und eine ganzheitliche Optimierung der doppelten Dualflockung noch ansteht. **Abbildung 5-3** verdeutlicht noch mal den Zusammenhang zwischen Filtrationszeit für ein bestimmtes Volumen und dem Flockungsmittelverbrauch.

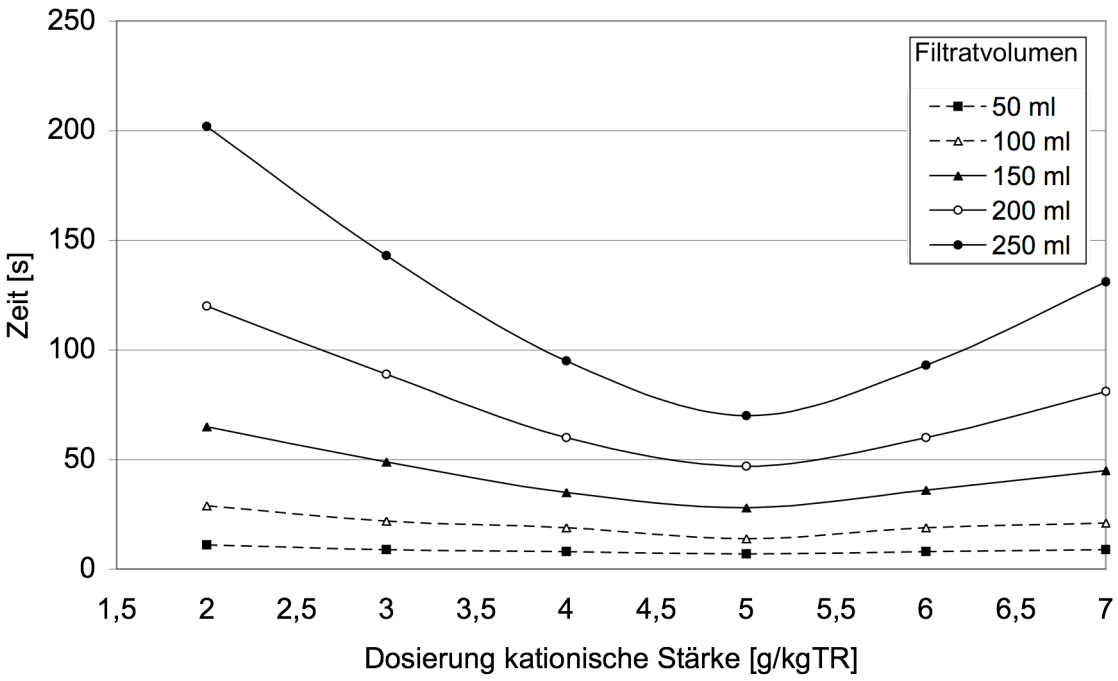


Abbildung 5-3: Filtrationsverlauf in Abhängigkeit vom Verbrauch für verschiedene Filtratvolumina

Weitere Untersuchungen befassten sich mit der Optimierung der Stärkekonzentration in der Einsatzlösung. Die Stärkekonzentrationen wurden zwischen 0,4% und 1,2% variiert. Der Verbrauch der Stärke wurde mit 5 g/kg TR konstant gehalten und die Reifezeit betrug dabei 24 Stunden. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in **Abbildung 5-4** zusammengefasst. Das beste Filtrationsergebnis wurde mit der höchsten

Stärkekonzentration von 1,2% erreicht. Es stellt sich dabei noch die Frage, ob noch höhere Konzentrationen noch bessere Ergebnisse liefern könnten.

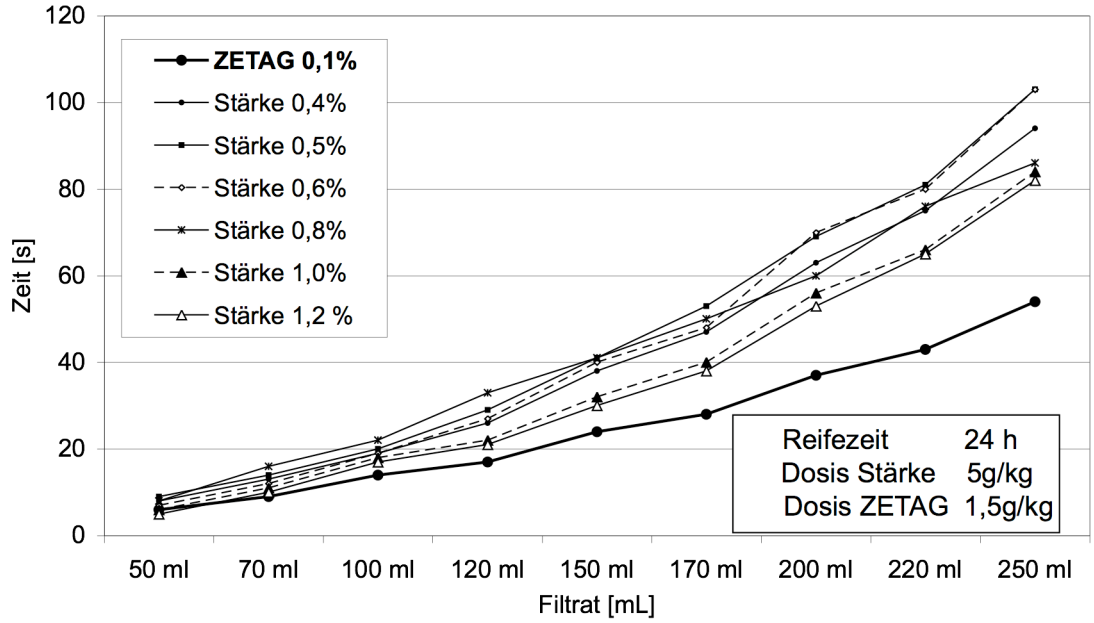


Abbildung 5-4: Konditionierung mit variierenden Stärkekonzentrationen

Unabhängig davon ist bereits festzuhalten, dass die 1,2%ige Ansatzkonzentration im Vergleich zu den synthetischen Polymeren sehr hoch ist und im Hinblick auf den technischen Einsatz Vorteile aufweist. Durch die höhere Ansatzkonzentration werden der Verbrauch an Aufbereitungswasser, die benötigte Lagerfläche sowie auch die Behälterdimensionen kleiner. Darüber hinaus wird auch der Entwässerungsapparat mengenmäßig entlastet, so dass gegebenenfalls. kleinere Apparatedimensionen möglich sind.

5.2 Eindickung (Sedimentation)

Auf der METHA III wird der Hafenschlick zur Eindickung mit kationischen Polydadmac (1.Flockungsstufe) und einem anionischen Polymer (2.Flockungsstufe) konditioniert. In dem folgenden Versuchsabschnitt wurde geprüft, ob das Polydadmac durch das kationische Stärkeprodukt F7310 wirtschaftlich ersetzt werden kann.

Das Polydadmac hat die Aufgabe, die Zahl der freien Ladungsträger an der Schlickoberfläche zu erhöhen. Durch die Zugabe des Polyanions erfolgt dann die Flockenbildung. In den ersten beiden Messreihen wurden für die Eindickversuche Imhoff-Trichter verwendet. Insgesamt wurden vier Versuche mit jeweils einem Liter Hafenschlick durchgeführt. Die Eindickungs- bzw. Sedimentationszeit im Imhoff-Trichter betrug dabei 30 Minuten. Es wurde jeweils ein Referenzversuch mit Polydadmac und Polyanion

durchgeführt. In drei weiteren Versuchen wurde das Polydadmac durch das kationische Stärkeprodukt F7310 (DS 0.7) ersetzt.

Mit dem Stärkeprodukt F7310 wurde eine 1,2%ige Lösung angemischt, die 24 Stunden bei 600 U/min gerührt wurde. Für die Eindickversuche wurde dann die Lösung auf 0,1% bzw. auf 0,5% verdünnt. Der Verbrauch an Polyanion wurde konstant bei 0,4 g/kg TR gehalten. Der Polydadmac Verbrauch beim Referenzversuch lag bei 0,1 g/kg TR. Der Verbrauch der Stärke in den Substitutionsversuchen lag jeweils bei 0,1 und 0,5 g/kg TR. In der ersten Messreihe wurden die Polymere je eine Minute lang bei 50 U/min eingemischt. In der zweiten Messreihe wurde die Einmischzeit auf 30 Sekunden verkürzt. Die Ergebnisse der Eindickversuche sind in **Tabelle 5-2** dargestellt**.** Es wird deutlich, dass bei Substitution des Polydadmac durch das Stärkeprodukt F7310 eine ähnlich gute Eindickung erreicht werden kann. Der geflockte Hafenschlick setzte sich in allen Versuchen ähnlich gut ab. In der ersten Messreihe konnte sogar ein um ca. 10 mL kleineres Absetzvolumen, bei der Dualflockung mit Stärke und Polyanion, als im Referenzversuch bei gleicher Ansatzkonzentration und Polymerverbrauch erreicht werden

Flockungsmittel	**Ansatzkonzentration**	**Dosierung**	**Abgesetztes Volumen [mL]**	
Typ	[%]	[g/kg TR]	nach 30 s	nach 60 s
F7310	0,5	0,5	250	255
F7310	0,1	0,5	250	255
F7310	0,1	0,1	225	238
Referenz (Polydadmac)	**0,1**	**0,1**	**225**	**245**

Tabelle 5-2: Ergebnisse der Absetzversuche für kationische Stärke und Referenzpolymer

Bei einem weiteren Versuch, wurde die Dualflockung des Hafenschlicks mit dem Flockungssensors analysiert. Bei Erreichen des fünften Messintervalls (ein Messintervall entspricht dabei 10 Sekunden) wurde das Polydadmac bzw. das Stärkeprodukt (1.Stufe) zudosiert. Bei Erreichen des zehnten Messintervalls erfolgte die Zugabe des Polyanions (2.Stufe). In **Abbildung 5-5** sind die resultierenden Verläufe der kleinen Flockengrößenanteile dargestellt. Die Dosierpunkte der beiden Flockungsstufen sind ebenfalls in dem Diagramm eingetragen.

Der Prozess der Dualflockung wird aus dem Kurvenverlauf der abgebildeten kleinen Flockengrößenanteile ersichtlich. Der Anteil an kleinen Flocken ist bei der Konditionierung mit Stärke und Polyanion etwas geringer als beim Einsatz von Polydadmac und Polyanion. Flockungsmittelansatzkonzentration und -verbrauch wurden in beiden Fällen gleich gewählt. Eine mögliche Ursache für das besser Konditionierungsverhalten ist, dass neben der reinen Verschiebung der Ladungsniveaus, wie es das Polydadmac verursacht,

zusätzlich eine Brückenbildung durch die Stärkederivate erfolgt. Durch die Brückenbildung können kleine Strukturen und Fraktale in den Flocken besser gebunden werden.

Durch diese kompaktere Flockenausbildung verbessert sich das Absetzverhalten des Schlickvolumens. Eine direkte Substitution erscheint also nicht nur möglich, sondern verspricht bei Einsatz gleicher Flockungsmittelverbrauchsmengen ein besseres Eindickverhalten und niedrigere Betriebskosten.

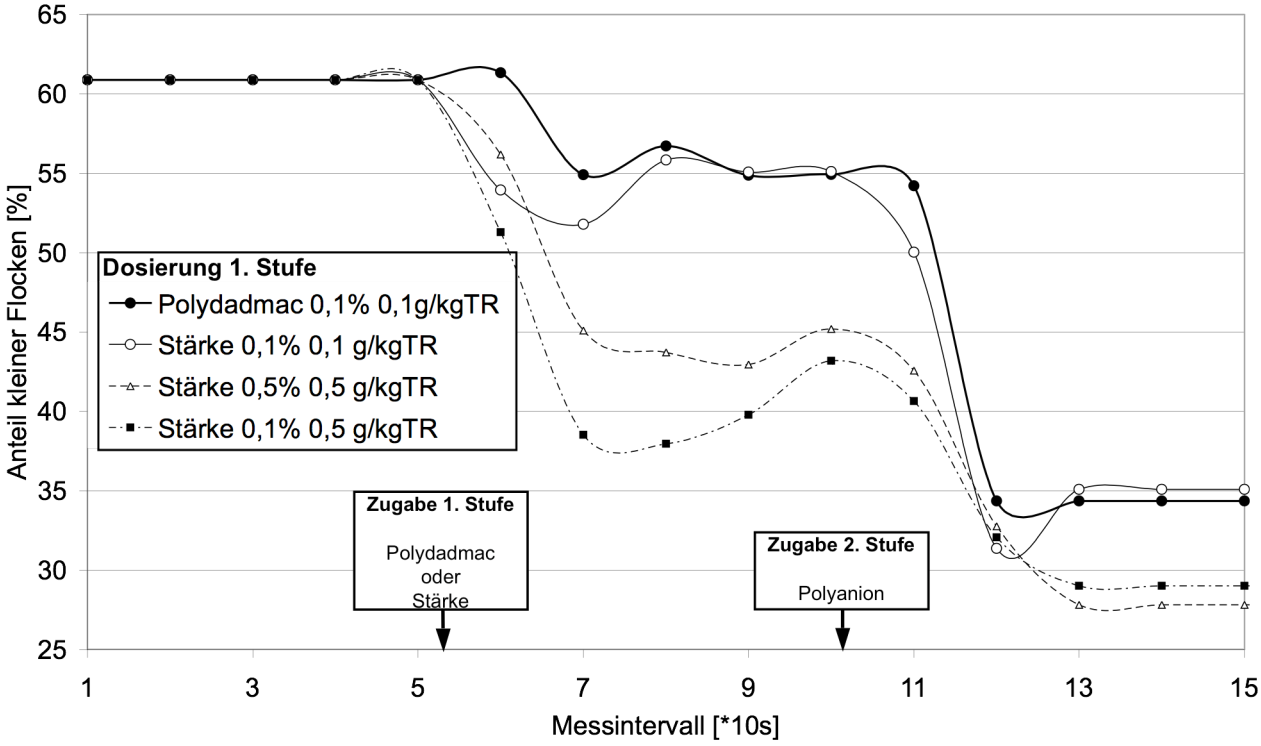


Abbildung 5-5: Verlauf der Eindickung charakterisiert anhand des Anteils kleiner Flocken

5.3 Filtration (Entwässerung)

In einer weiteren Versuchsreihe wurde untersucht wie die Filtrationsergebnisse ausfallen, wenn das Polydadmac bei der Eindickung (1.Stufe) sowie gleichzeitig das ZETAG bei der Entwässerung (3.Stufe) durch das Stärkeprodukt F7310 substituiert werden.

Dazu wurde der Hafenschlick mit dem Stärkeprodukt F7310 in der ersten Stufe und mit dem Polyanion in der zweiten Stufe geflockt und eingedickt. Anschließend wurden mit dem eingedickten Hafenschlick Entwässerungsversuche bei unterschiedlichen Stärkeverbräuchen durchgeführt. Zur Substitution der ersten Flockungsstufe wurde eine Stärkekonzentration von 0,1% und ein Stärkeverbrauch von 0,1 g/kg TR verwendet. Das Polyanion wurde mit einer 0,1%igen Ansatzlösung bei einem Verbrauch von 0,4 g/kg TR dosiert. Zum Vergleich bzw. als Referenzwert wurde die Entwässerungszeit einer Messreihe verwendet, bei der konventionell mit Polydadmac (0,1%; 0,1 g/kg TR). und

Polyanion (0,1%; 0,4 g/kg TR) eingedickt und mit ZETAG 7631 (0,1%; 1,5 g/kg TR) entwässert wurde. **Abbildung 5-6** zeigt eine Gegenüberstellung der Entwässerungszeiten aller Messreihen für eine Filtratmenge von 250 ml.

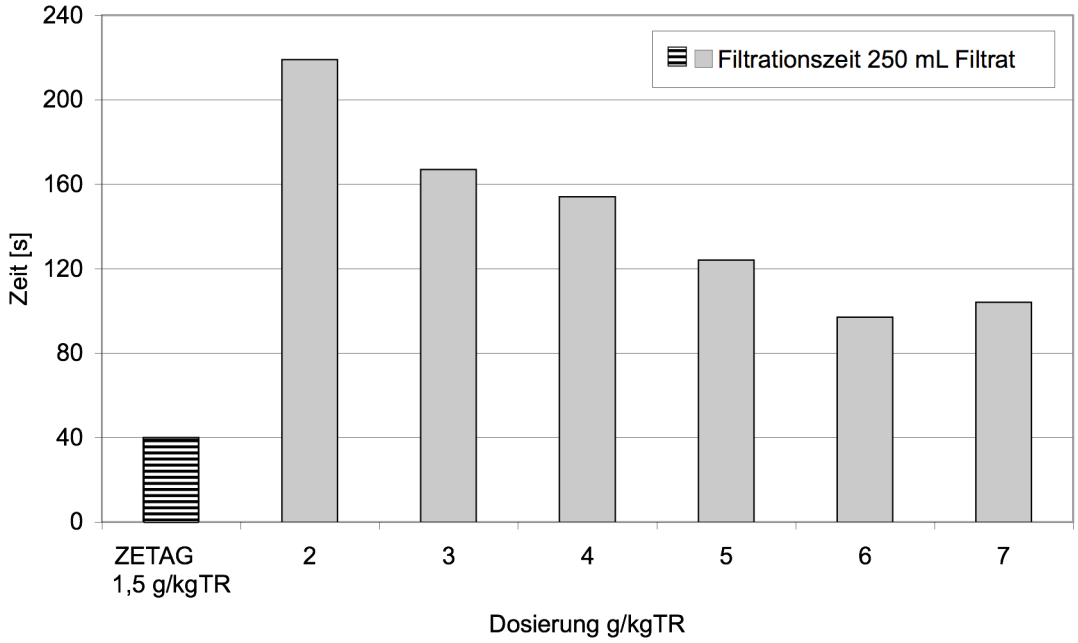


Abbildung 5-6: Gegenüberstellung der Entwässerungszeiten für 250 ml Filtratvolumen

Der konventionell eingedickte und entwässerte Hafenschlick zeigt die beste Filtrationszeit. Erst bei einem Verbrauch von 6 und 7 g/kg TR werden mit Stärke ähnlich gute Filtrationszeiten erreicht.

5.4 Hafenschlickanalyse auf der METHA III

Der Bereich der Hafenschlickbehandlung stellte für den Flockungssensor einen neuen Anwendungsfall dar. Bisherige Erfahrungen wurden vornehmlich im Bereich der kommunalen Klärschlammbehandlung gemacht. Die Herausforderung insbesondere als online-Messgerät im Schlick-Konditionierungsprozess besteht einerseits darin, eine reproduzierbare Messgröße zur Charakterisierung des Entwässerungsverhaltens zu entwickeln und andererseits in der sehr hohen Dichte und Konzentration des Mediums. Der zu analysierende Hafenschlick weist vor der Entwässerung bereits über 20% Trockenrückstand auf. Dagegen beträgt die Schlammkonzentration im Regelfall zwischen 2-3% TR in der kommunalen der Schlammkonditionierung.

Um den Flockungssensor im Praxiseinsatz zu testen, wurden online-Messungen am konditionierten Hafenschlick auf der METHA-Anlage durchgeführt. Versuchsaufbau und -durchführung werden im **Abschnitt 4.2.7** beschrieben. Die Untersuchungen auf der METHA-Anlage hatten vorausblickend zum Ziel, einen repräsentativen Messwert zu entwickeln, der den Zustand des ausgeflockten Hafenschlicks vor der Entwässerung charakterisiert und deren Entwässerungsfähigkeit vorhersagt. Insgesamt wurden sieben Probenmessungen durchgeführt, wobei während der Flockungsanalyse die Polymerdosierung anlagenseitig leicht variiert wurde. In der **Tabelle 5-3** sind die Entwässerungsergebnisse aufgeführt, wobei zu beachten ist, dass es sich um Stichproben handelt.

Proben-Nr.	Polymer [g/kg]	$TR_{Entwäss.}$ [%]
1	0,7	66,62
2	0,7	68,25
3	0,85	65,72
4	0,9	67,66
5	0,9	64,92
6	0,9	66,04
7	0,9	67,38

Tabelle 5-3: Entwässerungsergebnisse und Polymerverbrauch

Abbildung 5-7 zeigt die korrespondierenden Ergebnisse der sieben Probenmessungen des Flockungssensors zusammen mit den TR-Werten. Das Diagramm zeigt, dass die aus den Sensorsignalen berechneten Partikelmerkmale x_{10} und x_{50} die relativen Schwankungen im TR-Verlauf qualitativ gut nachbilden. Dies ist überraschend, weil die Entwässerungsergebnisse sehr hohe TR-Werte um die 66% aufweisen und die maximale Schwankungsbreite mit ca. 3% TR relativ gering ist. Die Sensorsignale x_{10} und x_{50} geben die Flockengrößen an, die 10 bzw. 50% des Anteils aller gemessenen Flocken betragen.

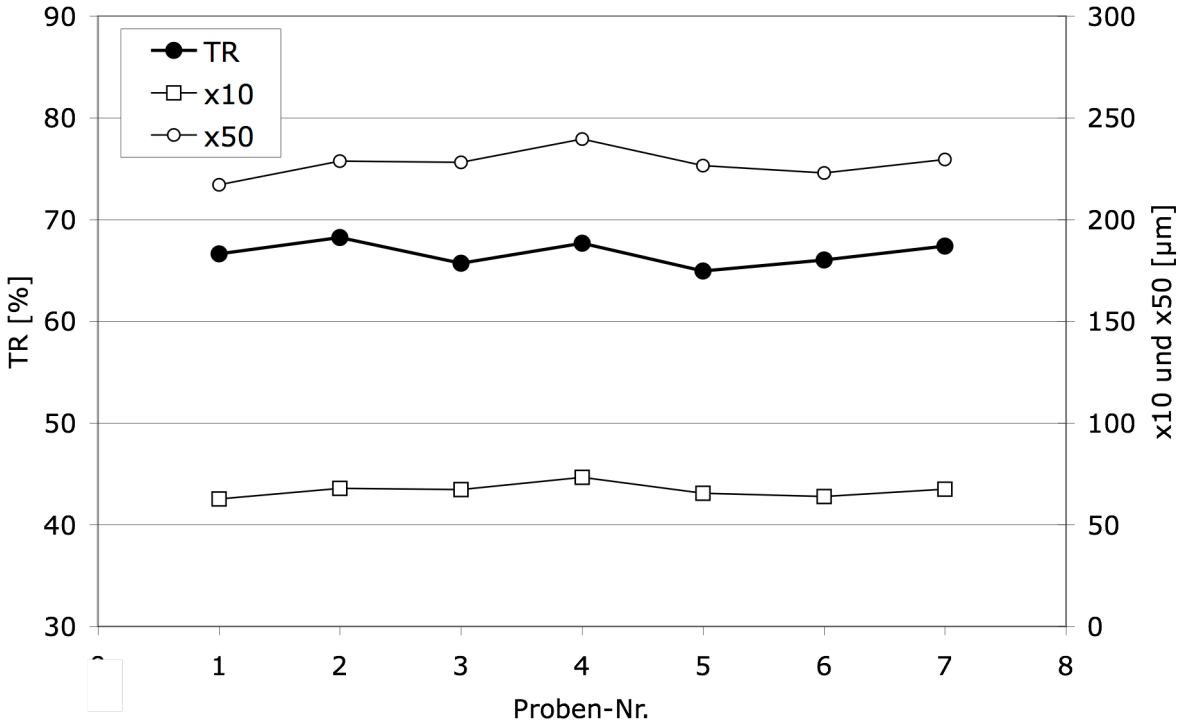


Abbildung 5-7: Gegenüberstellung der Sensorsignale mit den Entwässerungswerten

6 Ergebnisse Phase 2 (FNR FKZ 22018605)

6.1 Untersuchung der weiterentwickelten Stärkeprodukte

Für die zweite Phase des Vorhabens, wurden von der Fa. Emsland-Stärke GmbH insgesamt sechs weiterentwickelte Stärkeprodukte bereitgestellt (siehe **Tabelle 6-1**).

Probe	Merkmal	DS
KS 1 (F7311)	flüssig, konserviert mit Mergal V 698 K 1	ca. 1
KS 2 (F7750)	flüssig, konserviert mit Mergal V 698 K 1	ca. 0.7
KS 3 (F7782)	fest, Amylosegehalt ca. 50 %	ca. 0.7
KS 4 (F7754)	fest, vernetzt mit Epichlorhydron	ca. 0.7
KS 5 (F7758)	fest, vernetzt mit Epichlorhydron	ca. 0.7

Tabelle 6-1: Stärkeprodukte (Phase 2)

Mit diesen sechs Stärkeprodukten wurde ein Screening-Versuch (Filtration mit der FEA) mit den in der **Tabelle 6-2** angegebenen Versuchsparametern durchgeführt.

Flockungsmittel	Lösung [%]	Verbrauch [g/kg TR]
CF 703	0,1	1,5
F 7756	0,5	4,5
F 7782	0,5	4,5
F 7758	0,5	4,5
F 7750	0,5	4,5
F 7311	0,5	4,5

Tabelle 6-2: Versuchsparameter für den Screening-Versuch

Die Versuchsergebnisse sind in der **Tabelle 6-3** aufgelistet. Es zeigte sich, dass von den untersuchten Stärken die Produkte F7311 und F7750 die besten Filtrationsergebnisse lieferten. Zur besseren Einschätzung der Ergebnisse wurde auch ein Referenzversuch mit

dem synthetischen Polymer CF703 durchgeführt. Dieses Polymer wurde zu diesem Zeitpunkt in der dritten Flockungsstufe der METHA III eingesetzt.

Flockungsmittel	Filtration [s]								
Filtrat (mL)	**50**	**70**	**100**	**120**	**150**	**170**	**200**	**220**	**250**
CF 703 (Referenz)	**4**	**15**	**23**	**29**	**39**	**51**	**76**	**89**	**117**
F 7756	40	59	96	135	229	288	409	512	639
F 7782	30	49	76	104	167	212	309	391	485
F 7758	44	66	98	138	215	258	357	442	574
F 7750	20	29	42	61	91	116	153	175	230
F 7311	18	25	40	55	69	102	144	173	218

Tabelle 6-3: Filtrationsversuche – Stärkeprodukte

Da sich den Ergebnissen nach deutlich herausstellte, dass die Stärkeprodukte F7311 und F7750 für die Substitution der synthetischen Polymere am besten geeignet sind, wurden alle weiteren Untersuchungen (mit Ausnahme des Versuches zur Ermittlung der Scherstabilität in **Abschnitt 6.2.1**) zur Hafenschlickeindickung- und entwässerung ausschließlich mit diesen beiden Produkten durchgeführt. Parallel dazu haben Untersuchungen an dem Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg ergeben, dass im Gegensatz zur Substitution in der dritten Flockungsstufe (Entwässerung), dass Stärkeprodukt F7750 beim Einsatz in der ersten Flockungsstufe (Eindickung) gegenüber dem Stärkeprodukt F7311 zu leicht verbesserten Eindickergebnissen führt. Aus diesem Grund wird generell in den nachfolgenden Versuchsreihen, die Eindickung mit F7750 und die Entwässerung mit F7311 substituiert.

6.2 Versuchskonzept zur Hafenschlickbehandlung

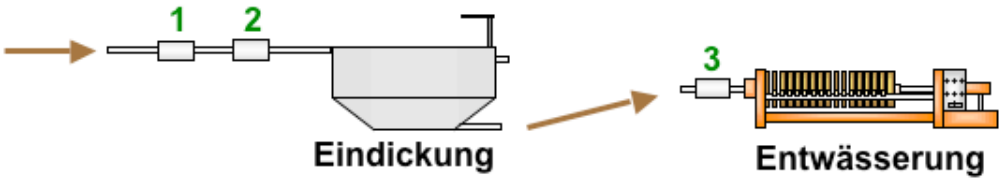
Das Konzept zur Verfahrensentwicklung ist in nachfolgender **Abbildung 6-1** schematisch dargestellt. Es besteht aus den Versuchsreihen I bis III.

In der Versuchsreihe I wurde original eingedickter Hafenschlick der METHA III aus Hamburg für die Versuche zur Flockung und Entwässerung verwendet, wobei Vergleichsversuche mit dem von der METHA verwendeten synthetischen Polymer und kationisierter Stärke in der dritten Flockungsstufe durchgeführt wurden.

In der Versuchsreihe II wurde anstelle des bereits eingedickten Schlicks der „dünne“ Roh-Schlick der METHA III verwendet, wobei mit diesem Schlick das Dualflockungsverfahren und damit die Eindickung der METHA mit deren Polymertypen und –mengen nachgebildet wurde. Der so erhaltene eingedickte Hafenschlick wurde anschließend wie in Versuchsreihe I für Vergleichsversuche zur Flockung und Entwässerung in der dritten Flockungsstufe genutzt.

In der Versuchsreihe III wurde im Unterschied zu Versuchsreihe II zusätzlich in der ersten Flockungsstufe kationisierte Stärke eingesetzt. In der dritten Stufe wurden dann wiederum zwei Fraktionen des zuvor eingedickten Schlicks mit kationisierter Stärke und synthetischen Polymer zu Vergleichszwecken separat geflockt und entwässert.

Abbildung 6-1: Versuchskonzept zur Hafenschlickbehandlung



Versuchs-reihe	Schlick-probe	Flockungsstufe und FHM Schwarz = METHA-Polymer Rot = Stärkeprodukt	Dosis FHM [kg/t TR]	Entwässerung / Verfahren
I	ein-gedickt	1 - ZETAG 7191 2 - Magnafloc 1011 3 - CF 703 / F7311	original original 1,0 / 3,0	Presse 7 bar ohne / mit Reaktor
II	roh	1 - ZETAG 7191 2 - Magnafloc 1011 3 - CF 703 / F7311	0,04 0,3 1,0 / 3,0	Presse 7 bar ohne / mit Reaktor
III	roh	1 - F7750 2 - Magnafloc 1011 3 - CF 703 / F7311	0,02 0,3 1,0 / 3,0	Presse 7 bar ohne / mit Reaktor

6.2.1 Entwässerbarkeit und Scherstabilität

Um die Deponiefähigkeit des mit Stärke behandelten Schlicks zu bestimmen, wurden die ausgepressten Schlickproben auf ihre Entwässerbarkeit und Scherstabilität hin überprüft. Die Ergebnisse sind in der **Tabelle 6-4** dargestellt. Sie bestätigen erneut, dass die Stärkeprodukte F7311 und F7750 für die Substitution synthetischer Polymere am besten geeignet sind. Zudem wird deutlich, dass bei einer 3-fach Dosierung der Stärkeprodukte F7311 und F7750 gegenüber dem Polymer CF703 vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich Entwässerbarkeit und Scherstabilität erreicht werden konnten.

Desweiteren zeigen die Ergebnisse, dass bei Einsatz eines Flockungsreaktors (siehe auch **Abschnitt 4.2.6**) in der dritten Stufe der Hafenschlickflockung im Vergleich zur Konditionierung mit einem Standardmischer, die Entwässerungsergebnisse um ca. 2-3% Punkte angehoben werden konnten. Um die Hochdruckzone der auf der METHA eingesetzten Siebbandpresse nachzustellen, wurde eine pneumatische Stempelpresse verwendet (siehe **Abschnitt 4.2.5**). Die Scherstabilität des ausgepressten Filterkuchens wurde mit Hilfe eines Proctors und einer Laborflügelsonde bestimmt. Die Untersuchungen zur Deponiefähigkeit der ausgepressten Hafenschlickproben wurden für die im Versuchskonzept (siehe **Abschnitt 6.2**) beschriebenen Versuchsreihen I bis III einschließlich der dort angegebenen Dosiermengen für die Flockungsstufen 1-3 komplett durchgeführt.

Versuchsreihe	Parameter	Verfahren	CF703	F7311	F7750	F7782	F7754	F7758
			1g/Kg	3g/Kg	3g/Kg	3g/Kg	3g/Kg	3g/Kg
I	TS [%]	Mischer	58,6	58,3	56,5	46,7	34,3	32,5
	TS [%]	Reaktor	62,2	61,9	59,7	49,8	36,5	34,8
	Cu [KN/m2]	Mischer	29,8	29,6	29,1	19,2	13,7	11,9
	Cu [KN/m2]	Reaktor	31,2	30,8	30,2	20,8	14,2	13,1
II	TS [%]	Mischer	57,2	56,9	56,1	45,1	33,3	31,3
	TS [%]	Reaktor	61,2	60,8	59,4	49,2	36,0	34,2
	Cu [KN/m2]	Mischer	29,3	29,0	28,6	18,8	13,4	11,3
	Cu [KN/m2]	Reaktor	30,9	30,5	30,0	20,2	14,0	12,7
III	TS [%]	Mischer	58,2	58,0	56,2	45,9	33,8	31,9
	TS [%]	Reaktor	61,6	61,3	59,3	48,9	36,1	34,0
	Cu [KN/m2]	Mischer	29,6	29,0	28,3	19,0	13,7	12,1
	Cu [KN/m2]	Reaktor	31,1	30,8	30,2	20,5	14,5	13,0

Tabelle 6-4: Pressenversuche – Stärkeprodukte

6.2.2 Reifezeit der Stärkeprodukte

Für den möglichen Einsatz der kationisierten Stärkeprodukte F7311 und F7750 als Flockungsmittel in der Praxis, wurden diese hinsichtlich ihrer Produktreifezeit untersucht. **Tabelle 6-5** zeigt die mit der Stempelpresse erzielten Entwässerungsergebnisse sowie die dazugehörigen Scherstabilitäten für verschiedene Reifezeiten von 5 bis 1500 Minuten. Die Hafenschlickeindickung- und Entwässerung wurde nach der im Versuchskonzept beschriebenen Versuchsreihe III (siehe **Abschnitt 6.2**) einschließlich der dort angegebenen Dosiermengen für die Flockungsstufen 1-3 durchgeführt. D.h., sowohl in der ersten als auch in der dritten Stufe wurde kationische Stärke eingesetzt. Die angegebenen Reifezeiten beziehen sich auf die beiden verwendeten Stärken gleichzeitig. Deutlich ist zu erkennen, dass die Stärkeprodukte bereits nach 5 Minuten ihre volle Wirksamkeit entfaltet haben. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass auch nach 1500 min noch gleiche Entwässerungsergebnisse wie zu Anfang erzielt wurden. Gleiches gilt für die gemessene Flügelscherfestigkeit des ausgepressten Filterkuchens. Daraus ergibt sich ein großer

zeitlicher Vorteil gegenüber den synthetischen Polymeren, welche eine Reifezeit zwischen 30 und 60 Minuten benötigen.

Versuchsreihe	Parameter	Verfahren	Reifezeit[min]					
			5	20	60	500	1000	1500
III	TS [%]	Mischer	58,0	58,0	58,1	58,0	58,2	58,2
	TS [%]	Reaktor	61,3	61,5	61,4	61,3	61,7	61,6
	Cu [KN/m2]	Mischer	29,2	29,2	29,2	29,2	29,4	29,5
	Cu [KN/m2]	Reaktor	30,8	30,7	30,8	30,9	31,2	31,0

Tabelle 6-5: Entwässerungsergebnisse in Abhängigkeit der Reifezeit

6.2.3 Lagerstabilität der Stärkeprodukte

Bei der Untersuchung der Lagerstabilität wurde analog zur Untersuchung der Reifezeit vorgegangen. D.h., beide kationischen Stärken wurden zeitgleich gelagert. Die Lagerzeit betrug 2 bis 14 Tage. Die Ergebnisse der Entwässerung mit der Stempelpresse (siehe **Abschnitt 4.2.5**) sind in der **Tabelle 6-6** aufgelistet. Es zeigte sich überraschend, dass die gereiften kationischen Stärkeprodukte F7311 sowie F7750 auch nach 14 Tagen genauso gute Entwässerungsergebnisse erzielten wie zu Beginn der Untersuchungen. Daraus ergibt sich ein weiterer Vorteil gegenüber den synthetischen Polymeren, die im gereiften Zustand bereits nach wenigen Stunden stark an Effektivität verlieren. Dadurch wäre in der Praxis die Flockungsmittelaufbereitung leichter koordinierbar und es könnte zusätzlich an Lagerkapazität und Stellfläche gespart werden.

Versuchsreihe	Parameter	Verfahren	Lagerzeit [Tage]						
			2	4	6	8	10	12	14
III	TS [%]	Mischer	58,3	58,4	58,3	58,2	58,5	58,1	58,1
	TS [%]	Reaktor	61,4	61,6	61,4	61,5	61,6	61,5	61,3
	Cu [KN/m2]	Mischer	29,2	29,2	29,3	29,4	29,3	29,3	29,4
	Cu [KN/m2]	Reaktor	30,6	30,9	30,6	30,8	31,0	30,8	31,1

Tabelle 6-6: Entwässerungsergebnisse in Abhängigkeit der Produktlagerzeit

6.3 Flockenanalyse mit dem Flockensensor

Es wurden auf der METHA III an verschiedenen Tagen Untersuchungen mit dem Flockensensor durchgeführt und zwar nach der dritten Flockungsstufe (siehe auch **Abschnitt 4.2.7**). Mit den parallel aufgenommenen Entwässerungsdaten wurde ein möglicher Zusammenhang zu den Sensordaten untersucht. **Abbildung 6-2** zeigt einen Zusammenhang zwischen Sensorparameter und den Entwässerungsergebnissen anhand des Parameters „Anteil kleiner Flocken.

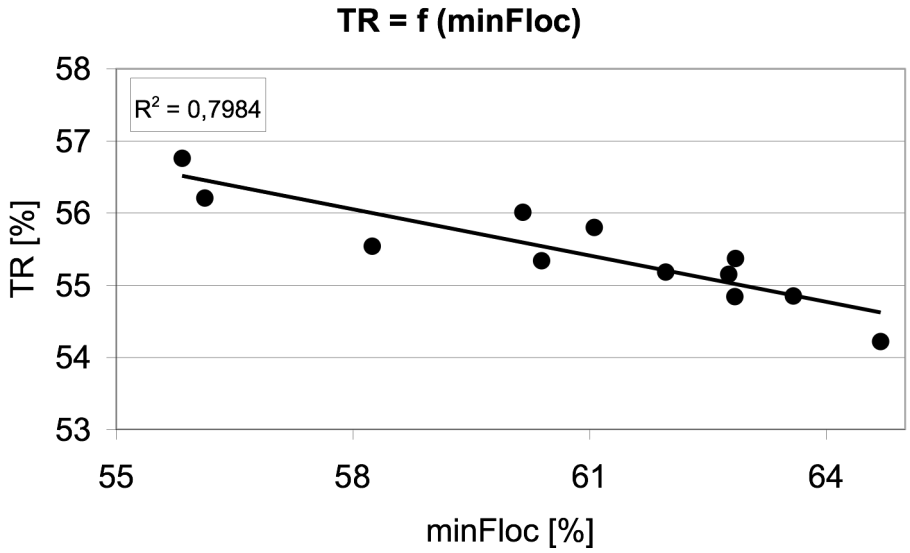


Abbildung 6-2: Anteil kleiner Flocken im Verhältnis zum Entwässerungsergebnis.

Es lässt sich aber auch ein Zusammenhang zwischen den Anteil großer Flocken und den Entwässerungsergebnissen darstellen, wie **Abbildung 6-3** beispielhaft zeigt.

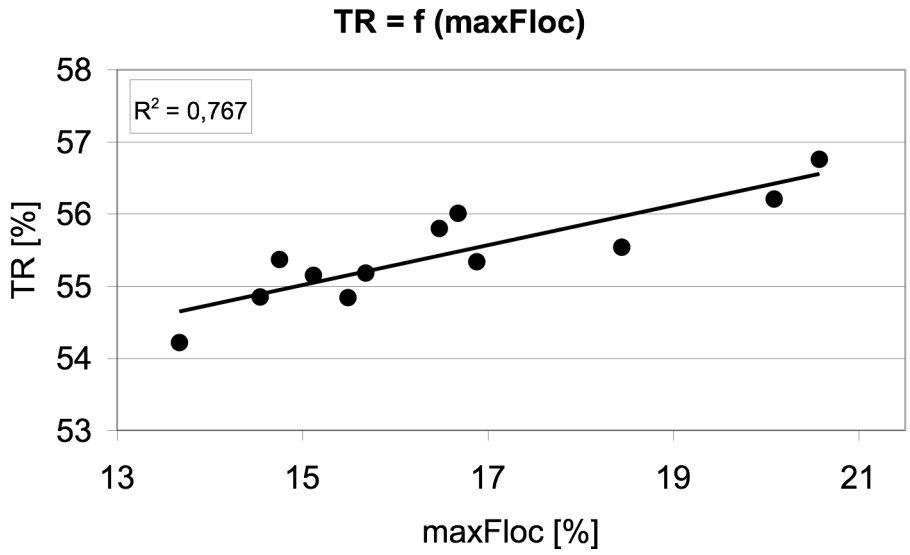


Abbildung 6-3: Anteil großer Flocken im Verhältnis zum Entwässerungsergebnis

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das Sensorsignal mit den Entwässerungsergebnissen der Siebbandfilterpresse der Linie 3 korreliert und dass Messgerät möglicherweise für eine Regelung des Prozesses eingesetzt werden kann.

6.4 Pilotversuch mit Containeranlage

In den Laborvorversuchen des CUTEC-Instituts und der Universität-Hamburg wurden bereits die effektivsten Stärkeprodukte für die Eindickung und Entwässerung von Hafenschlick selektiert. In den Versuchsreihen I bis III der Pilotanlage, wurden die ausgewählten Stärkeprodukte F7311 und F7750 mit den synthetischen Flockungsmitteln der METHA hinsichtlich Eindickungs- und Entwässerungsergebnisse im großtechnischen Maßstab verglichen. Die eingesetzten Flockungsmitteldosiermengen der Stufen 1-3 basieren ebenfalls auf den Erkenntnissen der Vorversuche und werden im Versuchskonzept (siehe **Abschnitt 6.2**) für die Versuchsreihen I bis III mit angegeben. Entwässert wurde mit einer Kammerfilterpresse. Der Aufbau der Containeranlage sowie die Versuchsdurchführung werden im **Abschnitt 4.2.9** näher erläutert.

Zur Beurteilung der bodenmechanischen Eigenschaften der entwässerten Hafenschlickproben, wurde auch eine Bestimmung der Scherstabilität sowie der Kuchenwichte des Filterkuchens vorgenommen. Die Analysen begleitend zum Pilotversuch wurden größtenteils im Labor der METHA durchgeführt. Durch den Umstand, dass für einen Versuch eine Analysenprobe von mehreren Kilogramm entwässertem Schlick erforderlich war, konnten pro Tag ca. 1-2 Versuche gefahren werden. Die nachfolgende Tabelle fasst die Ergebnisse als Mittelwerte aus allen durchgeführten Versuchen der jeweiligen Versuchsreihen I bis IIII zusammen (ca 2 bis 3 Einzelversuche pro Versuchsreihe). Zur Beurteilung der bodenmechanischen Eigenschaften der entwässerten Hafenschlickproben, wurden auch die Scherstabilitäten sowie die Kuchenwichten der ausgepressten Filterkuchen bestimmt.

Die **Tabelle 6-7** zeigt, dass die Ergebnisse der Laborvorversuche erfolgreich bestätigt werden konnten (siehe insbesondere **Abschnitt 6.2.1**). Die synthetischen Polymere der ersten und dritten Flockungsstufe konnten durch die Stärkeprodukte F7311 und F7750 vollständig substituiert werden. D.h., die geforderte Restfeuchtigkeit, Scherstabilität sowie Kuchenwichte des ausgepressten Hafenschlicks konnte mit den Stärkeprodukten vergleichbar zu den synthetischen Polymeren erreicht werden.

Der benötigte Stärkeverbrauch um das synthetische Polymer der dritten Flockungsstufe vollständig zu substituieren ist gegenüber der Anfangsphase des Projektes in etwa halbiert worden. Trotzdem ist immer noch die 3-fache Menge an Stärke dazu erforderlich, was letztendlich auch mit der voranschreitenden Flockungsmittel- und Anlagenoptimierung seitens der METHA III, während der gesamten Projektlaufzeit zusammenhängt.

Die **Tabelle 6-7** zeigt nicht direkt den Verbrauch der kationisierten Stärke in der ersten Flockungsstufe an. Dieser lag in der Versuchsreihe III bei 0,02 kg/t TR (siehe **Abschnitt 6.2**). Die METHA benötigte zeitgleich 0,04 kg/t TR von dem synthetischen Polymer ZETAG7197. Damit konnte der Flockungsmittelbedarf für die erste Flockungsstufe halbiert werden.

Aufgrund dieses geringeren Verbrauches und der zur Zeit noch niedrigeren Produktkosten, ist mit einer realistischen Substitution des synthetischen Polymers der ersten Flockungsstufe durch kationisierte Stärke zu rechnen.

Für die dritte Stufe sind die Substitutionskosten in etwa gleich hoch, weil die kationisierte Stärke im Vergleich zum synthetischen Polymer ungefähr nur ein Drittel kostet.

Versuchsreihe	Parameter	Verfahren	CF703	F7311
			1g/Kg	3g/Kg
I	TS [%]	Mischer	59,0	58,5
	TS [%]	Reaktor	61,4	60,9
	Cu [KN/m2]	Mischer	35,1	34,8
	Cu [KN/m2]	Reaktor	35,4	35,6
	ρK [kN/m³]	Mischer	14,2	14,1
	ρK [kN/m³]	Reaktor	14,3	14,1
II	TS [%]	Mischer	58,3	57,8
	TS [%]	Reaktor	61,7	61,4
	Cu [KN/m2]	Mischer	34,4	34,0
	Cu [KN/m2]	Reaktor	36,3	35,7
	ρK [kN/m³]	Mischer	14,3	14,2
	ρK [kN/m³]	Reaktor	14,0	14,2
III	TS [%]	Mischer	58,6	58,0
	TS [%]	Reaktor	60,3	61,0
	Cu [KN/m2]	Mischer	34,6	34,3
	Cu [KN/m2]	Reaktor	37,2	36,8
	ρK [kN/m³]	Mischer	14,3	14,3
	ρK [kN/m³]	Reaktor	14,4	14,1

Tabelle 6-7: Zusammenfassung der Ergebnisse des Pilotversuchs

7 Verwertung

Durch Kooperation mit den Projektpartnern Hamburg Port Authority, Universität Hamburg (TMC) und der Emslandstärke GmbH wurde die wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit von Stärkeprodukten auf dem Gebiet der Fest/Flüssig-Trennung weiter optimiert. Die gemeinsam erzielten Projektergebnisse des Forschungsvorhabens versprechen nachhaltige Vorteile in ökonomischer sowie auch in ökologischer Hinsicht.

Die wirtschaftlichen und technischen Erfolgsaussichten sowie die wissenschaftliche und wirtschaftliche Nutzbarkeit des Vorhabens werden daher als aussichtsreich eingeschätzt

8 Erkenntnisse von Dritten

Es wurden keine neuen Ergebnisse von Dritten während der Durchführung des Vorhabens bekannt, die eine Änderung des geplanten Vorhabens erfordert hätten.

9 Veröffentlichungen

Tagungsbeitrag international:

Sievers M., Niedermeiser M. (2008): Effective Dual Flocculation with cationic Starch as Substitute for polycationic Flocculant. European Confernce on Sludge Management “Dewatering, Drying and Thermal valorization”Liege, Belgium. 1./2. September 2008. Book of abstracts. P.49

Literaturverzeichnis

/BIO/ „Stärke"; www.biosicherheit.de/lexikon

/DET 04/ Detzner, H.-D. u. Knies, R.: „Behandlung und Verwertung von Baggergut aus dem Hamburger Hafen" Beiträge für WODCON XVII 2004

/HAM 05/ „Präsentation Uni Hamburg"; Treffen Juli 2005

/HER 82/ Herms U., Tent, L.: „Schwermetallgehalte in Hafenschlick sowie in landwirtschaftlich genutzten Hafenschlamm-Spülfeldern im Raum Hamburg" Geologisches Jahrbuch, Reihe F, Heft 12; Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und den geologischen Landesämtern in der Bundesrepublik Deutschland; Hannover 1982

/HBG1/ „Das Hamburger Baggergutkonzept", www.hamburg.de

/HBG2/ „Was sind Altspülfelder?
"www.hamburg.de/stadt//behoerden/ stadtentwicklung-uweltschutz...

/HBG3 00/ „Baggergutbilanz 2000"
www.hamburg.de/stadt/Aktuell/behoerden/wirtschaft-arbeit/wir-fuer-sie/hafen/wasser/wassertiefen

/HBG4/ „Die Elbe und ihre Sedimente", www.hamburg.de

/IAP/ „Anwendung kationischer Stärke als Flockungs- und Papierhilfsmittel" www.iap.fraunhofer.de

/KAI 93/ Kaiser, M.: „Erforschung des Zusammenhangs zwischen Reifezeit polymerer Flockungsmittel und Stabilität der Flocken bei Entwässerungsprozessen" Abschlussbericht Technische Forschung Kohle; Kommission der Europäischen Gemeinschaft; Bochum 1993

/KRE 01/ Krentz, O.: „Untersuchung des Flockungsverhaltens von Polyelektrolyten an technischen Trüben und Modellsuspensionen" Dissertation; Universität Hamburg (Fachbereich Chemie) 2001

/MÜL 79/ Müller, D.: „Untersuchungen zur selektiven Flockung an ausgewählten Mineralschlämmen" Dissertation; Technische Universität Clausthal (Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen) 1979

/OEL 01/ Oelmeyer,G.: „Flockungsuntersuchungen im Labor- und technischem Maßstab beim Einsatz von Polyelektrolyten an Hafenschlick-Suspensionen“ Dissertation; Universität Hamburg (Fachbereich Chemie) 2001

/OLB 93/ Olböter, L.: „Charakterisierung von Klärschlamm mittels neuer Entwässerungsparameter“ Dissertation; Technische Universität Clausthal; Clausthal 1993

/SIE 08/ Sievers M. Stoll S.M., Schroeder C.,Niedermeiser M., Onyeche T.I. (2008): Sludge Dewatering and Aggregate Formation Effects through Taylor Vortex Assisted Flocculation. Separation Science and Technology **43**, 1595-1609.

/VT1/ „Aufbereitungsverfahren für kontaminierte Böden und Baggerschlämme“ Verfahrenstechnik I; Technische Universität Hamburg- Harburg www.vt1.tuharburg.de/Vorlesung/Einfuehrung/AufbereitungsverfahrenFuerKontaminierteBoedenUndBaggerschlaemme.pdf

/VES 88/ Vesilind, P. A.: “Capillary suction time as a fundamental measure of sludge dewaterability” Research Journal WPCF, Volume 60; Number 2; 1988

/SCHR 01/ Schröder, C.: „Beitrag zur Optimierung der Klärschlammentwässerung mittels online-Flockenanalyse“ CUTEC- Schriftenreihe Nr. 54; Papierflieger; Clausthal-Zellerfeld 2001

10 Anhang

10.1 Poster Veröffentlichung

Effective Dual Flocculation with cationic Starch as Substitute for polycationic Flocculant

Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH, Leibnizstr. 21 + 23, D-38678 Clausthal-Zellerfeld
Phone. :+49 5323 933- 0 ; Fax: +49 5323 933-100 ; E-Mail: cutec@cutec.de ; www.cutec.de

Effective dual flocculation with cationic starch as substitute for polycationic flocculant

Prof. Dr.-Ing. M. Sievers, Dipl.-Ing. M. Niedermeiser
contact person: michael.niedermeiser@cutec.de; phone.: +49 5323 933-297

Introduction

Maintenance of safe water depths for shipping in Hamburg requires dredging between four and six million cubic metres of sediment from the river and port basins every year. A part of the sediment is contaminated and treated in the METHA (MEchanical Treatment and dewatering of HArbour sediments) facility and in dewatering fields in Moorburg.

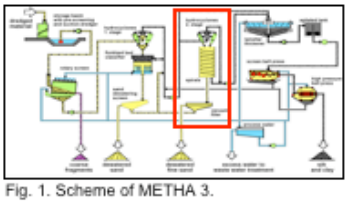


Fig. 1. Scheme of METHA 3.

The METHA of Hamburg harbour (see Fig.1) is the world's first large installation for treating dredged material and harbour sediments. The sand and the silt fraction are useful for construction and landfill purposes, respectively.

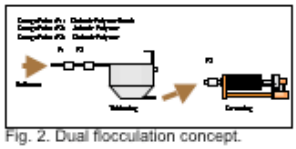


Fig. 2. Dual flocculation concept.

Currently the plant treats the sludge by a dual flocculation (see Fi. 2) dosing a cationic polymer in first mixing step (dosing point No 1) and an anionic polymer in the second step at dosing point No 2. This dual-flocculation has been found most effective in 1990s and much more effective than single flocculation due to the interaction of anionic and cationic charges of flocculants. The flocculated sludge is thickened by a clarifier and subsequently flocculated again by cationic polymer at dosing point No 3.

Objective

The objectives is to substitute the synthetic flocculants, which are produced on crude oil basis, by flocculants based on starch, which is produced from renewable materials. This more sustainable route must be economic before application. Therefore, a comparative study using different cationic starches produced by German company Emslandstaerke GmbH was done. First of all, the first step has been investigated for substituting ZETAG 7197 (PolyDADMAC) by treating 40L samples of harbour sludge. Different well-known parameters (filtration test, sedimentation test, press test, aggregate size analysis, mixing intensity, storage time) have been used for evaluation.

Results

The results show clearly, that the cationic starch F7750 (product of Emslandstaerke) reaches the same thickening efficiency (see volume mentioned in Fig. 3), but only half of dose of polymer was needed for starch. The subsequent treatment of this starch-based thickened sludge by third flocculation step and dewatering in filter press at 7 bar (see Tab. 1) - reached the same dewatering efficiency (61.2 to 61.6 % TS) as for existing process based on polymers.

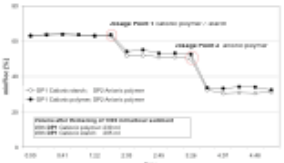


Fig.3 Online measured of thickening process

The monitoring of aggregate size has been identified as possible control parameter. The progress of aggregate size distribution after dual flocculation (for both starch and polymer) gives the explanation, why the starch based flocculant has been found more effective (see Fig 3 and 4): less small particles.

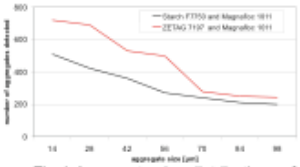


Fig.4 Aggregate size distributions of dual flocculation

Dosage [l/m³]	Flocculation product [Type]	Consumption [kg/t TS]	Filter press [bar]	TS [%]
F1	Cationic polyacrylamide	0,84		
F2	Anionic polyacrylamide	0,3	7	61,2
F3	Cationic polyacrylamide	3,8		
F1	Cationic starch	0,42		
F2	Anionic polyacrylamide	0,3	7	61,6
F3	Cationic polyacrylamide	3,8		

Tab.1. Dewatering results with filter press

Due to lower costs of starch based product compared to synthetic polymer, the substitution of ZETAG 7197 by starch F7750 is a realistic task. Recently, further studies by container-pilot-plant onsite at METHA have confirmed the presented lab-scale results.

The funding of investigations (research project FNR 22018605) by the "Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL)" is greatly acknowledged.