

**Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe
- Glas/Keramik - GmbH
Heinrich-Meister-Straße 2
56203 Höhr-Grenzhausen**

**Einsatz der Partikelladungsmessung bei der Steuerung
bestehender Flockungssysteme zur Senkung von Wasser- und
Chemikalienverbräuchen verschiedener Branchen der
Keramikherstellung**

Abschlussbericht

gefördert von

**Deutsche Bundesstiftung Umwelt
An der Bornau 2
49090 Osnabrück**

Aktenzeichen: 23162

**Verfasser: Rita Knodt
Tanja Hölzel
Martin Kröger**

Höhr-Grenzhausen, den 20. Juli 2009

Inhaltsverzeichnis	Seite
Verzeichnis von Bildern, Grafiken und Tabellen	3
Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen	4
Zusammenfassung	5
Einleitung	6
Projektverlauf	8
Ladungsmessung mit Strömungspotential-Messgeräten der BTG Müttek GmbH	8
Ergebnisse	10
- Interbau, Ransbach-Baumbach	10
- Vor-Ort-Messungen mit dem Online-Gerät PCT 20	17
- Keramag, Haldensleben	25
- Koramic, Bogen	33
- Rath, Mönchengladbach/Krummnußbaum	37
- Diskussion der Ergebnisse	45
- Verbreitung der Vorhabensergebnisse	47
Fazit	47
Literaturverzeichnis	48
Schlusswort	49
Anhang	50

Verzeichnis von Bildern, Grafiken und Tabellen (Seite, Tabellen- bzw. Bildnumerierung, Titel):

- S. 6, Tab. 1: geschätztes und angestrebtes Entlastungspotential aus dem Vorhaben für die keramikproduzierenden Projektpartner
- S. 6, Bild 1: Trübung und Ladung bei Flockungsmittelzugabe (schematisch)
- S. 8, Bild 2: Messprinzip des PCD 06 (Laborgerät) von Mütek
- S. 9, Bild 3: Fließdiagramm der Prozesswasserströme bei Interbau
- S. 10, Bild 4: pH-Abhängigkeit der Ladung von PAX und I-Standard
- S. 12, Bild 5: Einfluss von Leim auf Ladung und Flockungsqualität; visuelle Beurteilung nach Berechnung des Flockungsmittelbedarfs aufgrund von Ladungsmessungen in I-Standard. Werte für PAC: s. Anhang A1-Bild 2-A1. Natürlicher pH-Wert.
- S. 14, Bild 6: Ladung sowie pH-Wert im Prozesswasser vor und nach Flockung (Ladungsmessung in 20 ml Probe; PDM = Polydadmac)
- S. 15, Bild 7: Messwerte in Prozesswasserproben vor und nach Flockung im Rahmen eines Ereignisses mit schlechter Flockungsqualität
- S. 16, Bild 8: Online-Messgerät PCT 20 nach Installation bei Fa. Interbau
- S. 18, Bild 9: Ausschnitt aus dem Fließbild der Prozesswasserführung bei Interbau mit den im Vorhaben realisierten Probenahmestellen (violette Kreise) und einer weiteren möglichen Stelle zur Online-Messung (violetter Kreis mit gelber Füllung)
- S. 20, Bild 10: Beispiel für problemlosen Betrieb der Flockungsmitteldosierung während der Online-Ladungsmessung in Brauchwasser (I-n-Kr) bei manueller Flockungsmitteldosierung. Pumpenleistung Flockungsmittel: stetig; Wasserzuführung: chargenweise. Darstellung: Übersicht über 16 Tage. LNP = Ladungsneutralpunkt
- S. 21, Bild 11: Beispiel für problemlosen Betrieb der Flockungsmitteldosierung während der Online-Ladungsmessung bei manueller Flockungsmitteldosierung. Pumpenleistung Flockungsmittel: stetig; Wasserzuführung: chargenweise. Hohe negative Ladung wird durch manuell erhöhte Flockungsmitteldosierung ausgeglichen. Darstellung: 4 Tage.
- S. 22, Bild 12: Beispiel für problemlosen Betrieb der Flockungsmitteldosierung während der Online-Ladungsmessung bei automatisierter Flockungsmitteldosierung.
- S. 22, Bild 13: Online-Messwerte für Ladung, sowie CSB-Wert in Proben nach Flockung und Sedimentation bei schlechter Flockungsqualität
- S. 24, Bild 14: Fließdiagramm der Prozesswasserströme bei Keramag
- S. 28, Bild 15: pH-Abhängigkeit der Ladung von Flockungsmittel PAC und Fällmittel Sedifloc (betrieblich eingesetzte Konzentrationen)
- S. 29, Bild 16: pH-Abhängigkeit der Ladung in „K-Standard-PW“ (10 g feucht in 1 Liter Wasser; Verbrauch an Polyelektrolyt in 20 ml Probe)
-

- S. 31, Bild 17: unten: Änderung der Wassereigenschaften von K-St im Überstand nach 55 min Flockung mit PAC durch Leim (0,56 mg/l = etwa 0,056 M.-%). Oben: Eigenschaften der Ausgangsmaterialien. Polyelektrolytverbrauch pro 20 ml Probe (K-St Einzelprobe und Überstand nach Flockung) bzw. pro 10 ml Probe (PAC).
- S. 31, Bild 18: Änderung der Flockungsqualität von K-St durch Leim. Oben: ohne Fällungsmittel Sedifloc (kurz „Sed“), unten: mit Sedifloc (Zugabemenge PAC nach Berechnung aus Ladungsmenge; Zugabemenge Sedifloc gemäß visueller Beurteilung der Flockungsqualität (analog betrieblicher Vorgehensweise))
- S. 32, Bild 19: Fließdiagramm der Prozesswasserströme bei Bogen
- S. 34, Bild 20: pH-Abhängigkeit von Ladung und Leitfähigkeit des kationischen Flockungsmittels Zetag
- S. 34, Bild 21: pH-Abhängigkeit von Ladung und Leitfähigkeit des anionischen Flockungsmittels Magnafloc
- S. 35, Bild 22: Standard-Flockung, visuelle Begutachtung im Labormaßstab
- S. 37, Bild 23: Fließdiagramm der Prozesswasserströme bei Rath
- S. 38, Bild 24: Standard-Versätze V1 bis V3.
Ortswasser = firmeninterne Bezeichnung für Leitungswasser.
- S. 41, Bild 25: pH-Abhängigkeit verschiedener AlOOH-Binder für Versatz V3-D. Verbrauch Polyelektrolyt in 10 ml Probe. Konzentration Binder analog den betrieblichen Bedingungen
- S. 43, Bild 26: pH-Abhängigkeit verschiedener Kieselsol-Binder für Versatz V1-O. Verbrauch Polyelektrolyt in 10 ml Probe

Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen:

LNP: Ladungsneutralpunkt (gemessene neutrale Oberflächenladung)

IeP: isoelektrischer Punkt (pH-Wert, bei dem die Ladung eines Materials den Nullpunkt durchfährt (Vorzeichenwechsel))

Abkürzungen von Probenbezeichnungen:

I-St und I-Standard: Standard-Prozesswasser Fa. Interbau

K-St und K-Standard: Standard-Prozesswasser Fa. Keramag

B-St und B-Standard: Standard-Prozesswasser Fa. Bogen

V1-O, V2-O, V3-D: Standard-Versätze 1 bis 3 Fa. Rath

Zusammenfassung

In diesem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Vorhaben (Aktenzeichen: 23162) wurde die Ladungsmessung auf der Grundlage bestehender Messgeräte der BTG Mütek GmbH erstmals für keramspezifische Prozesswässer erprobt und die Eignung der Online-Ladungsmessung zur Steuerung der Flockungsmitteldosierung für keramische Wässer getestet. Als Partner der Keramikbranche waren die Rath GmbH (Mönchengladbach), Koramic Dachprodukte GmbH & Co. KG (Bogen), Keramag AG (Haldensleben) und Interbau/Blink Alois Korzilius GmbH & Co. KG (Ransbach-Baumbach) beteiligt, mit sehr unterschiedlichen Prozesswasserzusammensetzungen und Flockungssystemen.

Für jeden Projektpartner erfolgten grundlegende Labor-Ladungsmessungen an den Prozesswässern, reproduzierbaren Standard-Wässern und den jeweiligen Flockungs- und Fällmitteln. Basis für alle Folgeversuche war die Erfassung der pH-Abhängigkeit der Ladung. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen brachte bereits wichtige und bis dahin für die Projektpartner noch nicht bekannte Informationen über die verschiedenen Flockungssysteme. Anschließend erfolgten reproduzierbare Labor-Flockungsversuche am Standard-Wasser aufgrund der Ladungsmessungen. So wurde der Einfluss einzelner Wasserinhaltsstoffe und –zusammensetzungen auf Ladung und Flockungseigenschaften systematisch ermittelt. Für jeden der Keramikproduzenten wurden gezielt die Auswirkungen derjenigen Wassereigenschaften geprüft, die aufgrund bisheriger Erfahrungen zu schlechten Flockungseigenschaften geführt hatten. Die Ergebnisse werden zukünftig diesen Unternehmen bereits eine Verbesserung der Prozesssicherheit bei Wasserreinigung oder prozessintegrierter Flockung, sowie bei anschließender Wiederverwendung des geflockten Wassers gewährleisten. Versatzoptimierungen aufgrund von Ladungsmessungen bei der Herstellung von Aluminiumoxid-Dämmstoffen sind unmittelbar möglich. Der Effekt verbesserter Flockung auf die Produkteigenschaften sowie auf die möglichen Einsparpotentiale muss noch ermittelt werden. Für Prozesswässer mit größeren Anteilen an grobkörnigen Inhaltsstoffen (größer als 0,1 mm) ist ein Verschleiß der Teflon-Messzelle mit Kolben nur über effiziente Absiebung zu umgehen. Hierzu sind weitere Versuche erforderlich.

Mit Hilfe der Ladungsmessung kann bei Unter- und Überflockung, sowie bei schlechter Flockungsqualität die Korrektur der Dosiermenge unmittelbar und sehr genau erfolgen. Die Online-Messung und automatisierte Steuerung der Dosiermenge bei Interbau verlief völlig problemlos. Die Flockungsqualität insgesamt wurde sichtbar verbessert und die Prozesssicherheit bei keramischer Wiederverwendung des Wassers optimiert. Durch Flockungsmitteldosierung mit Hilfe der Ladungsmessung konnten in der Versuchsphase bereits etwa 30 % des Flockungsmittelverbrauchs eingespart werden; Optimierung der Steuerung ist eine weitere Absenkung auf insgesamt 50-70 % möglich. Die Einsparung von Personalaufwand zur Prozesssicherung der Wasserreinigungsanlagen sowie der Produktionsanlagen bei Kreislaufführung des Wassers ist außerdem relevant, jedoch derzeit noch nicht quantifizierbar. Keramikbetriebe, die noch nicht abwasserfrei sind, können durch Online-Ladungsmessung dazu in die Lage versetzt werden, die Abwassermenge drastisch zu verringern. Die Kosten für das Online-Gerät der BTG Mütek werden von der durch kleine und mittelständische Unternehmen geprägten Keramikbranche noch als zu hoch angesehen. Eine Etablierung des Verfahrens in keramischen Prozesswässern ist nach den bisherigen Ergebnissen praktikabel und aussichtsreich.

Einleitung

Anlass zum Projekt war die in allen Branchen der Keramikindustrie häufig beanstandete Unzulänglichkeit der Steuerung bestehender Flockungsanlagen zur Reinigung von Prozesswässern mit Trübungs- oder Dichtemessgeräten. Diese sind zwar geeignet, die gesetzlich geforderte Feststoffmenge im gereinigten Wasser zu gewährleisten, um ein den Vorgaben der Abwasserverordnung entsprechendes Einleiten des Restwassers zu ermöglichen, stellen jedoch häufig nicht das Flockungsmittelloptimum dar; es kommt häufig zu Überflockungsereignissen, die mit der Trübungsmessung nicht eindeutig identifiziert werden können (vgl. Bild 1). Damit wird die Qualität von eingeleitetem Wasser unnötig beeinträchtigt, obwohl die rechtlich vorgegebenen Grenzwerte eingehalten werden. Außerdem sind überflüssige Mengen an Flockungsmittel im Prozesswasser außerordentlich unerwünscht bei Wiederverwendung des gereinigten Wassers in der Keramik, da sie die Prozesssicherheit stark beeinträchtigen können.

Als Keramikproduzenten waren ein Fliesen- und Plattenproduzent (Korzilius Interbau, Ransbach-Baumbach), ein Hersteller von Sanitärkeramik (Keramag, Werk Haldensleben), ein Dachziegelhersteller (Koramik, Bogen) und ein Produzent keramischer Wärmeisolierungsformteile (Rath, Mönchengladbach) am Vorhaben beteiligt, die jeweils sehr unterschiedliche Flockungssysteme mit unterschiedlichen Zielsetzungen betreiben, jedoch alle sehr an einer geeigneten Steuerungsmethode zur Verbesserung der Prozesssicherheit, damit verbesserter Wiederverwendung des gereinigten Wassers und daraus folgender Verringerung der eingeleiteten Wassermenge und der Verschmutzung dieses Wassers interessiert sind.

Trotz des großen Interesses der Produzenten kann deshalb die Wiederverwendung des Wassers im Prozess häufig nicht über die rechtlich vorgegebenen Raten hinaus erfolgen. In verschiedenen Verbundprojekten des FGK waren diese Zusammenhänge festgestellt und die Messung der Oberflächenladung der Partikel im Prozesswasser als grundsätzlich sehr gut geeignete Alternative zur Trübungsmessung nachgewiesen worden.

Im Falle von Tonmineralen hat die Oberflächenladung bei realistischen pH-Werten in der Summe immer ein negatives Vorzeichen. Die Partikel bilden aufgrund der Abstoßung gleichsinniger Ladungen eine stabile Suspension. Bei Zugabe eines Flockungsmittels wird diese Abstoßung durch Anlagerung kationisch wirksamer Flockungsmittel an die Feststoffoberfläche kontinuierlich verringert. Beim sogenannten Ladungsneutralpunkt (nachfolgend kurz: „LNP“) ist die Abstoßung gleich Null und es erfolgt die maximale Agglomeration der Partikel. Die optimale Flockungsmitteldosierung liegt meist etwas unterhalb des LNP, da dann die Trübung bereits so gering wie nötig ist und der Flockungsmittelverbrauch geringer ist als bei Dosierung bis zum LNP. Bei Flockungsmittelzugabe über das Optimum hinaus wird die Oberfläche der Partikel positiv geladen, wodurch die Partikel einander wieder abstoßen (Überflockung). Optimale Flockung und Überflockung sind mit der Ladungsmessung im Vergleich zur Trübungsmessung daher sehr eindeutig zu identifizieren, da die optimale Flockung kurz unterhalb des LNP klar erkennbar ist. Ein Überschreiten des LNP (Überflockung) kann durch den Wechsel der Ladungs-Vorzeichen eindeutig registriert werden. Zudem ist die Ladungskurve hier besonders steil, wodurch die Dosierung gerade im interessierenden Bereich in kleinen Schritten erfolgen kann. Online-Messgeräte wurden bereits erfolgreich für die Herstellung von Papier entwickelt. Ihr Einsatz bei Flockung keramischer Produktionsabwässer erfordert eine Anpassung der Gerätetechnik an die spezifische Zusammensetzung dieser Wässer.

Der Verlauf des Zetapotentials im Vergleich zur Trübung bei Flockungsmittelzugabe zu einem tonmineralhaltigen Prozesswasser ist in Bild 1 schematisch dargestellt.

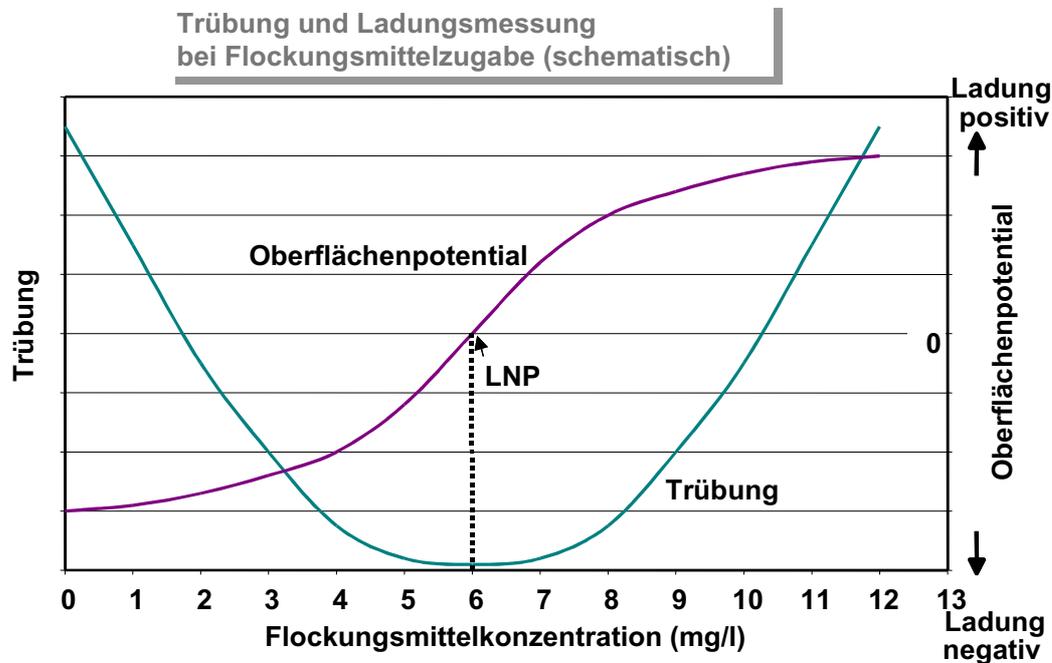


Bild 1: Trübung und Ladung bei Flockungsmittelzugabe (schematisch)

Die beteiligten Keramikproduzenten hatten im Vorfeld des Vorhabens ihre jeweilige angestrebte Einsparung an Flockungsmittel und Frischwasser entsprechend Tab. 1 quantifiziert.

Unternehmen	Flockungsmittelverbrauch		angestrebte Ersparnis %	Frischwasserverbrauch		angestrebte Ersparnis %
	derzeit kg/Jahr	angestrebte kg/Jahr		derzeit m ³ /Jahr	angestrebte m ³ /Jahr	
Interbau	9000	7000	20	4200	2950	30
Keramag	20200	16000	ca. 20	25000	20000	20
Bogen	14000	11200	20	70000	63000	30
Rath	6000	5100	15	2500	1750	30

Tab. 1: geschätztes und angestrebtes Entlastungspotential aus dem Vorhaben für die keramikproduzierenden Projektpartner

Im Vorhaben sollten nach einer umfassenden Bestandsaufnahme bei den Keramikproduzenten und erforderlicher chemisch/physikalischer Analytik im Prozesswasser zunächst erste Ladungsmessungen im Prozesswasser erfolgen. Mit Hilfe dieser Daten sollten im nächsten Schritt erforderlichenfalls Optimierungsversuche der einzelnen Flockungssysteme mit Hilfe der Ladungsmessung erprobt werden. Als wichtiger Bestandteil des Vorhabens sollten die Möglichkeiten, den Verschleiß der Teflonmesszelle und des Teflonkolbens zu minimieren, überprüft werden. Für Keramag sollte zudem anhand von Labor- und Betriebs-Recyclingversuchen die maximal tolerierbare Chloridkonzentration im Anmachwasser ermittelt werden. Die Erprobung des Online-Messgerätes unter betrieblichen Bedingungen auf Basis der durch Laborversuche ermittelten Kenntnisse sollte die Umsetzbarkeit der Steuerung der Flockungsmitteldosierung mittels Online-Ladungsmessung belegen. Die Dokumentation und Veröffentlichung der Ergebnisse bildet den Abschluss des Vorhabens.

Projektverlauf

Für jedes der beteiligten Unternehmen wurden im Projektverlauf diverse Flockungsversuche durchgeführt. Hierfür wurden nach einer umfangreichen Bestandsaufnahme in jedem Betrieb bestimmte praxisnahe „Standard-Prozesswässer“ hergestellt, anhand derer zunächst der Ladungsverlauf während der Flockung und die visuell erkennbare Flockungsqualität sowie einige weitere Parameter (pH-Wert, Leitfähigkeit, Trübung im Überstand nach Flockung) erfasst wurden. Im Anschluss wurden diverse Einflussgrößen variiert und der Effekt auf die Eigenschaften der Flockung ermittelt. Diese Versuche wurden größtenteils im FGK durchgeführt; einige der Ladungsmessungen, vor allem die Messungen an den Aluminiumoxid-Versätzen für Rath mit dem PZT 06, erfolgten durch Müttek.

Nachdem ausreichende Informationen zur Verfügung standen, wurde das Online-Gerät PCT 20 bei Interbau installiert und über mehrere Monate betrieben.

Ladungsmessung mit Strömungspotential-Messgeräten der BTG Müttek GmbH, Herrsching (nachfolgend kurz „Müttek“)

Die Ladungsmessungen im Labor-Maßstab für die keramischen Prozesswässer der Herstellung von Sanitärkeramik (Keramag, Keramische Werke Haldensleben AG, nachfolgend kurz „**Keramag**“), Fliesen und Platten (Interbau/Blink Alois Korzilius GmbH & Co. KG, Ransbach-Baumbach, nachfolgend kurz „**Interbau**“) und Dachziegel (Koramic Dachprodukte GmbH & Co. KG, Bogen, nachfolgend kurz „**Bogen**“) erfolgten mit dem Müttek-Labor-Messgerät **PCD 06** des FGK.

Zur Ladungsmessung mit dem PCD wird grundsätzlich mit *pH-unabhängigen Polyelektrolyten* titriert, deren Ladungsdichte genau bekannt ist. Der Vorteil dieses Verfahrens beruht darauf, dass die verwendeten Elektrolyte nachgewiesenermaßen pH-unabhängig sind, sodass tatsächliche Ladungsdichten ermittelt werden.

Für die Messung negativ geladener Proben – wie dies bei tonmineralhaltigen Feststoffen in der Regel der Fall ist – wird als Titriermittel Polydadmac (nachfolgend kurz „**PDM**“) verwendet, ein organischer kationischer Polyelektrolyt, bestehend aus Polydimethyl-diallyl-ammonium-chlorid.

Für kationische Proben wird ein Natrium-polyethylen-sulfonat (nachfolgend kurz „**PES-Na**“), ein anorganischer Polyelektrolyt eingesetzt.

Das Messprinzip des Laborgerätes PCD 06, das analog im **Online-Gerät PCT 20** der Fa. Müttek zum Einsatz kommt, ist in Bild 2 dargestellt:

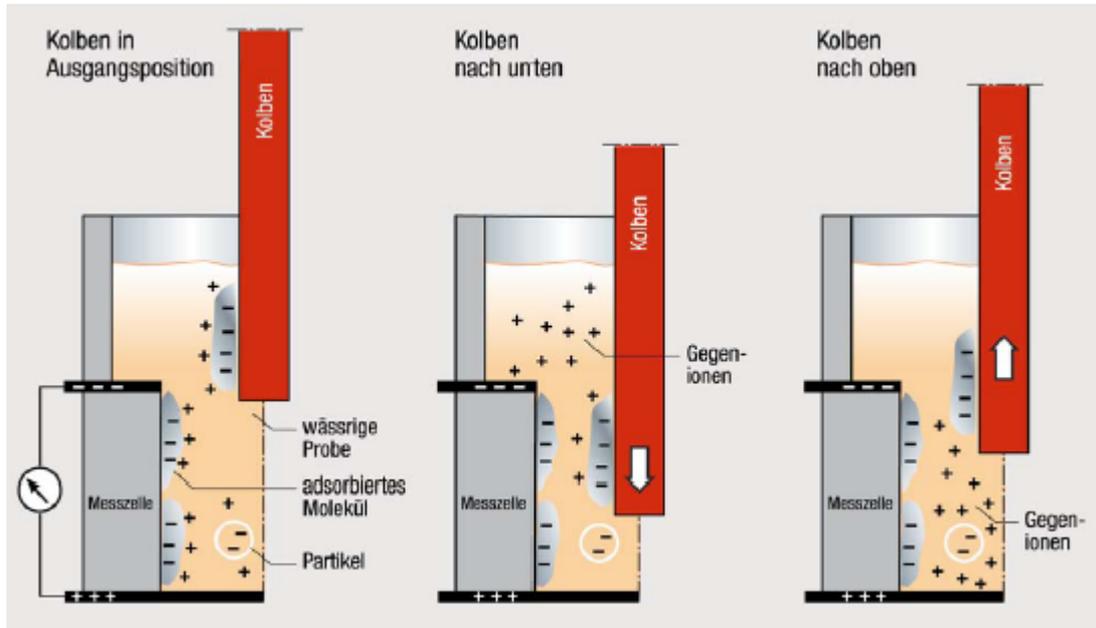


Bild 2: Messprinzip des PCD 06 (Laborgerät) von Müttek

Zentrales Element ist eine Teflon-Messzelle mit einem Verdrängerkolben. Wird eine wässrige Probe in die Messzelle eingefüllt, absorbieren unter dem Einfluss von van-der-Waals-Kräften kolloidal gelöste Moleküle an der Teflon-Oberfläche des Kolbens und an der Wand der Messzelle. Die Gegenionen bleiben vergleichsweise frei beweglich. Zwischen Messzellenwand und Kolben befindet sich ein definierte enger Spalt. Der motorgetriebene Teflon-Kolben bewegt sich in der Messzelle auf und ab. Die erzeugte intensive Flüssigkeitsströmung reißt die freien Gegenionen mit und trennt sie von den adsorbierten Substanzen der Probe. An den eingebauten Elektroden induzieren diese Ionen einen Strom, der elektronisch gleichgerichtet und verstärkt wird. Das Strömungspotenzial erscheint mit dem entsprechenden mV-Signal auf dem Display.

Im Vorhaben wurde zunächst jeweils sowohl das Flockungsmittel, als auch das Standard-Wasser sowie das Prozesswasser bei verschiedenen pH-Werten gemessen und aus der jeweils ermittelten Ladungsdichte der Flockungsmittelbedarf des Standard-Wassers rechnerisch ermittelt.

Da viele der Labormessungen Vergleichszwecken in Standard-Materialien dienen, genügte es teilweise, den Verbrauch an Titriermittel in der verwendeten Probenmenge (entweder 10 ml oder 20 ml) anzugeben, ohne die genaue Ladungsdichte zu ermitteln.

Die **Prozesswässer** der Rath GmbH, Mönchengladbach (nachfolgend kurz „**Rath**“) zur Herstellung von Aluminiumoxid-Dämmstoffen wurden mit dem Labor-Messgeräte **SZP 06** bei Müttek gemessen. Das Prinzip der Messung ist vergleichbar mit dem PCD/PCT-Gerät (Prinzipskizze und technische Daten: vgl. Bild 1-A4 und 2-A4 im Anhang).

Ergebnisse

Interbau, Ransbach-Baumbach

Bei Interbau werden keramische Steinzeugfliesen und –platten produziert. Die Trübungsmessung hat sich hier wie beschrieben als ein zu ungenaues Verfahren erwiesen, um Überflockung zu vermeiden. Probleme bei Wiederverwendung des gereinigten Wassers und des ausgeflockten Schlammes aus der Kronenberger-Flockungsanlage in der Keramik werden vorwiegend auf Überflockung und damit zu große Flockungsmittelreste im Recyclingmaterial zurückgeführt. Mit Hilfe der Ladungsmessung soll Überflockung vermieden werden. Ein weiteres Interesse des Unternehmens besteht in der Einsparung von Flockungsmitteln, die beim Einleiten die Umwelt belasten und zudem kostenaufwendig sind. Seit etwa einem halben Jahr wird anstelle von Frischwasser Regenwasser eingesetzt; seitdem ist außerdem eine erhöhte Belastung des Prozesswassers durch Mikroorganismen zu verzeichnen. Das deshalb eingesetzte Konservierungsmittel bewirkt nach Aussage von Interbau ebenfalls einen erhöhten Flockungsmittelbedarf. Die Optimierung der Flockungssteuerung ist deshalb dringend erforderlich, um die Prozesssicherheit beim Recycling zu gewährleisten, damit der Betrieb langfristig garantiert abwasserfrei betrieben werden kann.

Im Rahmen der **Bestandsaufnahme** wurden zunächst die Wasserströme erfasst, einschließlich aller relevanten Daten wie Mengen, Inhaltsstoffe, vorhandene Analysedaten und Kosten. Bild 2 zeigt die Wasserführung im Überblick:

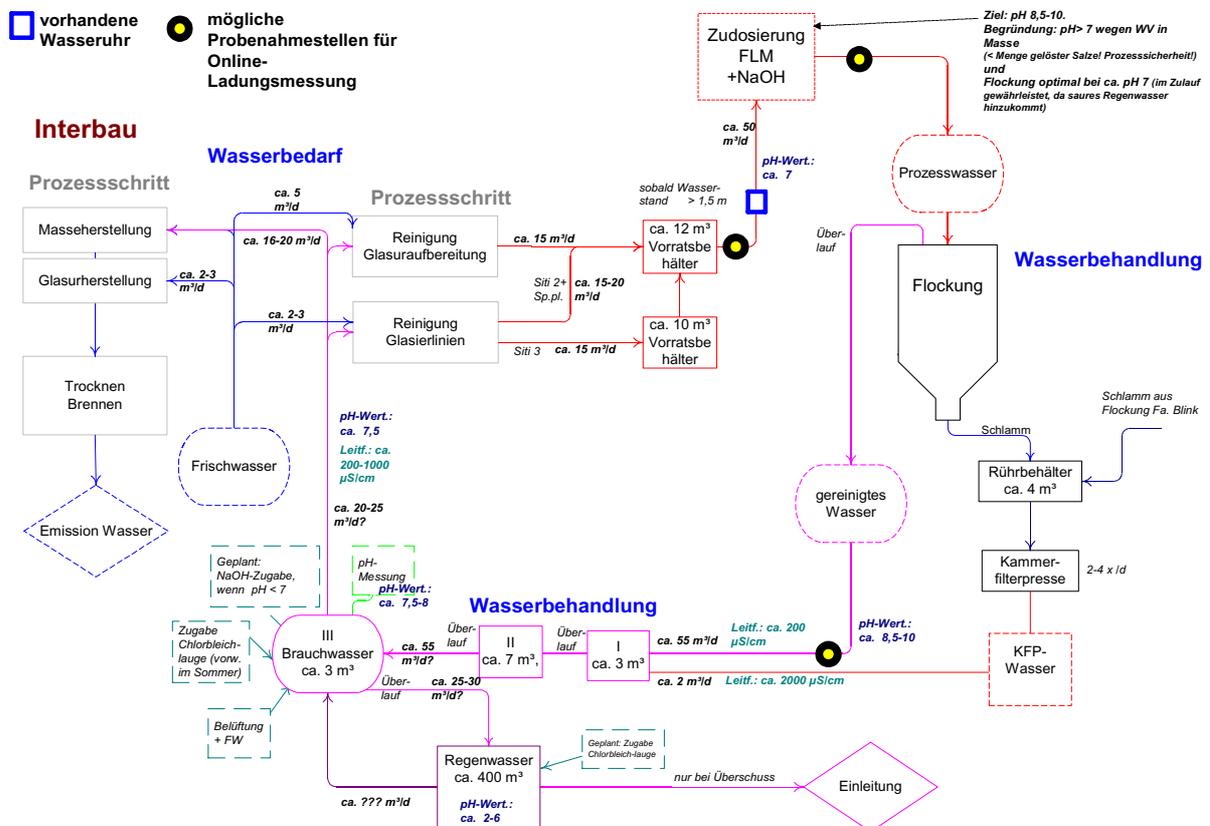


Bild 3: Fließdiagramm der Prozesswasserströme bei Interbau

Messungen in I-Standard und in Prozesswasser:

pH-Abhängigkeit der Ladung von Prozesswasser und Flockungsmittel

Die **ersten Messungen** erfolgten an einem von Interbau zusammengestellten Standard-Material (nachfolgend kurz „**I-Standard**“ oder „**I-St**“ genannt), das aus den Feststoffen, die im Prozesswasser am häufigsten vorkommen können, besteht (vorwiegend Tone und Rohglasuren). Dieses wurde in einer Menge von jeweils 3 M.-% entsprechend den üblichen Feststoffkonzentrationen im Wasser (1-3 M.-%) eingesetzt. Für den Einsatz der Ladungsmessung in der Produktion ist es wichtig, die *pH-Abhängigkeit der Ladung der untersuchten Proben* zu kennen, sowie deren Verhalten bei praxisnahen Konzentrationen. Es wurden zunächst die **pH-Abhängigkeiten der Ladung in I-Standard sowie im verwendeten Flockungsmittel, einem Polyaluminiumchlorid (nachfolgend kurz „PAC“ oder auch „PAX“ entsprechend der Firmenbezeichnung)** ermittelt. Die Ergebnisse sind Bild 4 zu entnehmen.

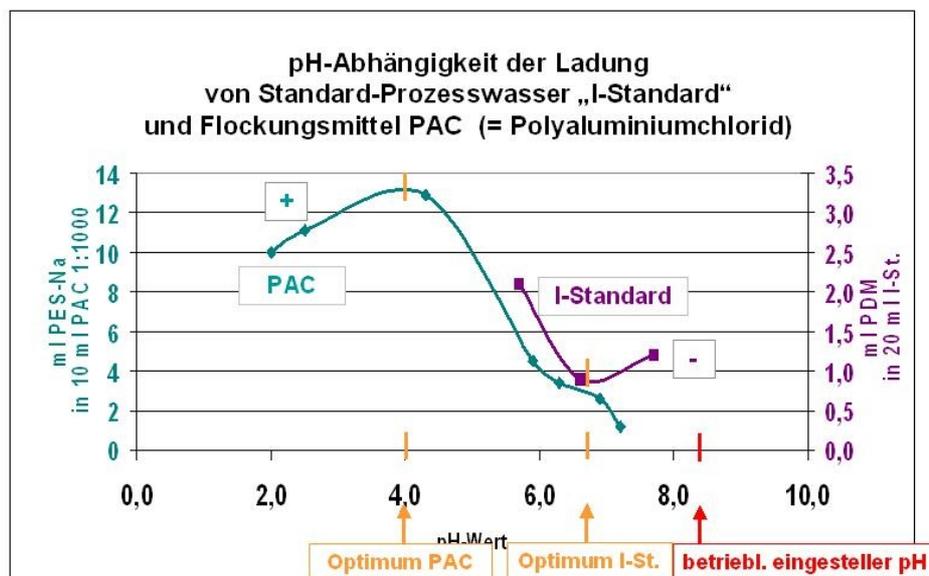


Bild 4: pH-Abhängigkeit der Ladung von PAX und I-Standard

Die maximale Ladungsmenge für das Flockungsmittel liegt demnach bei einem pH-Wert von etwa 4; dies entspricht dem pH-Wert des angelieferten Mittels. Für I-Standard liegt die minimale und damit optimale Ladungsmenge beim pH-Wert von 6,6-6,8. Damit liegt der optimale pH-Wert des Flockungsmittels unterhalb des betrieblichen pH-Wertes, der je nach Regenwassermenge im Wasser und im Kreislauf befindlicher Natronlauge zwischen pH 7 und 9 variieren kann. Die Zugabe der Na-tronlauge erfolgt unmittelbar (etwa 5 Meter) nach der Flockungsmitteldosierung in die Rohrleitung, die zur Sedimentationsanlage führt. Die Einstellung des pH-Wertes auf Werte oberhalb 8 kann eine Zerstörung der Polyaluminiumchloride zur Folge haben.

Die optischen/visuellen Flockungsversuche zur Beurteilung des Einflusses verschiedener Variationen der Flockungsbedingungen erfolgten nach dem im Anhang A 1, Bild 1-A1 dargestellten Schema.

Die berechnete optimale Flockungsmittelmenge beim natürlichem pH-Wert von etwa 7 ergab im I-Standard eine optimale Flockung (visuelle Begutachtung des Flockungsergebnisses), s. Bild 2-A1 im Anhang. Das Ergebnis wurde durch Trübungsmessungen im Überstand nach einer Stunde Sedimentation bestätigt.

Informationen zur **chemischen Zusammensetzung** von realem Prozesswasser vor und nach Flockung sind für typische Prozesswasserproben dem Anhang A1, Bild 3-A1 zu entnehmen.

Einfluss bestimmter Inhaltsstoffe auf die Prozesswassereigenschaften

Von Interbau wurde von einigen möglichen Inhaltsstoffen im Prozesswasser ein negativer Einfluss auf die Flockungsqualität vermutet. Im weiteren Projektverlauf wurde deshalb das Standard-Prozesswasser mit diesen verschiedenen Komponenten in betriebsnaher Konzentration versetzt und deren Einfluss auf Ladung und Flockungsverhalten untersucht. Vor und nach Flockung wurden zunächst Ladung, pH-Wert und Leitfähigkeit gemessen. Die Ergebnisse sind dem Anhang A1, Bild 4-A1 zu entnehmen. Die untersuchten Proben *Regenwasser* sowie *Kammerfilterpressenwasser* (kurz „KFP“) beeinflussen die Ladungsmenge demnach nicht. Gelöste Salze, die üblicherweise eine erhöhte Leitfähigkeit zur Folge haben, bewirken bekanntermaßen lediglich ein Zusammendrücken der dielektrischen Doppelschicht, ändern jedoch die Ladungsmenge nicht. Die *Chlorbleichlauge* (kurz „CBL“) wurde in einem Verhältnis 1:10 verdünnt und bewirkte etwa eine Verdreifachung der Ladungsmenge in I-Standard. Die Konzentration ist jedoch wahrscheinlich in der betrieblichen Praxis deutlich geringer, sodass auch hierbei nicht mit einem drastisch gesteigerten Flockungsmittelverbrauch gerechnet werden muss. Die Erhöhung der Ladung durch CBL ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass CBL als starkes Oxidationsmittel die organischen Wasserinhaltsstoffe in Bruchstücke zerlegen kann, was eine Erhöhung der Oberfläche und damit der Ladungsmenge zur Folge hat.

Einen deutlichen Einfluss auf die erforderliche Flockungsmittelmenge hat *Glasureim*, eine *Carboxymethylcellulose* (kurz „CMC“), der in einer realistischen Konzentration eingesetzt wurde: hier ist der Flockungsmittelverbrauch etwa um das 5-fache erhöht.

Einfluss von pH-Wert und Leim im Wasser auf Ladung und Flockungsqualität:

Kurz nach der Flockungsmittelzugabe in die Rohrleitung zur Kronenberger-Anlage bei Firma Interbau erfolgt eine Zudosierung von NaOH, um gelöstes Zink aus Glasuren als Hydrozinkat auszufällen und mit der Sedimentationsanlage aus dem Wasser zu entfernen. Hintergrund der Maßnahme ist es, im Falle des Einleitens von Abwasser in die Kanalisation den Zink-Grenzwert der Abwasserverordnung einzuhalten. Kurz vor Vorhabensbeginn wurde die Verwendung von Regenwasser anstelle von Frischwasser bei Interbau eingeführt. Die hierfür gebaute Regenwasserzisterne wird seitdem zusätzlich als Brauchwasserspeicher genutzt, indem überschüssiges Wasser aus der Flockungsanlage dort mit eingeleitet wird. Seit dieser Umstellung kann der Betrieb komplett abwasserfrei arbeiten. Die NaOH-Dosierung wird jedoch beibehalten, um Schwankungen im pH-Wert aufgrund der Regenwassernutzung auszugleichen.

Trotz der mittels Ladungsmessung festgestellten optimalen pH-Werte von 6,8 bis 7 für I-Standard bzw. 4,3 für das Flockungsmittel verläuft die Flockung im Prozesswasser nach früheren eigenen Laborversuchen nach Aussage von Interbau optimal bei einem pH-Wert

von 8-9, vor allem wenn Glasurleim im Wasser vorhanden ist. Diese Beobachtung ist möglicherweise damit zu begründen, dass bei pH-Werten größer 8 die Polyaluminiumchloride nicht stabil sind, sondern hydrolysieren. Das sich hierbei bildende $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist nur leicht kationisch, kann aber aufgrund seiner sehr großen Oberfläche adsorptiv eine Flockung bewirken. Diese Beobachtung wurde auch seitens Keramag im Verlauf des Vorhabens bestätigt.

In Laborversuchen wurde die Ladungsmenge in I-Standard und im Prozesswasser nach gezielter Hydrolyse von PAX durch Erhöhung des pH-Wertes auf 9 bzw. 10 ermittelt und die Flockungsqualität im Vergleich zur Flockung bei „natürlichen“ pH-Werten beurteilt. Zum Vergleich wurden diese Versuche außerdem mit einem Zusatz von Leim durchgeführt. Die nachfolgend aufgeführten Versuchsergebnisse resultieren aus der Vorgehensweise gemäß Bild 1-A1, wobei die Natronlauge im Laborversuch bereits dem Standard-Prozesswasser vor Zugabe des Flockungsmittels zugesetzt wurde. Dies entspricht nicht den betrieblichen Verhältnissen und wurde so durchgeführt, um den Einfluss der NaOH bzw. des erhöhten pH-Wertes auf die Ladung im Wasser vor der Flockung messen zu können, und um reproduzierbare Rahmenbedingungen zu schaffen, die bei der betrieblichen Vorgehensweise, die ebenfalls in Bild 1-A1 dargestellt ist, nicht möglich ist.

I-St vor Flockung				I-St Überstand 1 h nach Flockung				
Ladung	pH-Wert	Leitfähigkeit	Zusammensetzung	Ladung	Trübung	pH-Wert	Leitfähigkeit	Zusammensetzung
ml PDM in 20 ml Probe		$\mu\text{S/cm}$		ml PDM in 10 ml Überstand	TE/ml		$\mu\text{S/cm}$	
1,11	7,7	154	ohne Leim	0,15	0,086	7,4	175	ohne Leim
5,95	7,8	140	mit Leim	0,19	0,083	7,0	217	mit Leim



Bild 5: Einfluss von Leim auf Ladung und Flockungsqualität; visuelle Beurteilung nach Berechnung des Flockungsmittelbedarfs aufgrund von Ladungsmessungen in I-Standard. Werte für PAC: s. Anhang A1-Bild 2-A1. Natürlicher pH-Wert.

Ohne Änderung des pH-Wertes ist, wie Bild 5 zu entnehmen ist, der Flockungsmittelbedarf auch in diesem Versuch bei Anwesenheit von Leim um etwa den Faktor 5 erhöht; vgl. Tab. „I-St vor Flockung“ in Bild 5. Die Flockungsqualität ist jedoch ähnlich gut wie im Standard-Prozesswasser ohne Zusatz von Leim, vgl. Fotos und Tab. „I-St Überstand nach Flockung“ in Bild 5.

Die Flockung ohne Leim, jedoch bei erhöhtem pH-Wert verläuft wie die Flockung bei natürlichem pH-Wert, mit etwas höherer Ausgangsladung, jedoch ebenfalls gutem Flockungsergebnis. **In der Probe mit Leim und nach NaOH-Zugabe sind die Ladungswerte im Prozesswasser vor Flockung etwa um den Faktor 7 höher als ohne Zusätze; die Flockungsqualität ist ebenfalls vergleichbar mit dem Standard-Pro-**

zesswasser ohne Zusatz. Die Ergebnisse sind den Bildern 5-A1 und 6-A1 im Anhang zu entnehmen.

Flockungsversuche ohne Ladungsmessung analog der betrieblichen Vorgehensweise in Wasser mit Leim und NaOH

Unter betrieblichen Bedingungen wird die Natronlauge etwa 3-4 Meter hinter dem Flockungsmittel in die Rohrleitung gegeben. Bei schlechter Flockungsqualität wird an einer Stelle, die sich weitere 10 Meter hinter dieser Vermischungsstelle, kurz vor dem Einlaufen in die Kronenbergeranlage befindet, eine Probe entnommen. Im Betriebslabor wird zu dieser Probe dann so lange Flockungsmittel zugefügt, bis eine eindeutige Flockenbildung zu beobachten ist, und danach der pH-Wert mit NaOH auf 9-10 eingestellt, was in der Regel zu einer Verbesserung der Flockungsqualität führt. Entsprechend den in diesem Laborversuch eingesetzten Mengen wird die Flockungsmittelmenge und die NaOH-Dosierung danach im Betrieb manuell aufgrund von Erfahrungswerten – bzw. „nach Gefühl“ – erhöht, bis die Flockungsqualität wieder zufriedenstellend ist. Danach werden die Dosiermengen wieder auf die üblichen Mengen verringert. Mit Standard-Wasser (I-Standard) sowie mit Prozesswasser, dem zusätzlich Leim zugegeben wurde, wurde dieser Versuch im FGK-Labor nachvollzogen. Die Vorgehensweise entsprach den „betrieblichen Bedingungen“ in Bild 1-A1.

Im Vergleich zu den Ergebnissen, die aufgrund der Ladungsmessung die Flockung sicher bis zum LNP ermöglichen, verbleibt die Flockung in diesem der betrieblichen Praxis angeglichenen Vorgehensweise ohne Ladungsmessung deutlich unterhalb des Flockungsoptimums; vgl. Bild 7-A1 im Anhang. Die erzielte Ladung im Überstand nach Flockung zeigt deutlich, dass der Ladungsneutralpunkt bei dieser Vorgehensweise nicht erreicht wurde. **Diese Beobachtung gibt einen wichtigen Hinweis darauf, dass die Ladungsmessung nicht nur zur optimalen Flockungsmitteldosierung und damit zum Einsparen von Flockungsmittel führen kann, sondern auch zu deutlich besserer Flockungsqualität.**

Ladungsmessung in realem Prozesswasser unter „normalen Bedingungen“

Ein typisches Beispiel für eine Ladungsmessung in realem Prozesswasser ohne besondere weitere Inhaltsstoffe vor und nach Flockung ist Bild 6 zu entnehmen.

Auch nach der Flockung sind bei optisch gutem Flockungsergebnis demnach geringfügig negative Ladungswerte zu verzeichnen. Die betriebliche Flockung – meist nur mittels optischer Begutachtung – gesteuert – verläuft demnach im Normalfall zufriedenstellend.

Probenahmedatum	12.04.2006	20.04.2006	
	Verbrauch PDM (0,001 mol/l) in ml	Verbrauch PDM (0,001 mol/l) in ml	pH-Wert
Probe I-vor Flockung	13,4	13,0	7,2
Probe I-nach Flockung	0,14	0,22	8,2

Bild 6: Ladung sowie pH-Wert im Prozesswasser vor und nach Flockung (Ladungsmessung in 20 ml Probe; PDM = Polydadmac)

Der Vergleich des Flockungsmittelbedarfs in Prozesswasser vor Flockung bei *verschiedenen pH-Werten*, sowie *einer alten mit einer neuen Charge an Flockungsmittel* zeigte jeweils keine nennenswerten Unterschiede in der Flockungsqualität.

Die Messung einer Prozesswasserprobe nach Flockung sofort nach der Probenahme, sowie 1 Woche später zeigte einen deutlich unterschiedlichen Verbrauch an PDM (0,22 und 0,08 ml PDM in 20 ml Probe). Dies ist vermutlich auf *Alterung des Prozesswassers* zurückzuführen. Polyaluminiumchloride altern allgemein schnell. Auch verschiedene Lieferchargen können unterschiedlich in ihrer Zusammensetzung und damit ihrer Wirksamkeit sein. Qualitätssicherung wird wegen der Komplexität der Analytik und der PAC-Herstellung erfahrungsgemäß seitens der Hersteller und der Anwender nicht betrieben. Dies ist beispielsweise auch aus der Papierindustrie bekannt. Als gute Möglichkeit zur Kontrolle der Alterung bzw. Wirksamkeit bietet sich die Ladungsmessung an. In diesem Zusammenhang wurde eine *neue Charge Flockungsmittel mit der älteren Charge verglichen*. Die Unterschiede im Hinblick auf die Ladung und die Flockungsqualität waren in diesem Fall jedoch nicht erheblich (12,28 und 13,41 ml Pes-Na in 10 ml PAX (1:1000)).

Ladungsmessung und weiterführende Analytik in Prozesswasserproben mit schlechter Flockungsqualität

Im Prozesswasser konnte während der gesamten Vorhabenslaufzeit nur einmal eine **schlecht geflockte Probe** untersucht werden, da die Flockung ansonsten zufrieden stellend verlief.

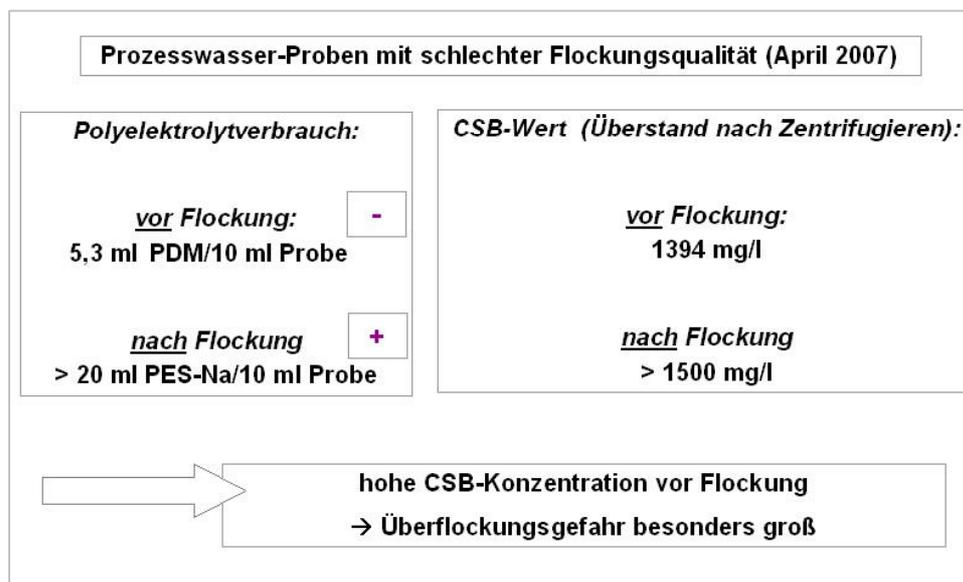


Bild 7: Messwerte in Prozesswasserproben vor und nach Flockung im Rahmen eines Ereignisses mit schlechter Flockungsqualität

Aus den Messergebnissen (Bild 7) geht hervor, dass die Proben vor der Flockung mit etwa 5 ml PDM/10 ml Probe deutlich höher geladen waren als üblicherweise (0,5-1 ml PDM/10 ml Probe); möglicherweise aufgrund erhöhter Feststoffmengen oder auch anorganischer oder organischer Inhaltsstoffe mit negativer Ladung (z. B. Leim, Verflüssiger). Diese Werte würden mit dem vergleichsweise hohen CSB-Wert korrelieren.

Die Flockungsmittelmenge war in diesem Fall entsprechend der üblichen betriebliche Vorgehensweise mit einfachen Labor-Nachflockungsversuchen – ohne Kenntnis der Ladung – manuell erhöht worden. Diese Erhöhung war jedoch augenscheinlich zu drastisch, sodass das Wasser nach Flockung so stark positiv geladen war, dass die Messwerte jenseits der Bestimmungsgrenze des Messgerätes lagen (starke Überflockung).

Diese Proben wurden im FGK zusätzlich mittels IR-Spektroskopie analysiert, ohne eine genaue Zuordnung der gemessenen Adsorptionsspektren anzustreben, gemeinsam mit einer separaten Probe des Leims und weiteren Proben von Materialien, von denen vermutet wurde, dass sie in der Vergangenheit häufig zu schlechter Flockungsqualität, sowie zu verstopften Wasserrohrleitungen geführt haben könnten (abgesetztes, schleimartiges Material aus Regenwasserzisterne); vgl. Bild 8-A1 im Anhang. Gemäß diesen Spektren ist die Anwesenheit von Leim im Prozesswasser möglich, jedoch nicht eindeutig nachweisbar. Weiterführende Analytik hätte den Rahmen des Vorhabens gesprengt.

Dieses Beispiel zeigt, dass bei sofortiger Kenntnis der hohen negativen Ausgangsladung Ladung im Wasser vor Flockung und/oder der drastisch überhöhten positiven Ladung nach Flockung die Überflockung mit all ihren Folgen (Personalaufwand, Prozessunsicherheiten bei Kreislaufführung) hätte vermieden werden können.

Dass während der Laufzeit des Vorhabens deutlich seltener als in der Vorzeit schlechte Flockungsergebnisse zu verzeichnen waren, hängt möglicherweise damit zusammen, dass während dieser Zeit die Regenwasserzisterne leergefahren wurde, in die üblicherweise auch das nicht verbrauchte Wasser aus der Flockungsanlage einfließt.

Als weiterer möglicher Grund für die seltenen Ereignisse mit schlechter Flockung besteht allerdings außerdem die Möglichkeit, dass die intensivere Beobachtung der Vorgänge bei

der Wasserreinigung während des Vorhabens, und auch die spätere Online-Ladungsmessung im Betrieb, zu einer erhöhten Sensibilisierung des Interbau-Personals im Hinblick auf die betrieblichen Reinigungsprozesse führte (Beispiel: Reinigung von Behältern, die Glasurleim enthielten).

Vor-Ort-Messungen mit dem Online-Gerät PCT 20

Auf der Grundlage der beschriebenen Laborversuche erfolgte die Installation und der probeweise Betrieb des Online-Ladungsmessgerät PCT 20 der BTG Müttek von Mai 2007 bis Februar 2008 bei Interbau. Die technischen Voraussetzungen für den Betrieb des Gerätes sind dem Anhang des vorliegenden Berichtes zu entnehmen: Bild 11a-A1 bis 11c-A1.



Bild 8: Online-Messgerät PCT 20 nach Installation bei Fa. Interbau

Mit dem Gerät können grundsätzlich Proben aus 4 Probenahmestellen konsekutiv gemessen werden.

Vor jeder Messung werden Leitungen und Messzelle mit Wasser gespült; sie werden bei Abweichung der Ladung im Wasser von bekannten Werten danach zusätzlich unter Anwendung spezieller Reinigungslösungen mit Ultraschall gereinigt werden. Danach wird die Messzelle mit einer Probe gespült und die Probe gemessen. Das Messsignal in mV zeigt dem Titrationsmodul an, ob zur Titration ein kationischer oder anionischer Polyelektrolyt verwendet werden muss. Der Ladungsbedarf – und damit Flockungsmittelbedarf – ergibt sich aus der Polyelektrolytmenge, die zum Erreichen eines Potentials von 0 mV nötig ist. Als Sollwert für die automatische Flockungsmitteldosierung können auch Potentiale knapp unterhalb des Ladungsneutralpunktes angesteuert werden.

Bei Interbau wurden Probenahmestellen für die Onlinemessung an den beiden folgenden Stellen der Prozesswasserführung installiert:

- in der Prozesswasserleitung nach dem Hochpumpen der einzelnen Chargen aus dem Vorratsbehälter im Keller. Die Probenahmestelle befindet sich ca. 20 Meter hinter der Zudosierung des Flockungsmittels sowie der Natronlauge in der Leitung. An

dieser Stelle wurde unmittelbar vor Beginn der Messungen ein handelsübliches Metall-Wasserfilter (Rohrfilter; s. Bild 10-A1)) eingebaut; zunächst mit einer Maschenweite von 100 μm . Im weiteren Untersuchungsverlauf wurde dieses Filter durch einen 200 μm -Filter ersetzt. Das Wasser gelangt von dieser Stelle aus nach etwa 2-3 Meter Weiterführung in der Leitung zur Kronenberger-Flockungsanlage. Die Messwerte und Proben aus Probenahmestelle werden nachfolgend kurz als „**I-n-FI**“ bezeichnet.

- Die zweite Probenahmestelle befand sich im ersten Vorratsbehälter des gereinigten und geflockten Wassers unmittelbar hinter dem Überlauf der Kronenberger-Anlage. Diese Proben und Messwerte werden nachfolgend als „**I-n-Kr**“ bezeichnet. Da das Wasser hier bereits üblicherweise feststoffarm bis –frei ist, wurde hier kein Sieb eingebaut.

Die beiden Probenahmestellen sind Bild 9 zu entnehmen. Für Interbau speziell ist hervorzuheben, dass das Prozesswasser chargenweise aus dem in Bild 9 dargestellten Vorratsbehälter (12 m³), der sich im Keller des Produktionsgebäudes befindet, und in dem sämtliches Prozesswasser vor der Reinigung gesammelt wird, in die nächsthöhere Etage gepumpt wird, sobald ein bestimmter Pegel im Vorratsbehälter überschritten ist. Der Vorratsbehälter ist mit einem Rührwerk versehen.

Als weitere mögliche Probenahmestelle zur Online-Ladungsmessung mit automatischer Flockungsmitteldosierung käme theoretisch noch die in Bild 9 ebenfalls dargestellte Stelle am Vorratsbehälter des ungeflockten Wassers in Frage (**I-v-FI**). Diese Messstelle wurde im Projektrahmen nicht erprobt, da in diesem speziellen Fall der Zeitraum vom Beginn der Messung im Rührbehälter bis zum Hochpumpen der einzelnen Chargen zur Flockungsmitteldosierung in der Leitung vor der Sedimentationsanlage, so wie sie derzeit betrieben wird, mit etwa 5 Minuten kürzer ist als der Zeitraum, der erforderlich ist, um die Messung durchzuführen (etwa 10-12 Minuten).

In einem Betrieb mit größeren Vorratsbehältern für das Prozesswasser wäre eine Probenahmestelle vor Flockung möglicherweise gut geeignet. Hierfür wäre jedoch eine effiziente Absiebung grober Bestandteile, die zum Verschleiß des Kolbens führen könnten, erforderlich.

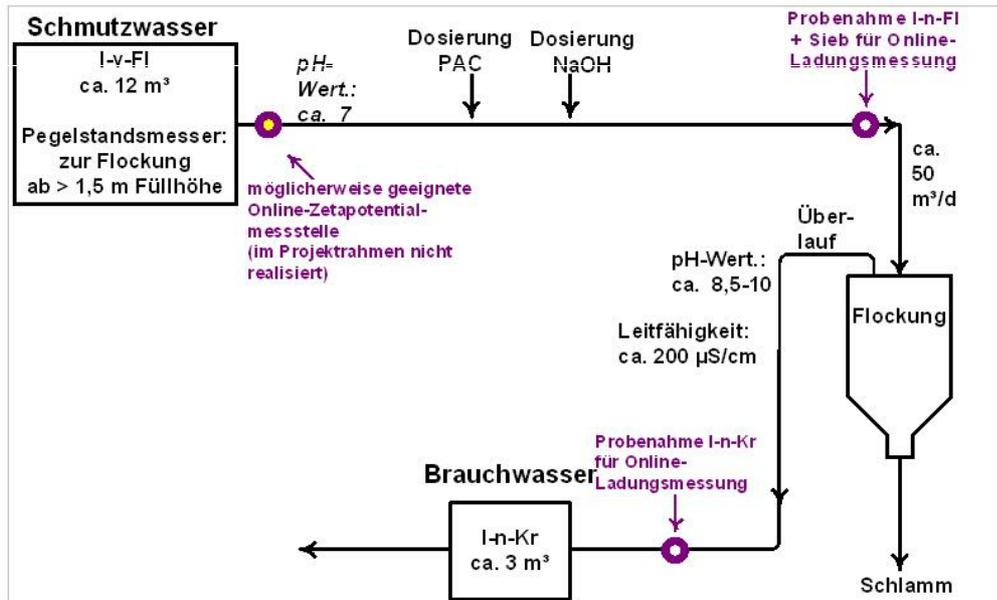


Bild 9: Ausschnitt aus dem Fließbild der Prozesswasserführung bei Interbau mit den im Vorhaben realisierten Probenahmestellen (violette Kreise) und einer weiteren möglichen Stelle zur Online-Messung (violetter Kreis mit gelber Füllung)

Einfluss von Regenwasser und/oder Ungenauigkeiten bei manueller Flockungsmitteldosierung auf Ladung und Flockungsqualität

In den ersten Wochen der Online-Versuche wurde **Regenwasser** verwendet; während dieser Zeit wurden in I-n-FI mehrmals Ereignisse mit über ein bis mehrere Tage dauernden Extremwerten der Ladung, vorwiegend im positiven Bereich gemessen (vgl. Bilder 12a-A1 und 12b-A1). Ob dies mit der Verwendung von Regenwasser in Zusammenhang steht, oder ob der Grund für die zunächst hohen Ladungsschwankungen auf zu grobe manuelle Änderungen an der Flockungsmittelpumpe zurückzuführen sind, konnte nicht sicher festgestellt werden. Die Untersuchung verschiedener Regenwasserproben (Bild 10-A1) hatte keinen Hinweis auf positive Ladungswerte ergeben. Die hohe positive Ladung hatte keine Verschlechterung der Flockungsqualität zur Folge.

Etwa ab der Zeit, als die Regenwasserzisterne leergefahren wurde, befanden sich die Ladungsmesswerte in einem Schwankungsbereich, der den nachfolgend dargestellten Bildern entspricht. Erst nach Deinstallation der Online-Anlage wurde wieder Regenwasser verwendet; die Qualität des Regenwassers dürfte jedoch zukünftig deutlich besser sein als in der Vergangenheit, da die Zisterne nicht nur gereinigt, sondern auch mit einer Belüftung versehen wurde.

Manuelle Flockungsmitteldosierung unter (Online-)Beobachtung der Ladung im Wasser nach Kronenberger-Anlage

Die übliche Zudosierung erfolgte früher mit Hilfe eines Trübungswächters und manueller Einstellung der Flockungsmittelpumpe. Seitdem das Wasser komplett im Kreislauf geführt wird, wird die Flockungsqualität visuell beurteilt; die Zudosierung des Flockungsmittels erfolgt ebenfalls manuell.

Mit Installation der Online-Ladungsmessung wurde dieses Konzept zunächst beibehalten, um erste Erfahrungen im Hinblick auf die visuelle Flockungsqualität im Zusammenhang mit den jeweiligen Ladungsmesswerten zu sammeln.

Einfluss der Vorfiltration in Wasser kurz nach Flockungsmittelzugabe (I-n-Fl) auf die Qualität der Ladungsmessung:

Die ersten Messungen mit dem Online-Gerät zeigten starke Schwankungen in der Ladung für die Proben I-n-Fl, und geringere Schwankungen der Proben I-n-Kr. Um die Ursache hierfür zu finden, wurden verschiedene Möglichkeiten in Betracht gezogen:

- Schwankung in den einzelnen Chargen I-n-Fl bei konstanter Flockungsmittelmenge
- Zusetzen des Filters, der wegen hoher Feststoffkonzentration im zu untersuchenden Wasser eingesetzt wurde (100 µm/200 µm; vgl. Bild 11-A1 im Anhang)); daraus resultierend stark schwankende Feststoffmenge und damit Ladungsmenge bei der Messung
- Unterschiedlicher Flockungszustand der Feststoffe wegen der kurzen Reaktionszeit des Wassers mit dem Flockungsmittel (Einfluss von Scherkraft, hervorgerufen durch Turbulenzen in der Leitung; Zusammensetzung)

Vom FGK wurden im Verlauf eines Arbeitstages Proben der einzelnen Chargen aus dem Vorratsbehälter im Keller (I-v-Fl) jeweils vor dem Hochpumpen und der Flockungsmitteldosierung entnommen. Deren Ladung wurde mittels manueller Zugabe in einen der Beprobungs-Behälter des Online-Gerätes ermittelt.

Parallel dazu wurde das entsprechende Prozesswasser I-n-Fl aus der Rohrleitung unmittelbar nach Zudosierung des Flockungsmittels wie üblich der automatischen Ladungsmessung zugeführt. Damit war ein unmittelbarer Ladungsvergleich für jede Charge vor und nach Flockung möglich. Die Proben I-v-Fl wurden am Folgetag zusätzlich im FGK mittels PCD 06 untersucht, um die Daten des Online-Gerätes zu kontrollieren. Außerdem wurden Feststoffgehalt, pH-Wert und Leitfähigkeit ermittelt. Alle Ergebnisse sind den Bildern 13a-A1 bis 13c-A1 im Anhang zu entnehmen. Es wird deutlich, dass die starke Schwankung der Proben nach Flockung (I-n-Fl) in der jeweils entsprechenden Charge vor Flockung (I-v-Fl) nicht oder nur teilweise auftritt.

Aus Bild 13b-A1 wird ersichtlich, dass eine hohe negative Ladung in I-v-Fl etwa um 11.00 Uhr mit einer Steigerung der Feststoffkonzentration von etwa 1 M.-% auf etwa 3 M.-% einhergeht.

In I-n-Fl ist zunächst ebenfalls eine höhere negative Ladung zu verzeichnen, die jedoch bereits in den nächsten Chargen abnimmt, bis hin zu positiven Werten. Ein plausibler Erklärungsansatz für diese gegenläufige Entwicklung ist die Annahme, dass das vor der Probenahmestelle für I-n-Fl eingebaute Feststofffilter noch nicht stabil geflockte Feststoffe zurückhält. Das Wasser, welches noch nicht ausreagiertes gelöstes Flockungsmittel ent-

hält, dringt dagegen durch das Filter und wird der Messzelle zugeführt, sodass eine positive Ladung durch Flockungsmittelüberschuss gemessen wird. *Diese Messstelle wurde aus diesem Grund nachfolgend nicht mehr zur Ladungsmessung genutzt.*

Bewertung des 10-monatigen Betriebs der Online-Ladungsmessung bei Interbau/Blink:

Während der ersten Monate (Mai bis November 07), in denen die **Online-Messung zunächst ohne Automatisierung der Flockungsmitteldosierung** betrieben wurde, zeigte nach den beschriebenen anfänglichen Schwankungen die Ladung einen gleichmäßigen Verlauf, wie in Bild 10 dargestellt. Die Pumpe der Flockungsmitteldosierung lief während dieser Zeit stetig, d. h. unabhängig von der chargenweisen Zuführung des Prozesswassers aus dem Vorratsbehälter im Keller. Schwankungen in der Ladung nach Flockung werden demnach innerhalb von wenigen Stunden durch die natürliche Variation in der Prozesswasserzusammensetzung ausgeglichen.

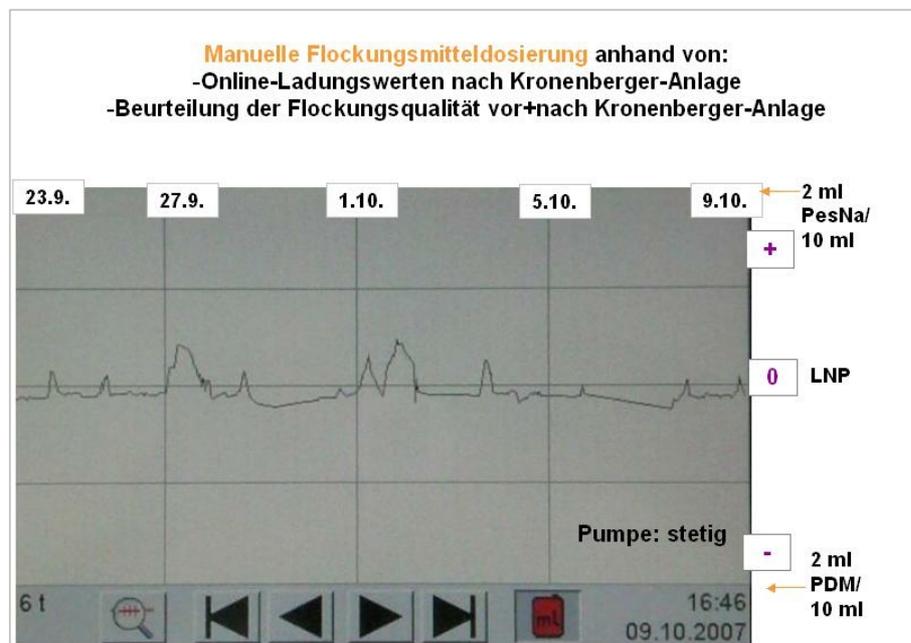


Bild 10: Beispiel für problemlosen Betrieb der Flockungsmitteldosierung während der Online-Ladungsmessung in Brauchwasser (I-n-Kr) bei manueller Flockungsmitteldosierung. Pumpenleistung Flockungsmittel: stetig; Wasserzuführung: chargenweise. Darstellung: Übersicht über 16 Tage. LNP = Ladungsneutralpunkt

In Bild 11 ist ein Beispiel für eine außergewöhnlich hohe negative Ladung dargestellt, die jedoch nicht mit schlechter Flockungsqualität einherging. In diesem Fall wurde die Flockungsmitteldosierung manuell erhöht, bis die Ladungswerte wieder im üblichen Bereich lagen.

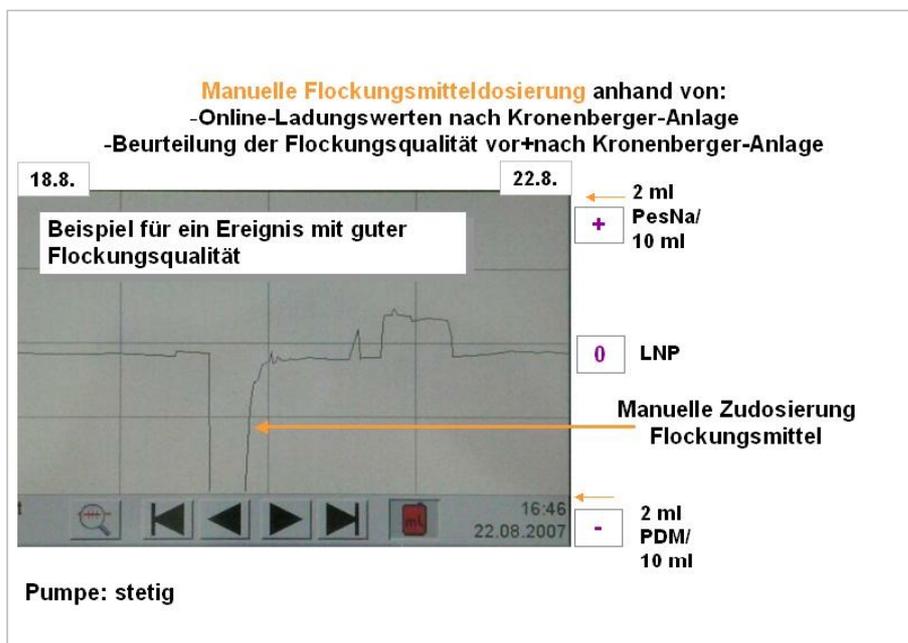


Bild 11: Beispiel für problemlosen Betrieb der Flockungsmitteldosierung während der Online-Ladungsmessung bei manueller Flockungsmitteldosierung. Pumpenleistung Flockungsmittel: stetig; Wasserzuführung: chargenweise. Hohe negative Ladung wird durch manuell erhöhte Flockungsmitteldosierung ausgeglichen. Darstellung: 4 Tage.

Ab November 2007 bis Februar 2008 erfolgte die **Flockungsmitteldosierung automatisch** anhand der Online-Ladungswerte. Hierfür wurden folgende Steuerungsparameter eingestellt:

Kp-Wert = 1

Ts-Wert = 120 sec

Sollwert = 0,2 ml Polyadmac/10 ml Probe (also schwach negative Ladung der Probe).

In Bild 12 ist ein Beispiel für den üblichen Verlauf der Ladung bei automatisierter Betriebsweise dargestellt. Die Schwankungsbreite der Ladung nach Flockung und Sedimentation (I-n-Kr) ist ähnlich groß wie bei manueller bzw. stetiger Flockungsmitteldosierung.

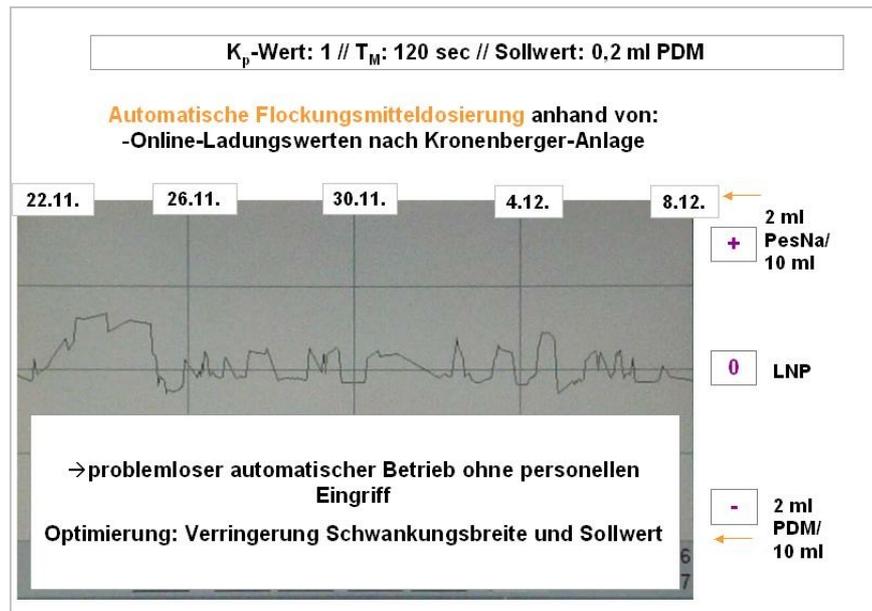


Bild 12: Beispiel für problemlosen Betrieb der Flockungsmitteldosierung während der Online-Ladungsmessung bei automatisierter Flockungsmitteldosierung.

Im Verlauf der Online-Messungen konnte ein einziges Ereignis mit extrem hoher negativer Ladung im Wasser nach Flockung in Verbindung mit schlechter Flockungsqualität festgestellt und beprobt werden. Die Messwerte sind Bild 13 zu entnehmen:

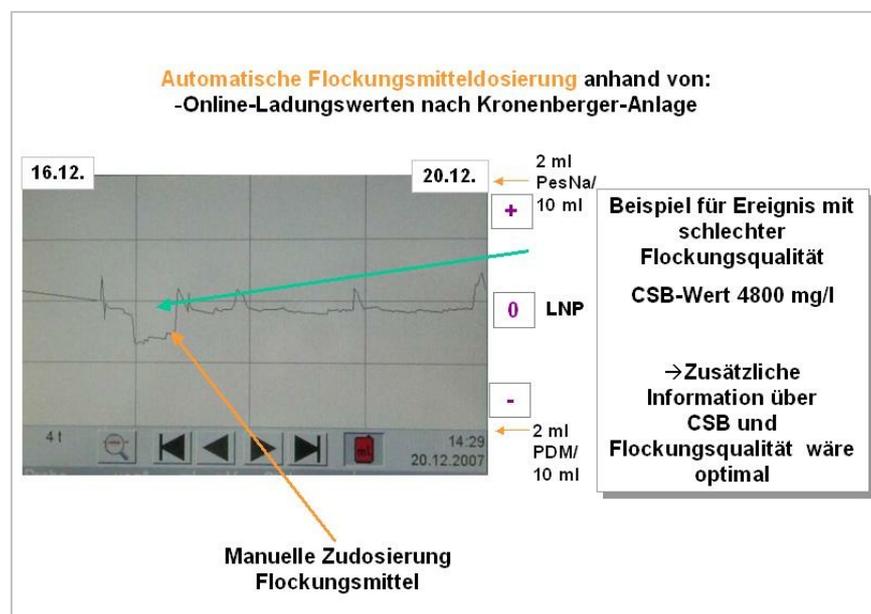


Bild 13: Online-Messwerte für Ladung, sowie CSB-Wert in Proben nach Flockung und Sedimentation bei schlechter Flockungsqualität

Es ist zu vermuten, dass die hohe Konzentration an organischen Inhaltsstoffen (CSB-Wert), hervorgerufen beispielsweise durch Glasurleim, auch in diesem Fall die Ursache für die schlechte Flockungsqualität war, da die Feststoffkonzentration mit 0,1 M-% im üblichen Bereich lag.

Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass zusätzlich zur Ladungsmessung die Kenntnis der organischen Inhaltsstoffe, etwa durch eine Online-TOC-Messung, sowie der Feststoffkonzentration, z. B. durch ein akustisches Verfahren, möglicherweise ergänzt durch ein optisches Verfahren zur Bewertung der Flockengröße, optimale Aussagen zur jeweils aktuellen Flockungssituation liefern könnte.

Neben der meist **sehr unproblematischen Betriebsweise der Flockungsanlage** – es konnten sehr wenige Ereignisse mit schlechter Flockungsqualität festgestellt werden – wurde der **Flockungsmittelverbrauch** allein durch die Kenntnis der Ladung – sowohl ohne, als auch mit automatisierter Steuerung der Flockungsmitteldosierung – **bereits um etwa 30 % verringert. Nach Erfahrungen der Fa. BTG Mütek aus der Papierindustrie kann nach den nachfolgend beschriebenen Optimierungsmaßnahmen eine Einsparung von Flockungsmittel um insgesamt 50-70 % erreicht werden:**

Zunächst müssen **Kp- und Ts-Wert verringert werden**, um die Reaktionsgeschwindigkeit der Flockungsmitteldosierung zu erhöhen. Damit wird die **Schwankungsbreite der Ladung verringert**. Als zusätzliche Optimierungsmaßnahme ist die **Änderung des Sollwertes auf einen etwas höheren negativen Ladungswert** möglich, beispielsweise auf 0,4 ml PDM/10 ml Probe statt der im Vorhaben erprobten 0,2 ml PDM/10 ml Probe. Damit wird die **Kurve etwas weiter unterhalb des Ladungsneutralpunktes verlaufen**.

Keramag, Haldensleben

Keramag stellt Sanitärkeramik her. In diesem Unternehmen wird das Wasser ebenfalls mittels Flockung durch ein Polyaluminiumchlorid (nachfolgend kurz „PAC“) aufbereitet; zudem wird nach Flockung noch ein Fällmittel, ein kationisches Polyacrylamid-Copolymer zugefügt. Der Schlamm wird über einen Dekanter weiter entwässert.

Die **Bestandsaufnahme** ergab die in Bild 14 dargestellten Prozesswasserströme und Reinigungsschritte.

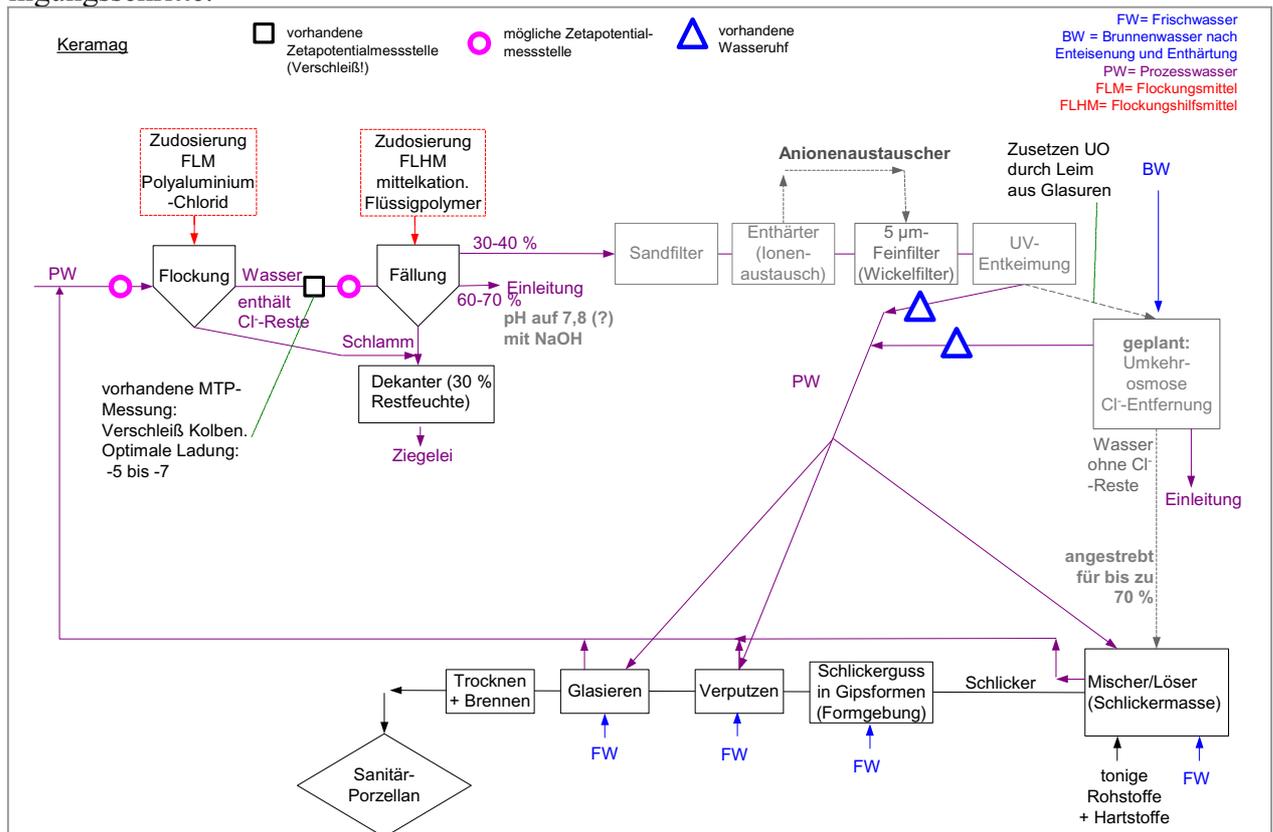


Bild 14: Fließdiagramm der Prozesswasserströme bei Keramag

Sanitärporzellan ist wegen seiner weißen Farbe und der transparenten Glasuren naturgemäß besonders empfindlich gegen Verunreinigung durch Reststoffe. Die Abwasserverordnung schreibt für diesen Herkunftsbereich in Anhang 17 bei bestehenden Anlagen deshalb keine Kreislaufführung von Prozesswasser vor. Bei Keramag werden pro Tag trotzdem schon 80 m³ Wasser im Kreislauf geführt; 130 m³ werden eingeleitet.

Verschleißproblematik:

Zur Steuerung der Flockung wird bereits eine Online-Ladungsmessung eingesetzt, welche ebenso wie die vom Projektpartner Mütek angebotenen Geräte auf der Grundlage des so genannten „Streaming-Current-Verfahrens“ beruht. Da das Strömungspotential durch mechanische Bewegung der Probe im Messspalt eines Teflonkolbens in einem Teflonbecher erzeugt wird, führt die mechanische Beanspruchung durch keramische grobkörnige Feststoffe zu Verschleiß im Kolben und im Gefäß. Diese müssen deshalb ein- bis zweimal pro Jahr erneuert werden. Für Keramag waren im Vorfeld des Projektes deshalb vorrangig alternative Online-Messverfahren zur Bestimmung der Oberflächenladung von Interesse.

Hierfür käme zwar die Ladungsmessung auf Grundlage elektroakustischer Verfahren infrage. Bei Projektstart war jedoch kein Online-Messgerät auf dieser Basis auf dem Markt verfügbar. Verschiedene vorab befragte Anbieter von Ladungsmessgeräten auf der Basis elektroakustischer Verfahren hatten kein Interesse daran bekundet, für die vergleichsweise kleine Keramikbranche eine separate Geräteentwicklung vorzunehmen in Verknüpfung mit der Vorgabe, möglichst kostengünstige Online-Geräte zur Verfügung zu stellen, da dies für sie aus wirtschaftlicher Sicht nicht lohnenswert wäre. Hinzu kommt, dass elektroakustische Verfahren erst ab Feststoffkonzentrationen von ca. 3 M.-% reproduzierbare Werte liefern.

Keramag beteiligte sich trotz dieser Gegebenheiten als Partner am Vorhaben, um gemeinsam mit Mütek deren angebotene Verfahren zu erproben und die Möglichkeiten zur Verringerung des Verschleißes in deren Streaming-Current-Geräten zu überprüfen. Seitens Mütek wurde zunächst eine Geräteoptimierung nicht ausgeschlossen; weiterhin wurde eine geeignete Vorbehandlung (Absiebung grober Bestandteile) des Wassers vorgeschlagen, um Verschleißprobleme zu minimieren.

Die Möglichkeiten, den Verschleiß der Teflonmesszelle und des Messkolbens zu minimieren, wurden im Vorhaben mehrfach diskutiert. Schlussendlich zeigte sich, dass das im PCD-Messkolben eingesetzte Teflon nicht durch einen anderen Werkstoff ersetzbar ist, da es als einziges Material die Eigenschaften der chemischen Inertheit mit den guten Adsorptionseigenschaften verbindet, die zur Messung des Strömungspotentials unbedingt erforderlich sind. Nach Erfahrungen seitens Mütek mit der Papierindustrie können gröbere Hartstoffe jedoch problemlos aus dem Wasser entfernt werden, da sie aufgrund ihrer Korngröße vergleichsweise wenig zur Oberflächenladung beitragen und aufgrund ihrer Masse schnell sedimentieren und damit kaum Flockungsmittel benötigen. Für Keramag wurde im Vorhaben deshalb geprüft, ob für die Prozesswasserströme (Mengen: 600 l/h), die dort zur Ladungsmessung verwendet werden, geeignete rückspülbare Filter auf dem Markt sind, die die groben Bestandteile (größer etwa 100 µm) sicher aus dem Wasser entfernen. Handelsübliche Beutelfilter oder Filterkerzen führen in keramischen Prozesswässern erfahrungsgemäß zu häufigem Zusetzen. Rotationsfilter oder Ultrafiltrationsanlagen sind zwar wirksam, jedoch nicht wirtschaftlich für die geringen Volumenströme einsetzbar. Als einzige zufriedenstellend funktionierende Möglichkeit der Abtrennung von Feststoffen etwa größer als 100 µm kommen rückspülbare Rüttelsiebe infrage, die in der Keramikindustrie häufig eingesetzt werden, teilweise unter Verwendung verschleißbeständiger Keramikugeln, um ein Zusetzen der Siebe zu verhindern. Von den Firmen Sweco und Cuccolini wurden für die interessierenden Mengen Angebote eingeholt. Die Preise liegen derzeit zwischen 1500 und 4500 € pro funktionierender Siebeeinheit.

Das von Keramag derzeit betriebene Online-Ladungsmessgerät nutzt zur Steuerung das mV-Signal, welches von der Breite des Spalts zwischen Messzelle und Messkolben abhängt, der sich bei zunehmender Zahl an Messungen durch Verschleiß vergrößert. Ist der Spalt zu groß, so ist das mV-Signal nicht mehr aussagekräftig und eine sichere Steuerung der Flockungsmittelmenge nicht mehr möglich. Die Messeinheit muss erneuert werden. Das Müttek-Online-Gerät hingegen steuert unabhängig vom mV-Signal, da die Flockungsmittelmenge durch Titrieren der Probe mit Polyelektrolyten bekannter Ladungsdichte ermittelt wird; die Erneuerung der Messeinheit ist daher erst bei größerer Spaltbreite notwendig. Für die Müttek-Messung werden außerdem geringere Probenmengen pro Zeiteinheit verwendet (etwa 10-12 ml Probe pro Messung bei etwa 5-6 Messungen pro Stunde, das bedeutet maximal 72 ml Probe pro Stunde – im derzeit bei Keramag eingesetzten Gerät dagegen kontinuierlich 600 ml pro Stunde). Mit diesen beiden Tatsachen (geringere Empfindlichkeit der Messung gegenüber Verschleiß sowie geringere Probenmenge) könnte der Wechsel zu einem Müttek-Gerät für Keramag langfristig eine Verringerung des Verschleißproblems darstellen. Die vergleichsweise hohen Investitionskosten für ein neues Online-Gerät stehen jedoch in diesem Fall vergleichsweise geringen jährlichen Kosten für den Ersatz der Messzelle wegen des derzeitigen Verschleißes gegenüber, sodass eine Neuanschaffung nicht wirtschaftlich darstellbar ist.

Beim Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Dresden, das mit einer beratenden Funktion das im vorliegenden Bericht dargestellte Vorhaben begleitete, wurde im Verlauf des Vorhabens ein BMBF-Projekt mit der Fa. Partikel Analytik (PA) gestartet, die kürzlich ein Online-Gerät auf der Basis einer elektroakustischen Messung auf den Markt gebracht hat. Bei diesem Vorhaben wird die Ladungsmessung zur Qualitätskontrolle von Mühlen zur Zerkleinerung keramischer Pulver erprobt. Ob dieses Gerät für die Messung keramischer Prozesswässer analog Keramag und Interbau geeignet wäre, kann erst nach Vorliegen der Ergebnisse aus diesem IKTS-Vorhaben beurteilt werden. Da in diesem Messverfahren eine geringere mechanische Beanspruchung als das Kolbenprinzip im Streaming-Current-Verfahren der Messelektrode zu verzeichnen ist, stellt diese Methode zur Minimierung des Verschleißproblems zukünftig möglicherweise eine Lösung dar.

Möglichkeiten zur Erhöhung der Recyclingquote unabhängig von der Ladungsmessung

Nach Flockung und Fällung wird das Wasser bisher lediglich zu 30-40 % über weitere Reinigungsstufen geführt und nachfolgend für betriebliche Reinigungszwecke wiederverwendet. Eine Verwertung des gereinigten Wassers als Anmachwasser in der Keramik (nachfolgend als „keramische Verwertung“ bezeichnet), konnte bisher nicht erfolgen, da befürchtet wurde, dass das vorhandene **Chlorid aus dem Flockungsmittel PAC** im Prozesswasser zu *Prozessunsicherheiten bei keramischer Wiederverwendung* führen könnte. Im Vorhaben war geplant, den Einfluss des Chlorids im Anmachwasser auf die rheologischen und weitere relevante keramische Eigenschaften zu überprüfen, um festzustellen, ob die Chloridentfernung aus dem Wasser überhaupt erforderlich ist. **Im Projektverlauf wurde deutlich, dass das Chlorid im Wasser mit großer Sicherheit die vorhandenen Metallteile, mit denen das Prozesswasser und der Schlicker in Kontakt kommen, korrodieren würde. Damit erübrigten sich die Recyclingversuche. Die hierfür vorgesehenen Arbeitsschritte entfielen; der vorgesehene Arbeitsaufwand des FGK für diese Versuche wurde auf die umfangreichen Laborversuche bei Interbau und Rath verlegt.**

Damit wird eine Chloridentfernung aus dem Wasser unbedingt erforderlich, um die Recyclingquote durch keramische Wiederverwendung zu erhöhen. Aus diesem Grund ist bereit seit längerer Zeit eine **Umkehrosmoseanlage (nachfolgend kurz „UO“)** vorhanden, die das Chlorid effektiv aus dem Wasser entfernen könnte. Die UO kann jedoch wegen der hohen Leimgehalte (Carboxymethylcellulose, die zur Verbesserung der Haftung der Glasur auf dem Scherben verwendet wird), nicht wirtschaftlich betrieben werden: **der Leim setzt die UO-Module zu schnell und irreversibel zu.**

Seitens Keramag wird bereits seit geraumer Zeit nach effizienten Möglichkeiten der *vorherigen Leimentfernung aus dem Wasser* gesucht, um die UO zur Prozesswasserreinigung effektiv betreiben und damit die Recyclingquote erhöhen zu können. Es wurden in der Vergangenheit schon diverse Methoden erprobt, die teilweise zwar funktionieren, jedoch nicht wirtschaftlich sind. Im Vorhaben wurde die Entfernung von Leim durch Adsorption an Aktivkohle erprobt.

Hierzu wurde die Aktivkohle „Norit SAE Super“ der Fa. ETC (Engineering + Technology Consult, Burgau) verwendet. Die Versuche erwiesen sich als nicht zufriedenstellend durchführbar, da die Analytik über den CSB-Wert nicht aussagekräftig war. Wegen zu hohem Aufwand für diese Versuche, die vom eigentlichen Vorhabensthema – der (On-line-)Steuerung und Optimierung von Flockungssystemen mittels Ladungsmessung – stark abwichen, konnte das Thema im Vorhaben nicht weiter verfolgt werden. Im Projektrahmen konnten noch Analyselabors ausfindig gemacht werden, die eine Charakterisierung des Leims für weiterführende diesbezügliche Versuche seitens Keramag in einem wirtschaftlich vertretbaren Rahmen anbieten.

Messungen in K-Standard

ph-Abhängigkeit der Ladung von Prozesswasser und Flockungs-/Fällmittel:

Wie bei allen Partnern mit Flockungssystemen wurden zunächst die Einzelkomponenten im Hinblick auf die pH-Abhängigkeit der Ladung untersucht.

Die *pH-Abhängigkeit des Flockungsmittels PAC und des Fällmittels Sedifloc* PCD-Messung ist Bild 15 zu entnehmen.

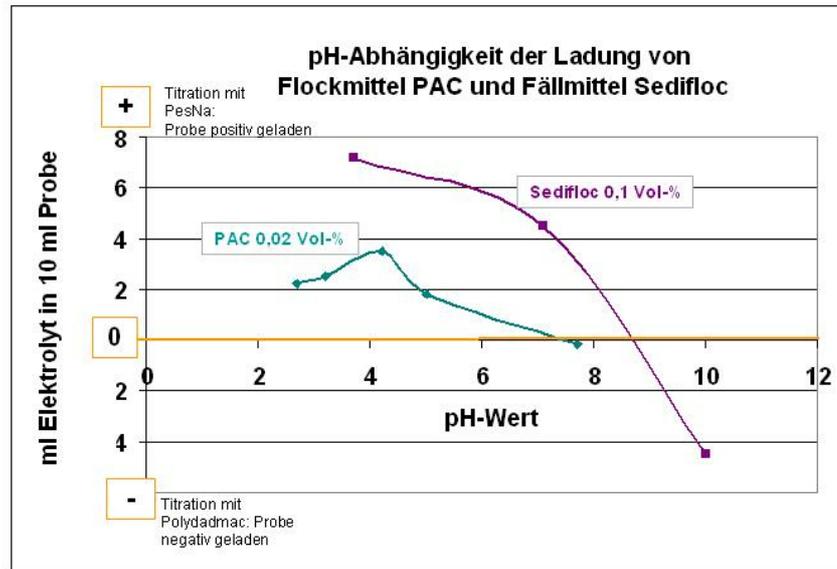


Bild 15: pH-Abhängigkeit der Ladung von Flockungsmittel PAC und Fällmittel Sedifloc (betrieblich eingesetzte Konzentrationen)

Der optimale pH-Wert von **PAC** mit maximaler Ladungsmenge liegt beim natürlichen pH des PAC von 4,2. **Zwischen pH 5 und 7,7 wird ein isoelektrischer Punkt (kurz „ieP“) durchfahren:** bei höheren pH-Werten ist das Flockungsmittel nicht mehr kationisch, sondern anionisch wirksam, was möglicherweise durch Hydratation und Anlagerung von Chloridionen oder Huminsäuren an das gebildete $\text{Al}(\text{OH})_3$ verursacht wird.

Das Fällmittel **Sedifloc** durchläuft ebenfalls einen **isoelektrischen Punkt**, etwa um den pH-Wert 8,5-9.

Beide Additive sind bei natürlichem pH-Wert bzw. dem pH des Prozesswassers ohne NaOH-Zugabe kationisch, also positiv geladen. Die Flockung/Fällung erfolgt demnach zumindest größtenteils durch Ladungsausgleich der Feststoffe im Wasser mit den Mitteln.

Da im Produktdatenblatt des PAC auf die Gefahr der Hydrolyse bei Verdünnung hingewiesen wird, wurde der Einfluss der *Verdünnung auf die Wirksamkeit des Flockungsmittels* mit dem PCD untersucht. Bei den realistischen Verdünnungen von 1:1000 und 1:10000 wurde jedoch keine Änderung der Wirksamkeit anhand der Ladungsmessung festgestellt.

Auch für Keramag wurde ein **Standard-Prozesswasser** verwendet, um für die Ladungsmessungen und die Beurteilung der Flockungsqualität bei Variation der Wasserinhaltsstoffe und –eigenschaften reproduzierbare Aussagen zu ermöglichen. Zunächst wurde mit einem nachfolgend als „**K-Standard-PW**“ bezeichneten Material gearbeitet, das aus Prozesswasser bestand, welches bei 40 °C vorsichtig getrocknet worden war. Die *pH-Abhängigkeit* dieses Materials ist Bild 16 zu entnehmen.

pH-Wert	Leitfähigkeit	Verbrauch an Poly-DADMAC (ml)
3,0	2,23	0,15
5,3	823	0,65
6,4	162	1,27
8,4	238	1,34
9,3	265	1,29
10,7	589	1,24

↑ natürlicher pH-Wert
20 ml Probe

Bild 16: pH-Abhängigkeit der Ladung in „K-Standard-PW“ (10 g feucht in 1 Liter Wasser; Verbrauch an Polyelektrolyt in 20 ml Probe)

Beim natürlichen pH-Wert dieses Wassers von 6,4 wurde ein vergleichsweise hoher Flockungsmittelbedarf festgestellt. Bei diesem pH-Wert nähern sich die Ladung des Flockungsmittels PAC, sowie des Fällmittels Sedifloc jeweils bereits dem Bereich des isoelektrische Punktes. Das bedeutet, dass die Ladung der beiden Additive bei diesem pH-Wert vergleichsweise niedrig ist. **Die pH-Abhängigkeiten des Prozesswassers und des Flockungs- und Fällmittels sind demnach nicht optimal aufeinander abgestimmt.**

Sämtliche nachfolgend beschriebenen Flockungsversuche erfolgten gemäß der in Bild 2-A2 dargestellten Vorgehensweise. Ein **Flockungsversuch** mit den mittels Ladungsmessung in K-Standard-PW berechneten Mengen an PAC und Sedifloc zeigt die in Bild 3-A2 dargestellten Eigenschaften.

Um den möglichen Einfluss der *Alterung* durch die enthaltenen organischen Bestandteile des ursprünglichen Standards K-Standard-PW zukünftig zu vermeiden, wurde nachfolgend mit einem analog zu Interbau hergestellten Standard gearbeitet (nachfolgend kurz „**K-St**“ oder „**K-Standard**“, mit 3 M.-% Feststoff), der nur die im Prozesswasser enthaltenen Feststoffe (Masse und Glasuren) enthielt. Die pH-Abhängigkeit dieses Standard-Materials ist ähnlich wie die des vorher eingesetzten Standard-Prozesswassers K-St-PW (vgl. Bild 1-A2 im Anhang).

Einfluss von pH-Wert, Leim und Flockungsmittelmenge auf Ladung und Flockungsqualität:

Im Standardmaterial ist bei *niedrigen pH-Werten* (pH 3 und 5,5) eine deutlich geringere Ladungsdichte zu verzeichnen, was einen *geringen Flockungsmittelbedarf* anzeigt. *Bei diesen pH-Werten wäre auch die Wirksamkeit des Flockungs- und des Fällmittels erhöht*, da hier eine entsprechend höhere Ladungsmenge ermittelt wurde. Deshalb wurde der Einfluss eines geringfügig *niedrigeren pH-Wertes* auf Ladung und Flockungsqualität in K-St untersucht. Es zeigte sich, dass bei einem pH-Wert von 5,5 eine deutlich bessere Flockung erzielbar ist als beim natürlichen pH-Wert (in K-St bei 7-8); dies war aufgrund der Ladungswerte bei verschiedenen pH-Werten auch erwartet worden. Die Ergebnisse sind Bild 4a-A2 und Bild 4b-A2 im Anhang zu entnehmen. Die Einstellung des Prozesswassers auf diesen pH-Wert kommt allerdings nicht infrage wegen der dann erhöhten Zinklöslichkeit (Einleitung), sowie aus Gründen des Korrosionsschutzes (Rohrleitungen, Behälter).

Auch für Keramag wurden verschiedene Beobachtungen des Unternehmens zum Einfluss bestimmter Wasserinhaltsstoffe und anderer Wassereigenschaften in Labor-Flockungsversuchen überprüft.

Die Flockungsqualität war analog zu den betrieblichen Beobachtungen bei *erhöhtem pH-Wert* besonders nach Zusatz des Fällungsmittels etwas besser als beim natürlichen pH-Wert; vgl. Bild 5a-A2 (K-St) und Bild 5b-A2 (K-St mit *Leim*).

Bei *Erhöhung des pH-Wertes und Einsatz der doppelten Flockungsmittelmenge* verbesserte sich die Flockungsqualität ebenfalls sichtlich; dieser Effekt war besonders nach längerer Sedimentationszeit (24 Stunden) erkennbar; s. Bild 6a-A2 bis 6c-A2.

Im Vorhaben wurde wie bei Interbau der Einfluss des *Glasurleims* auf die Wassereigenschaften und die Flockungsqualität ermittelt. Die eingesetzte Menge wurde für die Versuche mit 0,05 Vol-% bzw. 0,056 M.-% festgelegt. Die Ergebnisse sind den Bildern 17 und 18 zu entnehmen.

Die Flockung mit PAC bringt ähnliche Flockungsqualität mit und ohne Leimzusatz; der Bedarf an Flockungsmittel ist mit Leim jedoch – analog zu Interbau – erhöht (Bild 17). Die Erhöhung im Vergleich zu K-Standard ohne Leim ist gemäß Ladungsmesswert mit dem Faktor 2 allerdings geringer als bei Interbau (Faktor 5).

Das Flockungshilfsmittel Sedifloc bewirkt in Kombination mit dem Flockungsmittel PAC eine sehr gute Flockung besonders bei Anwesenheit von Leim (Bild 18).

Einzelproben	Verbrauch an Poly-DADMAC oder Pes-Na (ml)		($\mu\text{S/cm}$)
K-St. (3 Gew.-%)	1,62	8,7	159
K-St. (3 Gew.-%) mit Leim	3,81	9,32	105
PAC (1:1000)	19,25	4,36	889

Überstand	Trübung (TE)	PCD Verbrauch an Poly-DADMAC (ml)	pH-Wert	Leitfähigkeit ($\mu\text{S/cm}$)
50 ml Überstand von				
K-St. + PAC (1:1000)	2,1	0,31	7,7	228
K-St. + PAC (1:1000) mit Leim	1,4	0,38	8,0	233

Bild 17: unten: Änderung der Wassereigenschaften von K-St im Überstand nach 55 min Flockung mit PAC durch Leim (0,56 mg/l = etwa 0,056 M.-%). Oben: Eigenschaften der Ausgangsmaterialien. Polyelektrolytverbrauch pro 20 ml Probe (K-St Einzelprobe und Überstand nach Flockung) bzw. pro 10 ml Probe (PAC).

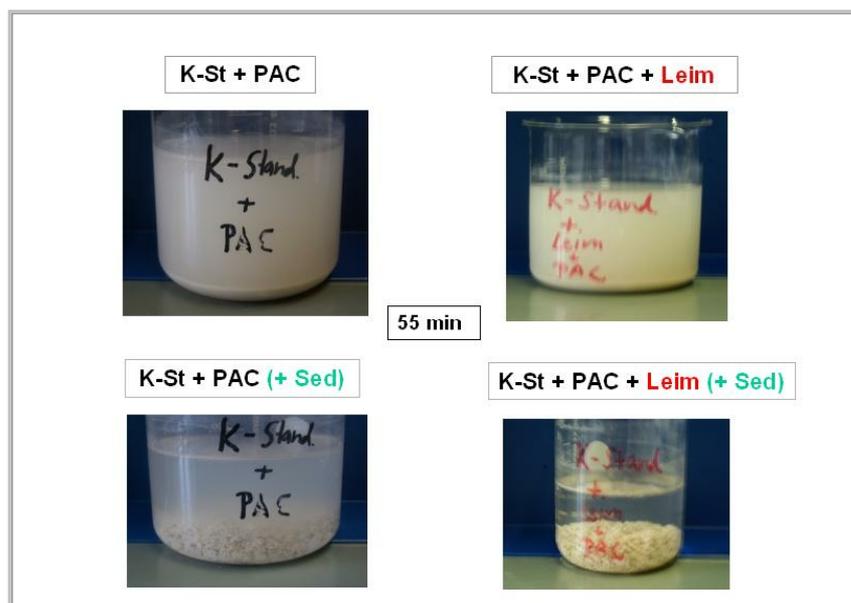


Bild 18: Änderung der Flockungsqualität von K-St durch Leim. Oben: ohne Fällungsmittel Sedifloc (kurz „Sed“), unten: mit Sedifloc (Zugabemenge PAC nach Berechnung aus Ladungsmenge; Zugabemenge Sedifloc gemäß visueller Beurteilung der Flockungsqualität (analog betrieblicher Vorgehensweise))

Da für Keramag und Interbau ähnliche Fragestellungen zur Eignung der Ladungsmessung von Interesse waren, wurden grundsätzliche *Online-Erfahrungen* mit dem Müttek-Gerät bei Interbau gesammelt, die von Keramag mit genutzt werden können.

Koramic, Bogen

Das Werk Bogen repräsentiert eine weitere Anwendung von Flockungssystemen, deren Kontrolle, Steuerung und Qualitätssicherung bisher unzufriedenstellend verläuft. Die firmeneigenen Tone enthalten grobkörnige Komponenten von Holz und Kohle, die mittels Siebung und Hydrozyklon aus einer hierfür hergestellten Suspension entfernt werden (Rohstoffwäsche). Diese Rohstoffsuspension wird vor Passieren des Hydrozyklons als „Washton“ bezeichnet, und nach dem Hydrozyklon als „Tonsuspension“. Zur Dachziegelherstellung wird die Suspension mit einem Flockungsmittel und einem Fällmittel versetzt und mittels Kammerfilterpresse entwässert. Der abgepresste Ton wird gemeinsam mit einem weiteren Rohstoff (Lehm) zur Dachziegelherstellung verwendet. Das Wasser aus der Kammerfilterpresse wird jeweils etwa zwei Wochen lang im Kreislauf zur Herstellung der Suspension geführt und nach Passieren eines Absetzbeckens eingeleitet. Auch in diesem Prozess verläuft die Steuerung für die Zudosierung des Flockungsmittels außerordentlich unzufriedenstellend (radiometrische Dichtemessung in der Zuführung zur Presse). Überflockungsereignisse werden vermutet, ohne nachweisbar zu sein; ebenso hieraus resultierende Prozessunsicherheiten bei der Dachziegelherstellung aufgrund großer Flockungsmittelreste im Ton.

Das Unternehmen sucht deshalb ebenfalls nach Möglichkeiten, den Flockungsprozess zuverlässig online zu kontrollieren und zu steuern. Damit soll die Wiederverwendungsrate des Wassers im Aufbereitungsprozess erhöht, die Flockungsmittelkonzentration im eingeleiteten Abwasser verringert und die Prozesssicherheit für die Dachziegelproduktion erhöht werden.

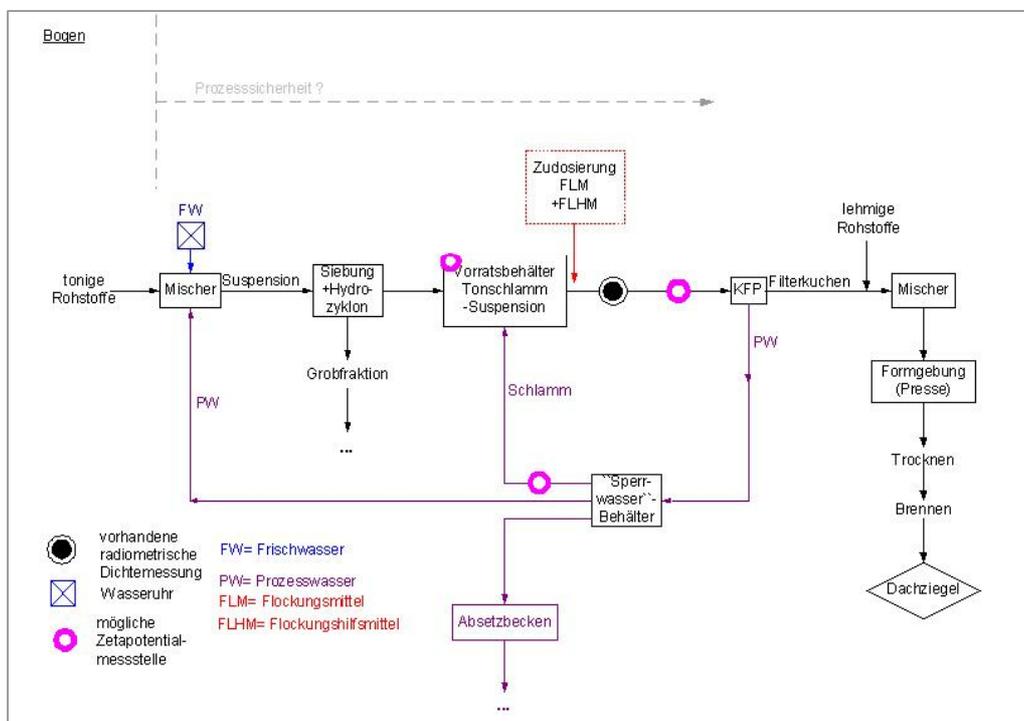


Bild 19: Fließdiagramm der Prozesswasserströme bei Bogen

Das Fließbild der Wasserströme ist in Bild 19 dargestellt. Im Rahmen der Bestandsaufnahme wurde festgestellt, dass das Flockungs- und Fällungssystem, mit dem derzeit gearbeitet wird, aus einem kationisch wirksamen Polyelektrolyt, einem Polydadmac (Produkt-

name „Zetag“) besteht, sowie dem anschließenden Fällen mit einem anionischen Mittel, welches aus einer Mischung von 2 anionischen Polyacrylamiden besteht, welches vor allem zur mineralischen Rohstoffaufbereitung und –verarbeitung verwendet wird. Typische Anwendungsbeispiele für diese speziellen anionischen Fällmittel sind die Kaolin-Eindickung, die Sedimentation von Kieswaschwässern mit hohen Lehmantilen und die Filtration von Sanden. Dieses Mittel ist gemäß Herstellerangaben besonders gut geeignet für Prozesswässer, deren Feststoffe anschließend (so wie bei Bogen der Fall) mittels Druckfiltration entwässert werden. Seitens Bogen wird vermutet, dass Probleme mit der Flockungsqualität möglicherweise mit den hohen Sandgehalten im Wasser sowie der hohen Schwankungsbreite des Sandgehaltes zusammenhängen.

Messungen in Standard-Prozesswasser („B-Standard“):

Auch für Bogen wurden Standard-Prozesswasserproben (nachfolgend kurz „B-Standard“) zur Verfügung gestellt, die im Labormaßstab zunächst im Hinblick auf die Entwicklung der Ladung und die Flockungsqualität bei Flockung und Fällung nach Betriebsbedingungen untersucht wurden. Hierzu wurde zunächst sowohl der Washton vor Hydrozyklon, als auch die Suspension nach Hydrozyklon verwendet. Die Korngrößenverteilung ist Bild 1-A3 im Anhang zu entnehmen. *Aufgrund der hohen betrieblichen Feststoffkonzentration (27 M.-%) der Suspension vor Flockung/Fällung, sowie der großen Konzentrationen an grobkörnigem Material (Sand), die zu Verschleiß führen würden, kann eine Ladungsmessung mittels Streaming-Current-Verfahren nicht im Original-Prozesswasser erfolgen.*

Versuche, eine Ladungsmessung in der abgesiebten Suspension kleiner 125 µm durchzuführen, führten zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen. Der abgesiebte Anteil in der Suspension nach Hydrozyklon, die mit Flockungs- und Fällmitteln versetzt wird, mit einem Anteil von 76,5 M.-% erheblich; eine saubere Absiebung ohne Zugabe von Wasser im Sinne einer Nasssiebung ist wegen der hohen Feststoffkonzentration nicht möglich.

Deshalb wurde versucht, die Ladung über den Umweg einer Rücktitration zu ermitteln. Hierbei wird die Gesamtprobe mit dem geeigneten Polyelektrolyt übertitriert; anschließend wird mit dem entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyt nach Abtrennen der Feststoffe mittels Zentrifuge „rücktitriert“; die Menge des vorher durch Flockung gebundenen ursprünglichen Elektrolytes wird aus der rücktitrierten Menge rechnerisch bestimmt. Auch diese Versuche führten zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen.

Die meisten Flockungsversuche erfolgten deshalb zunächst ohne Ladungsmessung. Ziel war es, den Einfluss verschiedener Rahmenbedingungen auf die Flockungsqualität festzustellen. Im Rahmen einzelner ausgewählter Flockungsversuche wurde die Ladung im Überstand nach Flockung gemessen.

pH-Abhängigkeit der Ladung von Flockungs- und Fällmittel

Die Ladung des Flockungs- und des Fällmittels wurde auch für Bogen zunächst in Abhängigkeit vom pH-Wert ermittelt. Die Ergebnisse sind den Bildern 20 und 21 zu entnehmen.

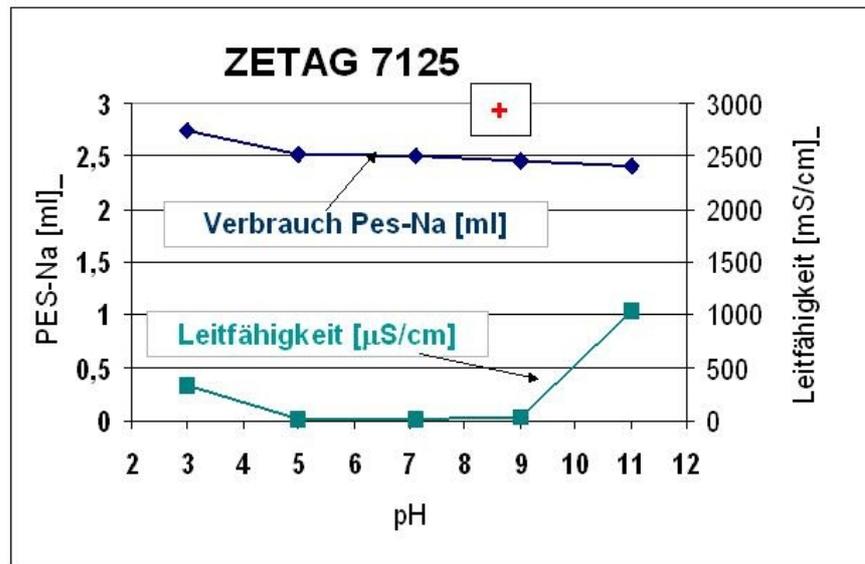


Bild 20: pH-Abhängigkeit von Ladung und Leitfähigkeit des kationischen Flockungsmittels Zetag

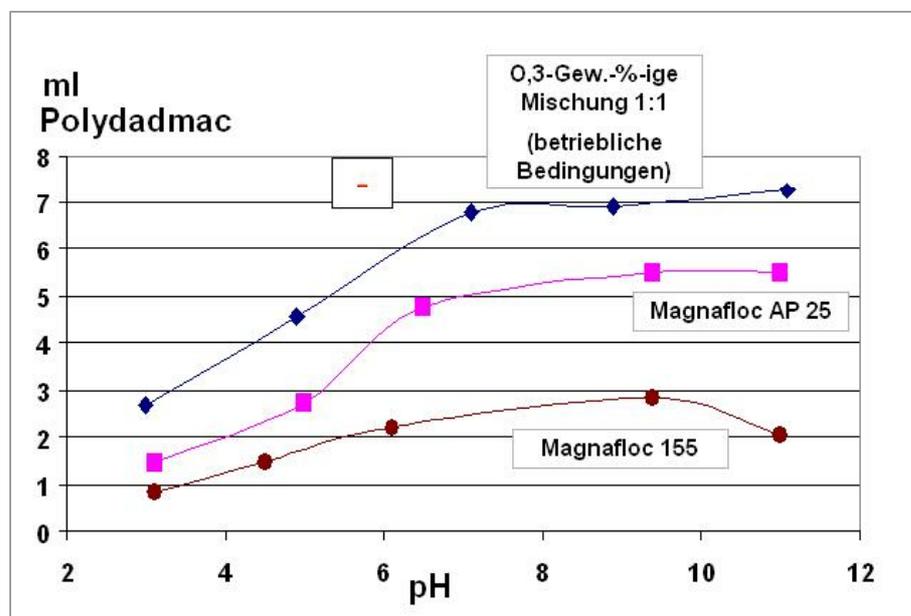


Bild 21: pH-Abhängigkeit von Ladung und Leitfähigkeit des anionischen Flockungsmittels Magnafloc

Im Flockungsmittel Zetag ist die Ladung unabhängig vom pH-Wert immer positiv, im Fällmittel Magnafloc immer negativ.

Flockungsversuche mit Variation der Rahmenbedingungen

Die Flockungsversuche erfolgten analog der betrieblichen Vorgehensweise (Bild 2-A3). Die Standardflockung zeigt eine sehr gute Flockungsqualität:

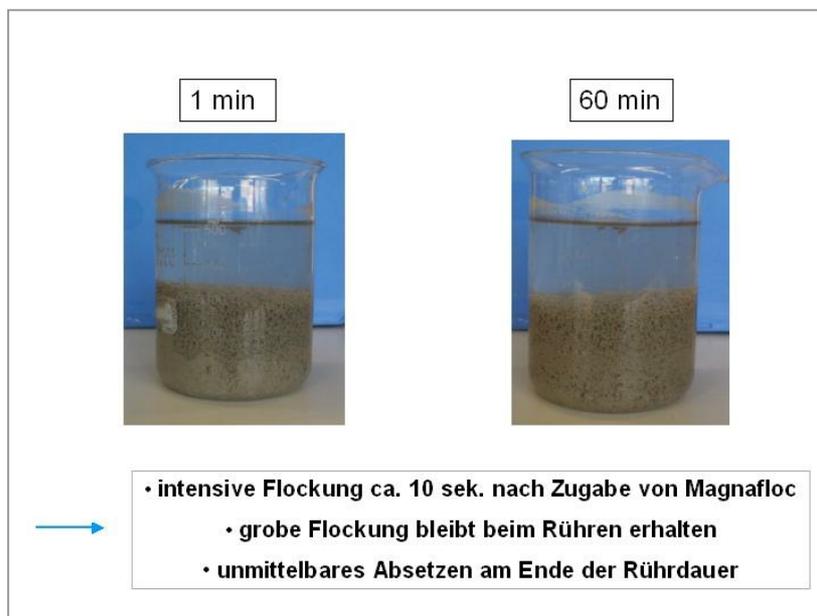


Bild 22: Standard-Flockung, visuelle Begutachtung im Labormaßstab

Bei **Zugabe von Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel in umgekehrter Reihenfolge** wurde bei den visuellen Flockungsversuchen eine ähnliche Flockungsqualität festgestellt wie bei Standardbedingungen. Die Flocken sind allerdings subjektiv betrachtet etwas gröber bei umgekehrter Reihenfolge; die Trübung im Überstand etwas geringer (Bild 3-A3 im Anhang). Um den genauen **Einfluss der einzelnen Flockungs(hilfs-)mittel auf die Flockungsqualität** beurteilen zu können, wurden diese einzeln zugegeben und die Flockung visuell beurteilt (Bilder 4a-A3 bis 4d-A3). Das kationische Flockungsmittel Zetag bewirkt demnach zunächst ein Ansteifen der Suspension; das anionische Hilfsmittel Magnafloc AP 25 deutliche Flockenbildung, die schnell durch *weiteres Rühren* zerstört werden, und das ebenfalls anionische Magnafloc 155 allein zeigt wie Zetag lediglich ein Ansteifen der Suspension. Die Mischung der beiden anionischen Magnafloc-Komponenten bewirkt dagegen eine deutliche Flockenbildung, die *durch Rühren* ebenfalls zerstört werden. Bei Zugabe der Mittel gemäß betrieblicher Reihenfolge (erst Zetag, dann die Magnafloc-Mischung) mit jeweils nach Zugabe der Komponenten **verlängerter Rührdauer** zeigt sich eine Zerstörung der Flockung nach Zetag-Zugabe; jedoch weiterhin grober Flockung nach anschließender Magnafloc-Zugabe (Bild 5a-A3). Wird die Suspension erst nach kompletter regulärer Zugabe aller Komponenten *länger gerührt*, werden die Flocken durch die längere Scherdauer wiederum deutlich verkleinert (Bild 5b-A3). Die *Umkehrung der Zugabereihenfolge bei verlängerter Scherdauer* ergibt ähnliche Verhältnisse, jedoch grundsätzlich kleinere Flocken (Bilder 6a-A3 und 6b-A3).

In weiteren Versuchen wurde der Einsatz der beiden kationisch geladenen Flockungsmittel auf Basis von **Polyaluminiumchloriden** von Keramag („PAC“) und von Interbau („PAX“) anstelle des bei Bogen eingesetzten ebenfalls kationisch geladenen Flockungs-

mittels „Zetag“ mit anschließender anionischer Flockungshilfe (Magnafloc-Gemisch) erprobt. Ziel dieser Versuche war es, durch eine rein kationische Flockung zu erreichen, mittels Ladungsmessung im gesiebten Material (kleiner 125 µm) eine sicherere Steuerung der Flockungsmitteldosierung im System der Fa. Boden zu erreichen. *Beide alternativen Flockungsmittel ergaben jedoch keine gute Flockung (visuelle Beurteilung).*

Flockungsversuche mit Ladungsmessung im zentrifugierten Überstand nach Flockung

Eine Versuchsserie befasste sich mit dem **Einfluss der Menge an Flockungs-/hilfsmittel auf Flockungsqualität und Oberflächenladung im Überstand nach Flockung**. Die Versuchsbedingungen sind Bild 2-A3 zu entnehmen. Für die Ladungsmessung wurde zusätzlich jede Probe mit 4000 UpM 15 Minuten lang zentrifugiert; aus dem Überstand wurden 10 ml entnommen; in dieser Probe wurde jeweils die Ladung mittels Labor-PCD, sowie pH-Wert und Leitfähigkeit gemessen.

Die Ergebnisse sind den Bildern 7-A3 bis 10-A3 im Anhang zu entnehmen. Zusammengefasst sind die derzeit betrieblich verwendeten Mengen an Flockungs- und Fällmittel die optimalen Mengen.

Die hierbei erprobte Vorgehensweise stellt die wahrscheinlich einzige durchführbare Möglichkeit dar, um die Flockung der speziellen Prozesswässer von Bogen mittels Ladungsmessung zu kontrollieren und ggf. auch online zu steuern, da die Absiebung grober Bestandteile wegen der hohen Feststoffkonzentration nicht effizient möglich ist. Ob eine Ladungsmessung im Zentrifugat nach Flockung betrieblich möglich ist, ist eine Frage der Wirtschaftlichkeit, die im Rahmen des Vorhabens nicht geklärt werden konnte.

Die beste Flockung wurde mit dem bei Bogen derzeit betriebenen System, mit den derzeit betrieblich eingesetzten Mengen von Zetag und Magnafloc festgestellt.

Rath, Mönchengladbach/Krummnussbaum (Österreich)

Der Einsatz von Flockungssystemen bei Rath besteht in der Herstellung keramischer Vakuum-Formteile, die zur Wärmeisolierung im Ofen- und Gerätebau eingesetzt werden. Die Formteile werden mittels Vakuumsaugverfahren aus einer Suspension oxidkeramischer Dämm-Rohstoffe, Binder und Füllstoffe hergestellt. Durch Zugabe von Flockungsmitteln kommt es zu einer Koagulation, deren Qualität entscheidend die Eigenschaften der Fertigprodukte bestimmt. Bei Rath war der gesamte Flockungsprozess bisher kaum Gegenstand grundlegender Untersuchungen; die Mischungen sind empirisch zusammengestellt und historisch bedingt vielfältig zusammengesetzt; ein Messverfahren zur Kontrolle der Flockungsprozesse existiert nicht. Bei einigen Versätzen wird das Wasser im Kreislauf geführt (Häufigkeit ist abhängig vom Auftragsvolumen, maximal etwa 20-30-mal); bei sehr hochwertigen Versätzen dagegen nicht.

Die zahlreichen Versätze beruhen vorwiegend auf Erfahrungswerten. Um die angestrebte Rohdichte (Wärmedämmung) und Festigkeit nach dem Trocknen prozesssicher zu erzielen, besteht der Bedarf nach systematischen Untersuchungen zu den Mechanismen der Flockung. Weiterhin soll möglichst wenig wertvoller Rohstoff durch die Flockungseigenschaften (Resttrübe) in der Suspension verloren gehen; evtl. auftretende Überflockung soll möglichst anhand von Ladungsmessungen festgestellt werden. In weiteren Schritten besteht der Bedarf nach Optimierung von Versätzen im Hinblick auf die Flockung.

Das Unternehmen ist sehr interessiert an einer geeigneten Messmethode zum Feststellen der minimal erforderlichen Flockungsmittelmenge. Damit wird die Erhöhung der Wiederverwendungsrate, die Minimierung des Flockungsmittelverbrauchs und der Wasserverschmutzung sowie eine erhöhte Prozesssicherheit angestrebt. Bei solchermaßen verbesserter Herstellung ist neben der angestrebten Wassereinsparung um etwa 30 % (von derzeit 1500 m³ pro Jahr eingeleitetem Wasser) außerdem mit einer gleichmäßigeren Verteilung der Dämm-Rohstoffe im Produkt zu rechnen, die eine verringerte Wärmeleitfähigkeit zur Folge hat. Daraus würden Energiesparpotentiale beim Anwender resultieren. Eine weitere Konsequenz der besseren Homogenität ist die Erhöhung der mechanischen Beständigkeit der Produkte, die eine längere Lebensdauer der Erzeugnisse bewirkt. Auch hier kommt die Ladungsmessung infrage. In einem Vorversuch mit einem häufig verwendeten Versatz der Fa. Rath war die grundsätzliche Eignung des Messgerätes „SZP 06“ bereits vor Beginn des Vorhabens nachgewiesen worden. Das SZP wurde speziell zur Kontrolle der Suspensionen bei der Papierherstellung mit langfaserigen Bestandteilen entwickelt und ist in dieser Branche gut etabliert. Alle Ladungsmessungen mit dem SZP 06 für Rath erfolgten durch Müttek. Einzelheiten zu diesem ebenfalls auf dem streaming-current-Verfahren beruhenden Messgerät sind dem Anhang zu entnehmen (Bild 1a-A4 und 1b-A4).

Die **Bestandsaufnahme** erfolgte repräsentativ in Krummnussbaum. Die Herstellung der Dämmstoffe erfolgt durch Mischen von Al₂O₃-Dämmrohstoffen, Al₂O₃-Füllstoffen und verschiedenen anorganischen Bindern auf der Basis von AlOOH- oder Kieselolen mit Wasser und anschließende Ausflockung mit einer kationischen Stärke. Anschliessend wird die Suspension in eine Form überführt und dort das Wasser über ein Vakuum-Saugverfahren abgetrennt. Der Verfahrensablauf mit den Wasserströmen ist Bild 26 zu entnehmen.

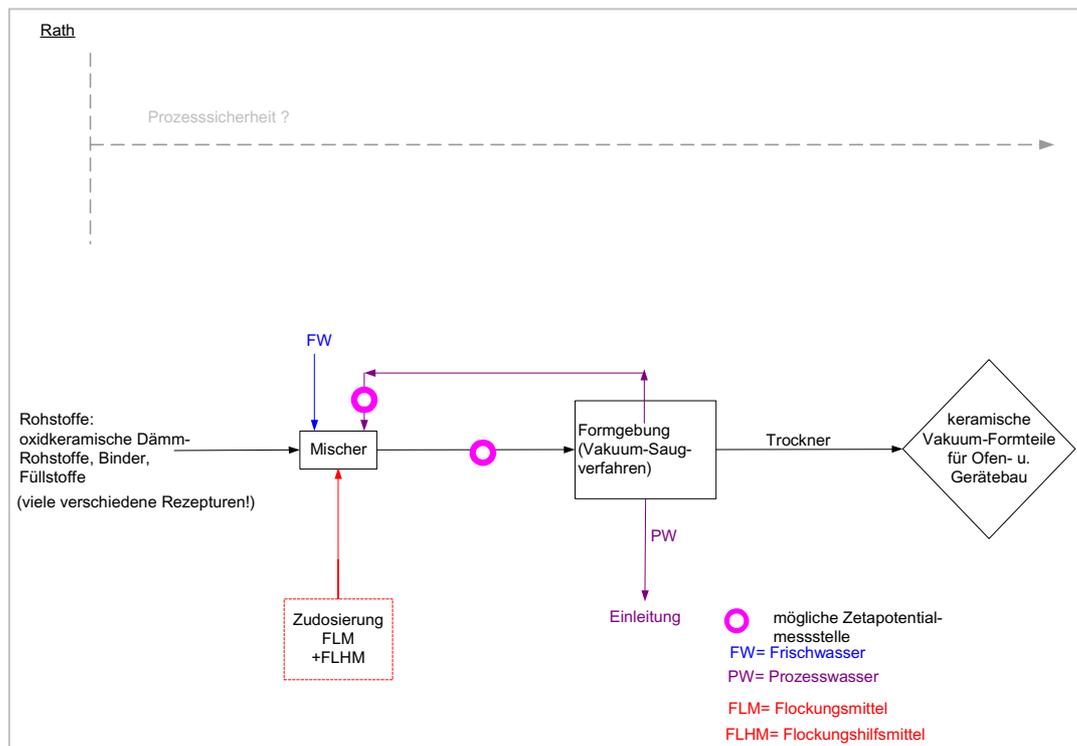


Bild 23: Fließdiagramm der Prozesswasserströme bei Rath

Messungen in 3 typischen Standardversätzen

Ladung und pH-Abhängigkeit der Einzelrohstoffe, Variation der Wassersorte

In Zusammenarbeit und Abstimmung mit der Forschungs- und Entwicklungsabteilung in Mönchengladbach wurden 3 Standardversätze mit den Bezeichnungen V1-O, V2-O und V3-D für die Ausflockung der Aluminiumoxidhaltigen Dämmstoffe der Fa. Rath ausgewählt, die in Mönchengladbach entwickelt und in den beiden Werken in Meißen und in Krumnussbaum (Österreich) produziert werden. Einzelheiten zur Zusammensetzung sind Bild 24 zu entnehmen.

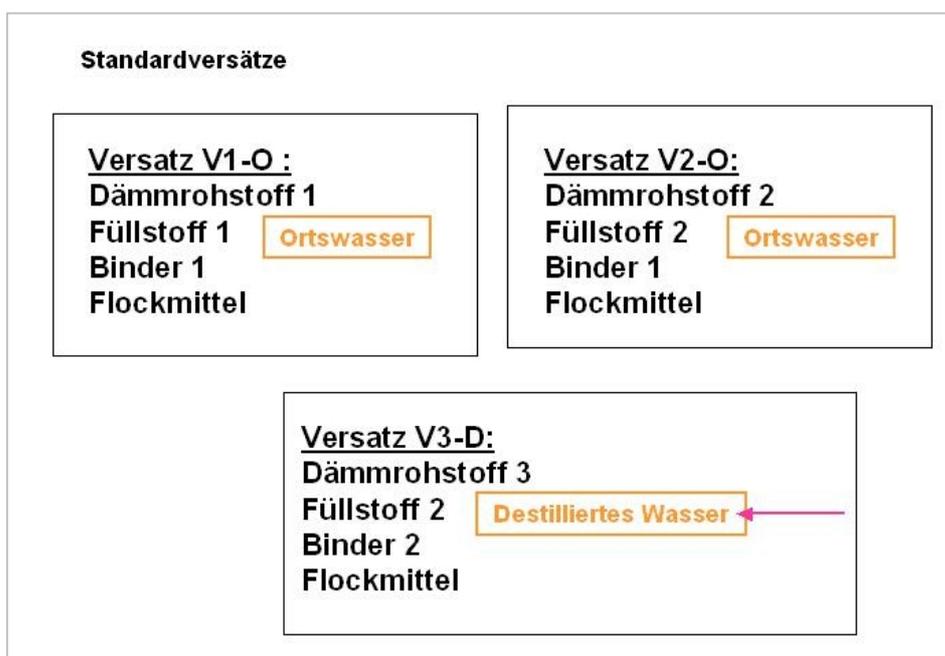


Bild 24: Standard-Versätze V1 bis V3.
Ortswasser = firmeninterne Bezeichnung für Leitungswasser.

Die Rohstoffe wurden zunächst einzeln mittels Ladungsmessung charakterisiert. Für die Dämm-Rohstoffe wurde wegen ihrer Ausmaße das SZP 06 eingesetzt, für die übrigen Rohstoffe das PCD 06. Die Ergebnisse sind dem Anhang zu entnehmen (Bild 2a-A4 bis Bild 5-A4).

Es wurde festgestellt, dass die *Dämmrohstoffe 1* in **deionisiertem Wasser positiv, in Leitungswasser jedoch negativ geladen** sind (Ausnahme: negative Ladung in destilliertem Wasser nach Einlagerung der Dämmrohstoffe über Nacht); vgl. Bild 2a-A4. Es zeigte sich, dass der pH-Wert hierfür verantwortlich ist (Leitungswasser: pH = 7; deionisiertes Wasser pH = 5,5). Durch eine Absenkung des pH-Wertes im Leitungswasser von *pH 7 auf 5,5* mit HCl wurde eine Änderung des Ladungsvorzeichens von negativ auf positiv festgestellt. *Bei einem pH-Wert von etwa 6 ist somit ein isoelektrischer Punkt (kurz: ieP) zu verzeichnen.*

Die *übrigen Rohstoffe* sind bis auf die Stärke und Binder 2 bei den untersuchten pH-Werten (5,5 und 7) *negativ geladen* (Bild 2b-A4, 2c-A4, 3-A4 und 5-A4).

Binder 2 (Bild 3-A4) ist bei einem pH-Wert von 5,5 *positiv* geladen, bei *pH 7 dagegen negativ*. Auch hier befindet sich also bei einem pH-Wert von etwa 6 ein *ieP*.

Die Stärke (Bild 4-A4) als kationisches Flockungsmittel zeigt bei pH 7 in Leitungswasser eine drastisch erhöhte Ladung im Vergleich zu pH 5,5 (destilliertes Wasser). Handelsübliche Stärke wird – ähnlich wie Glasurleim oder die Polyaluminiumchloride – üblicherweise im Hinblick auf ihre Eigenschaften nicht gut charakterisiert: weder vom Hersteller, noch vom Anwender werden Produkteigenschaften verschiedener Chargen analysiert. Auch in diesem Fall ist eine Qualitätskontrolle durch Ladungsmessung eine denkbare und vergleichsweise einfache Möglichkeit.

Flockungsversuche in den Standardversätzen unter Beobachtung der Entwicklung der Ladung während der Rohstoffzugabe

Die Labor-Flockungsversuche erfolgten wie in Bild 6-A4 dargestellt.

Die *Entwicklung der Ladung bei sukzessiver Zugabe der Rohstoffe analog den betrieblichen Bedingungen* wurde mittels SZP-Messung und visueller Beurteilung für jeden Versatz untersucht; für die visuelle Begutachtung erfolgten weitere Versuche mit Variation der Wassersorte.

In *Versatz 1 mit „Ortswasser“* (nachfolgend kurz „**V1-O**“) zeigte sich, dass die negative Ladung aller Bestandteile bis zur Zugabe des Binders die Gesamtladung im System nach und nach erhöht. Da hier Ortswasser = Leitungswasser verwendet wird mit einem pH-Wert von 7, sind auch die Dämmrohstoffe 1 hier bei Betriebsbedingungen negativ geladen. Bei Zugabe der kationischen Stärke wird die Ladung deutlich verringert, bleibt jedoch im negativen Bereich (Bild 7a-A4). Die Flockung verläuft im Hinblick auf die Ladungsentwicklung mit dem vorhandenen Versatz optimal (Ladungsausgleich bis kurz unterhalb des *ieP*). Die visuelle Beurteilung der Flockung zeigt allerdings bei Verwendung von destilliertem Wasser eine geringe Trübung im Überstand, sowie gröbere Flocken (Bild 7b-A4) als bei Verwendung von Ortswasser (Leitungswasser), welches es für diesen Versatz betrieblich eingesetzt wird.

Versatz 2, ebenfalls mit Ortswasser („V2-O“), zeigt analoge Verhältnisse im Hinblick auf die Entwicklung der Ladung (Bilder 8a-A4 und 8b-A4) wie V1-O. Die Flockungsqualität ist in diesem Versatz mit Ortswasser zumindest genauso gut wie mit den anderen Wassersorten.

Versatz 3, mit höherwertigen Dämmrohstoffen hergestellt als V1 und V2 (so genannter „Hochwertversatz“), wird mit *destilliertem Wasser* produziert („**V3-D**“). Die Ladung ist hier bei Zugabe des Füllstoffes so hoch negativ, dass der Messbereich des SZP überschritten wurde. Auch die Zugabe von Binder 2, der beim pH-Wert von destilliertem Wasser (pH etwa 5) positiv geladen ist (im Gegensatz dazu beim pH-Wert von Leitungs- oder Ortswasser (pH 7) negativ geladen), verringert die Ladung nicht genügend, um Werte innerhalb des Messbereiches zu erhalten. Erst die Zugabe der Stärke verringert die Ladung bis zum *ieP* und darüber hinaus, sodass im Endeffekt positive Ladung aus der Flockung resultiert (Bild 9a-A4). Der Vergleich der Flockungsqualität bei Verwendung verschiedener Wassersorten zeigt die beste Flockung bei Verwendung von Ortswasser (pH 7), vgl. Bild 9b-A4.

Zu diesem Zeitpunkt stellte sich heraus, dass in der *Produktion für V3-D* der pH-Wert vor Zugabe des Flockungsmittels auf *pH 7* eingestellt wird. V3-D wurde daraufhin bei verschiedenen pH-Werten untersucht. Es zeigte sich hierbei deutlich, dass ab pH 7 – also ab

dem pH-Wert, bei dem der Binder von negativen in positive Ladung umschlägt – die *Flockung deutlich verbessert* wird (Bilder 10-A4 und 11-A4).

Flockungsversuche ohne Ladungsmessung: Variation der Rührdauer bei verschiedenen pH-Werten und mit alternativen Rohstoffen

Die nachfolgend beschriebenen Versuche erfolgten im FGK ohne Ladungsmessung. Ziel war es, zunächst grundlegende Einflüsse wie Rührdauer und die Variation von Versatzbestandteilen auf die Flockungsqualität zu erfassen.

Die Variation der Rührdauer in V3-D nach Zugabe aller Versatzbestandteile einschließlich Stärke in einem Bereich von 0,5 bis 6 Minuten zeigt erwartungsgemäß die beste Flockung bei minimaler Rührdauer; sowohl bei „natürlichem“ pH-Wert von 4,7, als auch bei auf pH 7 eingestelltem Wert (Bilder 12-A4 und 13-A4).

Die ***Erhöhung der Stärkemenge um 10 M.-%*** führte nicht zu verbesserter Flockung, ebenso die Einlagerung der Dämmrohstoffe für 24 Stunden im destillierten Wasser vor Beginn der Flockungsversuche (Bilder 14-A4 und 15-A4).

Zu den Mechanismen der chemisch/physikalischen Vorgänge beim Flockungsvorgang durch Stärke in den vorhandenen Systemen der Fa. Rath wird vermutet, dass die Stärke vor allem die eingesetzten Binder chemisch flockt (hoch geladene Stickstoffgruppen), und dass dabei die Dämmrohstoffe mechanisch mitgeflockt werden. Nachfolgend wurde in ***V3-D die Stärkesorte variiert***. Aufgrund von Recherchen nach technologisch und wirtschaftlich geeigneten Materialien wurden die Versuche mit Produkten der Fa. Emsland-Stärke GmbH, Emlichheim durchgeführt. Aufgrund ihrer Eigenschaften, die mit denen der bei Rath eingesetzten Standard-Stärke vergleichbar sind, wurden die Produkte „Empresol N“, Empresol NE 25 E sowie Empresol NE 60 ausgewählt. Die größte Ähnlichkeit mit der Standard-Stärke von Rath weist Empresol N auf, sowohl im Hinblick auf Substitutionsgrad und Morphologie, als auch im Flockungsverhalten in V3-D (Bilder 16-A4 und 17-A4).

Die Stärke Empresol N bewirkt bei pH 7 sogar eine Flockung mit noch klarerem Überstand und größeren Flocken als der entsprechende Standard-Versatz bei pH 7.

In weiteren Versuchen wurde in ***V3-D die Bindersorte variiert***. Dieser Versatz, der üblicherweise mit Binder 2 auf der Basis von AlOOH produziert wird, wurde mit zwei alternativen AlOOH-Bindern (nachfolgend „Binder 3“ und „Binder 4“) hergestellt, welche von Fa. Rath zur Verfügung gestellt wurden. Die *pH-Abhängigkeit dieser Binder im Vergleich zu Binder 2* ist Bild 25 zu entnehmen.

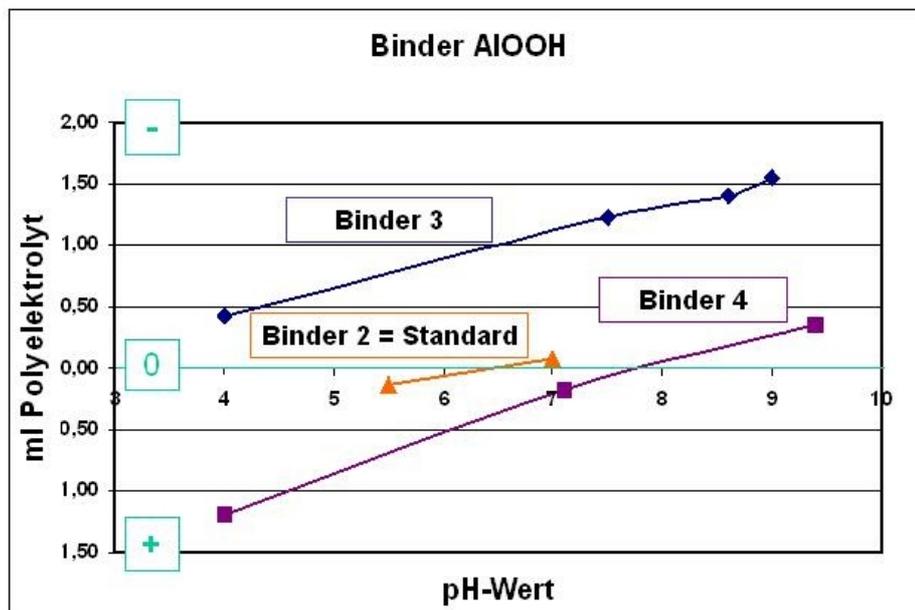


Bild 25: pH-Abhängigkeit verschiedener AIOOH-Binder für Versatz V3-D. Verbrauch Polyelektrolyt in 10 ml Probe. Konzentration Binder analog den betrieblichen Bedingungen

Die nachfolgenden Flockungsversuche wurden zur Vereinheitlichung der Flockungsversuche mit einem Ankerrührer (Bild 19-A4) durchgeführt.

Bild 25 ist zu entnehmen, dass **Binder 4** genauso wie Binder 2 (Standard) einen iep durchfährt. Binder 4 ist *unterhalb von pH 7 positiv geladen* und wird demnach im sauren Milieu von der kationischen Stärke nicht durch Ladungsausgleich geflockt.

Flockungsversuche im Labormaßstab zur Beurteilung der Qualität bei unterschiedlichen pH-Werten zeigen, dass mit Binder 4 bei pH 7 (analog betrieblicher Einstellung für V3-D) und bei pH 9 sogar *etwas bessere Flockungsqualität und geringere Trübe im Überstand* zu verzeichnen sind als mit Binder 2; vgl. Bild 21-A4 und Bild 22-A4.

Binder 3 ist im Gegensatz zum Standard-Binder 2 und zu Binder 4 auch bei pH-Werten unterhalb von 7 anionisch und wird somit durch die kationische Stärke vermutlich bei allen pH-Werten mittels Ladungsausgleich geflockt. Die Flockungsqualität bei „natürlichen“ pH-Wert von 8,5 für Binder 3 ist vergleichbar mit derjenigen des Standardversatzes mit Binder 2 bei pH 7 und 9 (Bild 23-A4).

Als Fazit aus den Versuchen mit alternativen Bindern in Versatz V3-D ist festzustellen, dass mit Binder 4 bei pH 7 eine etwas bessere Flockung im Vergleich zu Standard-Bedingungen (Binder 2, pH 7) zu verzeichnen ist. Ob sich diese Bedingungen positiv auf den Verbrauch an Stärke, die Wasserverschmutzung sowie die Produkteigenschaften der fertiggestellten Dämmstoffe auswirken, bleibt zu überprüfen, da es im Rahmen des Vorhabens wegen des großen Gesamtaufwandes der Laborversuche nicht nachvollzogen werden konnte.

In einem weiteren Versuch wurden wegen der positiven Ergebnisse der Vorversuche in **V3-D sowohl Binder 4 (anstelle von Binder 2), als auch Empresol N (anstelle der Standard-Rath-Stärke) bei pH 7 und 9** einem visuellen Flockungsversuch unterzogen. Die pH-Abhängigkeit der Ladung beider Stärkesorten wurde vorher ermittelt (Bild 24-A4); sie zeigt einen ähnlichen Verlauf für die beiden Proben. *Die Flockungsversuche zeigen für beide Versatzvarianten ähnlich gute Flockungsergebnisse (Bild 25-A4), und im Vergleich zum Versatz mit Binder 4, jedoch mit Rath-Stärke, noch etwas bessere Flockungsqualität.*

Nach diesen Versuchen wurde **der Einfluss der Rührdauer auf die Flockungsqualität in V3-D mit alternativem Binder und alternativer Stärke** untersucht.

Da sich bei den beschriebenen Flockungsversuchen mittels Ankerrührer deutlich gezeigt hatte, dass die Aussage zur Flockungsqualität hiermit ungenauer wurde als bei reproduzierbarem manuellen Rühren (Bild 26-A4), erfolgten die Flockungsversuche nachfolgend wieder unter manuellem Rühren.

Bild 28-A4 zeigt das Flockungsergebnis mit Binder 4 und Rath-Stärke (Standard) bei pH 9 (= optimal für Binder 4) bei unterschiedlicher Rührdauer; Bild 29-A4 den analogen Versuch mit Binder 4 und Stärke Empresol N bei pH 7. Beiden Versuchen gemeinsam ist das zu erwartende Ergebnis, das deutlich erkennbar ist: mit zunehmender Rührdauer verkleinern sich die Flocken wieder; der Überstand wird trüb. Der Vergleich der Flockungsergebnisse dieser beiden Versuche, dargestellt in Bild 30-A4 zeigt, dass **der Versatz mit Empresol N und Binder 4 etwas bessere Flockungsqualität liefert als der entsprechende Versatz mit Rath-Stärke.**

Als Fazit aus den Versuchen mit alternativen Bindern in Versatz V3-D ist festzustellen, dass mit Binder 4 bei pH 7 eine etwas bessere Flockung im Vergleich zu Standard-Bedingungen (Binder 2, pH 7) zu verzeichnen ist. Ob sich diese Bedingungen positiv auf den Verbrauch an Stärke, die Wasserverschmutzung sowie die Produkteigenschaften der fertiggestellten Dämmstoffe auswirken, bleibt zu überprüfen, da es im Rahmen des Vorhabens wegen des großen Gesamtaufwandes der Laborversuche nicht nachvollzogen werden konnte.

Für *Versatz V1-O* wurden einige *alternative Binder auf der Basis von Kieselsol* versuchsshalber eingesetzt. Die pH-Abhängigkeit der Binder im Vergleich zum Standard-Binder (Binder 1) ist Bild 26 zu entnehmen.

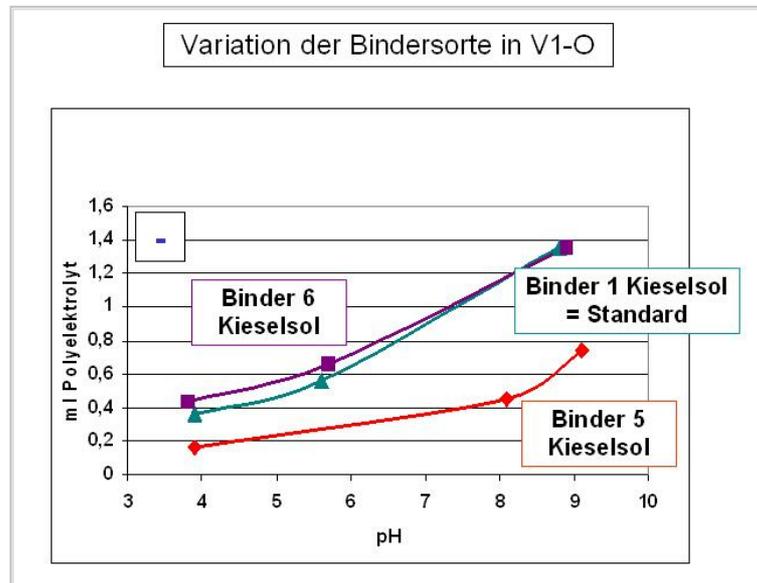


Bild 26: pH-Abhängigkeit verschiedener Kieselsol-Binder für Versatz V1-O. Verbrauch Polyelektrolyt in 10 ml Probe

Binder 6 verhält sich im Flockungsversuch bei natürlichem pH-Wert ähnlich wie der Standard-Binder (Binder 1); Binder 5 dagegen etwas schlechter (Bild 30-A4).

Zur *Simulation der Formgebung im Labormaßstab* wurden in Abstimmung mit Rath im FGK einige Kleinversuche durchgeführt, um einen vereinheitlichten Kontrollversuch zur Beurteilung der Produkteigenschaften zu etablieren. Der Versuch basiert auf festgelegten Filtrationsbedingungen und kann bei Bedarf als Grundlage für zukünftige Versuche der Fa. Rath dienen (Bild 31-A4).

Diskussion der Ergebnisse/Vergleich mit den ursprünglichen Zielen/ Ökologische/ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse:

Aus den *Laboruntersuchungen bei Keramag und Interbau* ergaben sich umfangreiche Möglichkeiten, den Einfluss von Inhaltsstoffen und weiteren Wassereigenschaften wie pH-Wert und Leitfähigkeit auf die Flockungsqualität und den Bedarf an Flockungsmittel genau zu identifizieren. Außerdem ergaben sich noch zusätzliche Einsatzmöglichkeiten der Messmethode im Rahmen des Prozesswasserbetriebs in der Keramikproduktion (z. B. Kontrolle der Alterung von Prozesshilfsmitteln oder Vergleich verschiedener Chargen derselben).

Messungen in Prozesswasser mit schlechter Flockungsqualität zeigten zudem sehr deutlich, dass bei sofortiger Kenntnis der Ladung im Wasser vor Flockung und/oder nach Flockung Über- oder Unterflockung mit all ihren Folgen (Personalaufwand, Prozessunsicherheiten bei Kreislaufführung) häufig vermieden werden könnte.

Die Erfahrung mit der *Online-Messung bei Interbau* zeigt insgesamt, dass die Ladungsmessung die Beherrschbarkeit des Flockungsprozesses deutlich verbessert, indem bei schlechter Flockungsqualität oder erhöhtem Flockungsmittelbedarf schneller in der richtigen Art und Weise (geringere oder erhöhte Flockungsmittelmenge) reagiert werden kann. Über- und Unterflockung sind deutlich früher erkennbar als ohne Ladungsmessung.

Technologisch machbar, aus wirtschaftlichen Gründen für die mittelständisch geprägte Keramikbranche jedoch höchstwahrscheinlich nicht realisierbar, wäre die zusätzliche Online-Kennntnis der Flockungsqualität (beispielsweise über optische Verfahren), der Feststoffkonzentration (beispielsweise über akustische Verfahren), sowie der organischen Inhaltsstoffe (z. B. TOC-Online-Messverfahren).

Vor allem die Ergebnisse der Online-Betriebsversuche bei *Interbau* ermöglichen Aussagen zu den voraussichtlichen Einsparpotentialen für Flockungsmittel und Frischwasser in der Keramikindustrie durch den Einsatz der Ladungsmessung. Bei Interbau konnte allein durch den Einsatz der Online-Ladungsmessung einschließlich automatisierter Steuerung der Flockungsmittelmenge bereits 30 % Flockungsmittel gespart werden. Aufgrund der langjährigen Erfahrungen von Mütek können hier nach Optimierung der Steuerungsparameter bis zu 50-70 % Ersparnis sicher erreicht werden. Dies bedeutet ein Erreichen bzw. Überschreiten der vorgegebenen Ziele zur Verringerung des Flockungsmittelverbrauchs (vgl. Tab. 1). Für Interbau ist dies unmittelbar aus den Betriebsversuchen ersichtlich. Die mögliche Wassereinsparung lässt sich für im Rahmen des Vorhabens für Interbau nicht quantifizieren, da Interbau seit der Nutzung von Regenwasser, die etwa zum Zeitpunkt der Bewilligung eingeführt wurde, abwasserfrei ist.

Die Kreislaufführung bei *Keramag* kann nach Abschluss des Vorhabens noch nicht gesteigert werden, da sich gezeigt hat, dass die Entfernung des Chlorids (aus dem Flockungsmittel) wegen Korrosionsschutz aller mit dem Prozesswasser in Kontakt kommenden Metallteile in jedem Fall notwendig ist. Hierfür der Einsatz der vorhandenen Umkehrosmoseanlage erforderlich, die Chlorid zwar sicher aus dem Wasser entfernt, sich jedoch mit Glasurleim zu schnell zusetzt. Dessen vorherige Entfernung aus dem Wasser ist derzeit noch nicht wirtschaftlich möglich.

Unternehmen mit ähnlichen Fragestellungen wie Keramag und Interbau, nämlich der Verbesserung der Flockungsmitteldosierung bei der Flockung keramischer Schmutzwässer mit dem Ziel, die Kreislaufführung zu verbessern, können durch das Verfahren durchaus in die Lage versetzt werden, eine Erhöhung der keramischen Wiederverwertung des gerei-

nigten Wassers über die gesetzlichen Vorgaben hinaus zu erzielen. Die gesetzlichen Vorgaben sind unterschiedlich – je nach erzeugtem keramischem Produkt –; die erzielbare Verbesserung gegenüber der jeweils gültigen rechtlichen Vorgabe kann deshalb nur im Einzelfall festgestellt werden.

Die Ladungsmessung bei *Bogen* erwies sich aufgrund der sehr groben Inhaltsstoffe und der hohen Feststoffkonzentration als umständlich. Selbst eine vergleichsweise einfache Absiebung der groben Bestandteile ist aufgrund der Feststoffkonzentration im Wasser nicht möglich; eine Ladungsmessung kann nur nach Zentrifugieren der geflockten Suspension erfolgen. Da das Fällmittel anionisch ist und der Flockungs-/Fällprozess nicht nur auf Ladungsausgleich beruht, konnte wegen der beschriebenen Messproblematik nicht geklärt werden, ob die Ladungsmessung als alternative Steuerungsmöglichkeit für dieses Prozesswasser geeignet ist. Es ist jedoch anzunehmen, dass die beschriebene Methodik zu umständlich und deshalb zu kostenaufwendig wäre.

Die Ladungsmessung in den Versätzen für *Rath* mittels SZP 06, in Verbindung mit dem PCD 06, hat sich als gut geeignetes Messverfahren zur Ermittlung der Prozessbedingungen im Herstellprozess der Dämmstoffe erwiesen. Wichtige Informationen wie die pH-Abhängigkeit der Ladung einzelner Rohstoffe können dabei behilflich sein, die langjährigen Beobachtungen in den verschiedenen Versätzen, beispielsweise bei Verwendung verschiedener Wassersorten, besser zu verstehen. Mit dem Verfahren ist eine prozessbegleitende Qualitätskontrolle durchaus sinnvoll und denkbar.

Die Optimierungsversuche zur Verbesserung der Flockungsqualität mit verschiedenen Versatzvariationen gaben erste Hinweise auf möglicherweise besser geeignete Versatzbestandteile als die bisher eingesetzten. Die Flockungsversuche in den ausgewählten Versätzen zeigten zudem, dass auch unabhängig von der Ladungsmessung bei systematischer Vorgehensweise wichtige Informationen zu den Flockungsmechanismen zu erhalten sind.

Der Einsatz alternativer Versatzkomponenten zeigte, dass es grundsätzlich sinnvoll sein kann, die verwendeten Einzelmaterialien im Hinblick auf ihre Ladung, ihr Verhalten bei verschiedenen pH-Werten und sonstigen Rahmenbedingungen (Wassersorte, Leitfähigkeit) mittels Ladungsmessung zu kontrollieren und in Verbindung mit der Beurteilung der Flockungsqualität zu verbessern. Hierzu steht in den nächsten Schritten aus, die mittels Ladungsmessung und Flockungsversuchen erprobten alternativen besseren Versätze im Hinblick auf die Endigenschaften der Produkte zu überprüfen. Hierzu gehören vor allem die Überprüfung der Rohdichte-, Wärmedämmungs- und Festigkeitseigenschaften der fertig geformten und getrockneten Bauteile. Erst danach kann hierzu eine Quantifizierung der einzusparenden Chemikalien (Flockungsmittel) sowie der möglichen Verringerung an Resttrübe im Abwasser erfolgen.

Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Vortrag beim 14. Keramiktag der BAM (Bundesanstalt für Materialwissenschaften) mit der DKG (Deutsche Keramische Gesellschaft), bereits gehalten am 9.5.08 in Berlin.

Vortrag bei der Sitzung des Fachausschusses Rohstoffe der DKG im Herbst 2008 (Datum noch nicht bekannt).

Fazit

Die Informationen, die über Ladungsmessung erhältlich sind, sowie speziell die automatisierte Steuerung der Flockungsmitteldosierung machen den Flockungsprozess deutlich beherrschbarer. Besonders bei Online-Erfassung der Ladung sind Über- oder Unterflockungsereignisse früher vorhersehbar, sodass früher mit der richtigen Änderung in der Flockungsmitteldosierung reagiert werden kann. Nach Optimierung der Steuerungsparameter kann eine Ersparnis der Flockungsmittelmenge bis hin zu 50-70 % erzielt werden. Die bessere Steuerung der Flockung mit Hilfe der Ladungsmessung führt insgesamt zu einer konstant besseren Wasserqualität, und damit in der Folge zu geringeren Problemen im keramischen Prozess im Falle der Wiederverwendung des gereinigten Wassers als Anmachwasser. Damit können grundsätzlich höhere Recyclingquoten erreicht werden als ohne Ladungsmessung, neben verringerten Personalkosten wegen der verbesserten Prozesssicherheit. Eine zusätzliche (Online-) Kenntnis zu den organischen Inhaltsstoffen, die zu schlechter Flockungsqualität führen können, sowie der Feststoffkonzentration und/oder der Flockengröße wäre optimal, wird jedoch in der mittelständisch geprägten Keramikindustrie aus Kostengründen sicher nicht realisiert werden. Das Online-Messgerät PZT 20 ist hervorragend zur automatisierten Flockungsmitteldosierung keramischer Schmutzwässer geeignet. Voraussetzung für den problemlosen Betrieb ist eine effiziente Absiebung grober Bestandteile größer 0,1 mm, etwa durch ein für keramische Wässer geeignetes Rüttelsieb. Eine Voraussetzung hierfür ist wiederum eine Feststoffkonzentration, die ein solches Absieben erlaubt. Die Kosten für das Online-Gerät werden für die mittelständisch geprägte Keramikbranche Deutschlands noch als zu hoch angesehen; die Entwicklung eines auf das Wesentliche reduzierten Online-Gerätes seitens Mütek könnte dieses Problem beseitigen.

Literaturverzeichnis:

- [Bec97] BECKER, B.: *Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU/IPPC) - Kommentar*, Verlag R.S.Schulz, Starnberg, 1997
- [Ber99] BERTHOLD, H. et al.: *Characterising the Deflocculation Behaviour of Kaolins and Clays Using Conventional and ESA Measurements*, Ber. DKG 76, No. 6, S. 20-26, 1999
- [Duk01] DUKHIN, A.S. et al.: *Acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions and emulsions*, Adv. in Colloid and Interface Science, 92, p. 73-132, 2001
- [Fri95] FRIEDRICH, H., MANSOUR, A.: *Partikelgrößenmessung in flüssigen Medien*, Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium 43 Heft 5, S. 53-66, 1995
- [Fri99] FRIEDRICH, J.: *Möglichkeiten zur Beeinflussung der Produktausbeute bei der Sprühtrocknung durch Wahl der Zerstäubungs- und Trocknungsparameter*, Dipl.-Arbeit, Dresden TU 1999
- [Her03] HERMEL, PROF. DR. W.: *Anwendungsorientierte Charakterisierung für pulvertechnologische Werkstoffe und Verfahren*, cfi/Ber. DKG 80, S.4 – 14, 2003
- [Hof64] HOFFMANN, U.: *Oberflächenladung und Rheologie der Tonminerale*, cfi/Ber. DKG 41, S. 680-685, 1964
- [Kno03] KNOTT, R.; PENNER, D.: *Optimierung von Flockungsanlagen mittels Zetapotentialmessung*, Keramische Zeitschrift Nr. 55, S. 412-417 2003
- [Kno97] KNOESCHE, C., FRIEDRICH, H., STINZ, M.: *Determination of Particle Size Distribution and Electrokinetic properties with the AcoustoSizer in Comparison with Other Methods*, Part. Syst. Charact. 14 S. 175-180, 1997
- [Koe00] KOENEMANN, H.-J.: *Gesetzliche Anforderungen an die Abwassereinleitung keramischer Betriebe im Hinblick auf Möglichkeiten und Grenzen der Brauchwasser-Wiederverwendung*, Keramische Zeitschrift 52, S. 418-421, 2000
- [Koe02] KOENEMANN, H.-J.; Probst, R.: *Brauchwasserrückführung in der Keramik-Industrie*, Ber. DKG 79, No. 9, D 20, 2002
- [Lei03] LEITNER, G; GERLACH, U; NEBELUNG, M.; OBENAU, P.: *Anwendungsorientierte Charakterisierung für pulvertechnologische Werkstoffe und Verfahren*, cfi/Ber. DKG 80, D9-D14, 2003
- [Maa00] MAASS, D.: *BAT Best Available Techniques. Tendenzen und Entwicklungen*, Umwelt, Bd. 30, Nr. 6, S. 69-70, 2000
- [Mue96] MÜLLER, R. H. et al.: *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, ISBN 3-8047-1465-X, 1996
- [Pen00] PENNER D., LAGALY G.: *Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions*, Clays and Clay Minerals, 48 (2) S. 246-255, 2000
- [Pen01] PENNER, D. et al.: *Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions*, Appl. Clay Science 19, p. 131-142, 2001
-

- [Ric93] RICHTER, H.J., FRIEDRICH, H., HERMEL, W., *Die Nutzung elektrokinetischer Ereignisse zur Kontrolle*, Ber. DKG 8, No. 4, S:147-161, 1993
- [Sch00] SCHULZMANN, F.; JOCHUM, R.; SCHMITTINGER, A.; RENTZ, O.: *Beste verfügbare Techniken in der deutschen keramischen Industrie im Hinblick auf die Umsetzung der IVU-Richtlinie*“, Keramische Zeitschrift, 52, S. 214-224, 2000
- [Sto02] STOLLE, G.: *Online-Messungen des Zeta-Potenzials an Gießschlickern*, Ber. DKG 79, No. 3, D15-D18, 2002

Schlusswort

Die Entwicklungsarbeiten und anwendungstechnischen Versuche für das angeführte Projekt wurden unter Berücksichtigung neuester wissenschaftlich-technischer Erkenntnisse sorgfältig nach bestem Wissen und Gewissen durchgeführt.

Dr. Ralf Diedel

Geschäftsführer

Höhr-Grenzhausen, den 29. Mai 2008/kn

Dipl.-Min. Rita Knodt

Projektleiterin Umweltschutz

Anhang zum Abschlussbericht

Einsatz der Partikelladungsmessung bei der Steuerung bestehender Flockungssysteme zur Senkung von Wasser- und Chemikalienverbräuchen verschiedener Branchen der Keramikherstellung

Aktenzeichen: 23162

- A 1 Interbau Ransbach-Baumbach**
 - A 2 Keramag Haldensleben**
 - A 3 Koramic Bogen**
 - A 4 Rath Mönchengladbach**
-

A 1 Interbau (Ransbach-Baumbach)

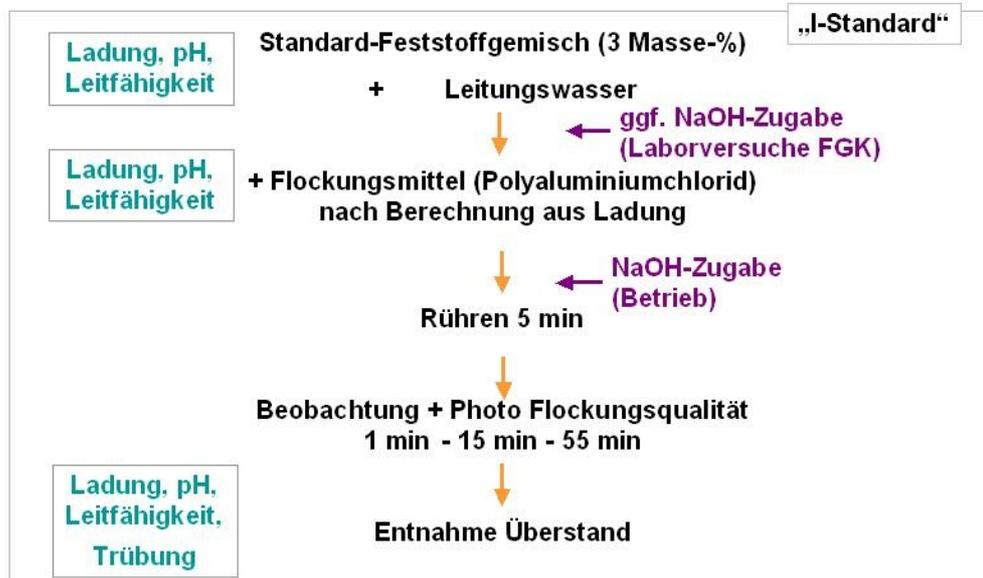


Bild 1-A1: Schema der Vorgehensweise zu allen Labor-Flockungsversuchen mit I-Standard

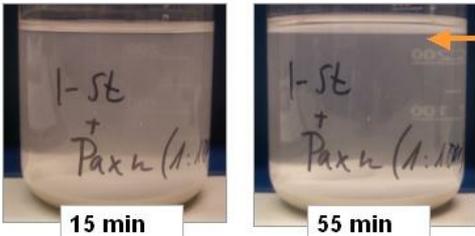
natürlicher pH-Wert						
1. Flockungsversuch: I-Standard mit berechneter PAC-Menge (Ladung)						
PAC			I-St vor Flockung			
Ladung	pH-Wert	Leitfähigkeit	Ladung	pH-Wert	Leitfähigkeit	
ml PES-Na in 10 ml PAC (1:1000)		$\mu\text{S/cm}$	ml PDM in 20 ml I-Standard		$\mu\text{S/cm}$	
9,7 +	4,6	388	1,11 -	7,7	154	
			I-St Überstand 1 h nach Flockung			
			Ladung	Trübung	pH-Wert	Leitfähigkeit
47 ml PAC (1:1000) /Liter Probe			ml PDM in 10 ml Überstand	TE/ml	$\mu\text{S/cm}$	
			0,15 -	0,086	7,4	

Bild 2-A1: Messwerte und optische Begutachtung der Flockung von I-Standard mit PAX, Verdünnung 1: 1000 (Menge berechnet aus den Werten der Ladungsmessung) – Foto nach 15 und 55 min Sedimentationszeit

Chemische Analyse von
Prozesswasser vor und nach Flockung

Probe	pH	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	CSB [mg/l]	d_{50} [μm]	TS [%]
I vor Flockung 12.4.06	8,8	617	445	4,41	0,47
I nach Flockung 12.4.06	6,5	566	651	5,92	0,03

Bild 3-A1: Chemische Analyse in Wasser vor und nach Flockung

Verbrauch an PDM in I-Standard ohne und mit Zusatzstoffen				20 ml I-Standard (3 Gew.-% Feststoff) ohne Zusatz		1,5 ml PDM		163 $\mu\text{S}/\text{cm}$	
frühere Untersuchung	Regen- wasser ml PDM	Leitfk. $\mu\text{S}/\text{cm}$	KFP ml PDM	Leitfk. $\mu\text{S}/\text{cm}$	CBL (1:10) ml PDM	Leitfk. $\mu\text{S}/\text{cm}$	Leim (6mg auf 100ml) ml PDM	Leitfk. $\mu\text{S}/\text{cm}$	
10 ml reiner Zusatzstoff	0,07	420	0,15	1218	0,56	49	2,04	14,2	
20 ml I-Standard (3 Gew.-% Feststoff in Wasser) mit Zusatz:	Konzentration ähnlich Prozesswasser								
0,02 ml	-	-	-	-	2,1	-	1,56	50,1	
0,2 ml	-	-	-	-	-	780	-	-	
1 ml	-	-	1,37	240	-	-	-	-	
2 ml	-	-	-	-	-	663	-	-	
3 ml	1,22	197	-	-	-	-	-	-	
5 ml	1,54	-	1,47	420	-	-	-	-	
20 ml Zusatzstoff + 3 Gew.-% I-Standard ohne Wasser	1,56	435	1,2	1149	5,8	6	4,8	46,9	

Bild 4-A1: Ladungs- und Leitfähigkeitsmessung in I-Standard (oben rechts) sowie in Proben mit verschiedenen Konzentrationen mutmaßlicher Problem-Inhaltsstoffe im Prozesswasser. KFP = Wasser aus Kammerfilterpresse; CBL = Chlorbleichlauge; Leim = Carboxymethylcellulose zum Binden der Glasurkomponenten vor dem keramischen Brand. Regenwasser aus

Zisterne; wird zur Ergänzung des Kreislaufwassers je nach Bedarf verwendet.

I-St vor Flockung			
Ladung	pH-Wert	Leitfähigkeit	Zusammensetzung
ml PDM in 20 ml Probe		µS/cm	
1,11	7,7	154	ohne Leim
2,04	10,3	284	mit NaOH
5,95	7,8	140	mit Leim
7,05	10,4	324	mit Leim und NaOH

PAC		
Ladung	pH-Wert	Leitfähigkeit
ml PES-Na		µS/cm
9,7	4,6	388

I-St Überstand 1 h nach Flockung				
Ladung	Trübung	pH-Wert	Leitfähigkeit	Zusammensetzung
ml PDM in 10 ml Überstand	TE/ml		µS/cm	
0,15	0,086	7,4	175	ohne Leim
0,17	0,020	9,3	234	mit NaOH
0,19	0,083	7,0	217	mit Leim
0,3	0,071	9,2	269	mit Leim und NaOH

Bild 5-A1: Einfluss des pH-Wertes auf die Flockungsqualität und den über Ladungsdichte berechneten Flockungsmittelbedarf in I-Standard mit und ohne Leim. Zugabe der NaOH vor Flockung!

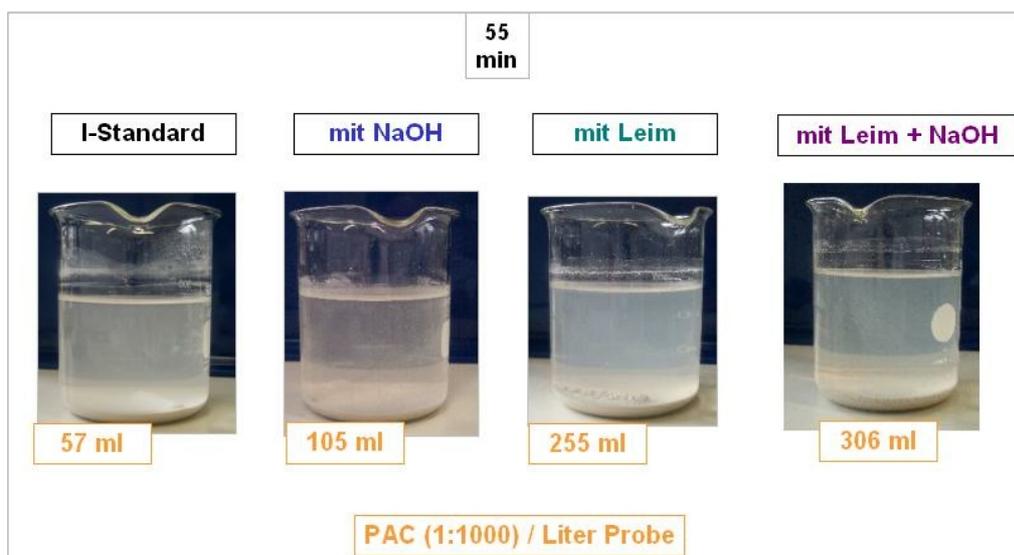


Bild 6-A1: Einfluss des pH-Wertes auf die Flockungsqualität und den über Ladungsdichte berechneten Flockungsmittelbedarf in I-Standard bei mit und ohne Leim. Zugabe der NaOH vor Flockung!



Bild 7-A1: Vergleich der Flockungsqualität, des Flockungsmittelbedarfs und der resultierenden Trübung in Prozesswasser bei erhöhtem pH-Wert; ohne und mit Leim. Links: I-Standard, rechts: Prozesswasser. Dosierung analog betrieblicher Vorgehensweise (optische Ermittlung der Flockungsmittelmenge; NaOH-Zugabe nach Flockungsmittelzugabe).

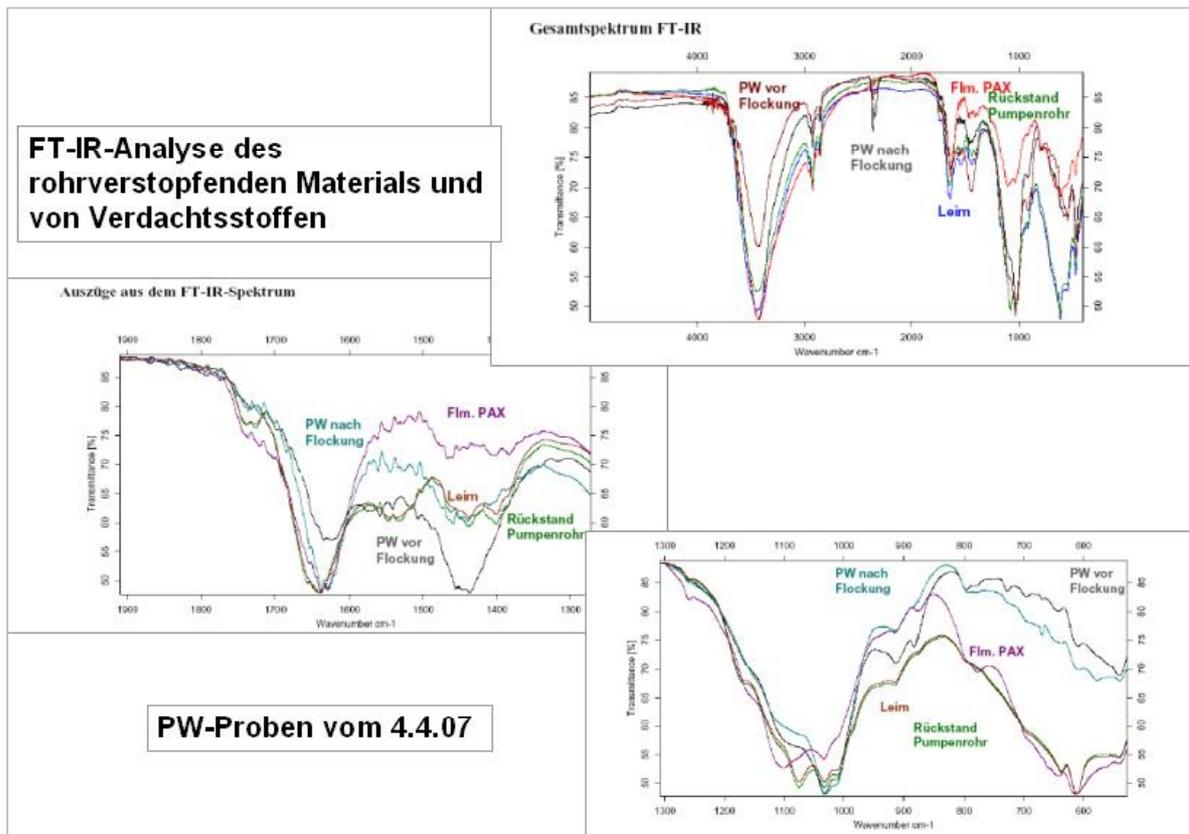


Bild 8-A1: FT-IR-Analysen an Prozesswasserproben, Leim und Material aus den Rohrleitungen, das dort regelmäßig zu Verstopfungen führte.

Endgültige Entleerung der Zisterne incl. der Schleimprodukte

→ **Beobachtungen:**

Ladung zeitweise im positiven Bereich; kein negativer Einfluss auf Flockungsqualität

Messung von Ladung, pH und Leitfähigkeit im schleim-haltigen Regenwasser:

10 ml	Poly-DADMAC Verbrauch [ml]	ph	Leitfähigkeit [µS/cm]
Regenwasser + viel Schlamm	0,43	7	656
Regenwasser + wenig Schlamm	0,12		

(Note: A pink arrow points to the 'ph' column with an exclamation mark, indicating a measurement error or warning.)

Bild 9-A1: Ladungsmessung in Regenwasser mit viel und wenig Schleimprodukten

1. Online-Betriebsmessung bei Interbau:



Bild 10-A1: zur Onlinemessung von I-n-Fl eingesetztes rückspülbares Sieb



Bild 11a-A1:links: Laborgerät PCD 06, rechts: Online-Gerät PCT 20

Verbrauch Prozesswasser: 10-15 ml pro Probe

Reinigungslösungen für automatische Reinigung:

50 %-ige H_2SO_4 + Lösung eines nichtionischen Tensides (beides in Verdünnung 1:1000); je ca. 60 ml Verbrauch pro Spülzyklus

Ablauf einer Messung:

Automatische Vorreinigung der Messzelle mit Prozesswasser

Messung Reinigung mit Leitungswasser (Reinigung mit Reinigungslösung)

Maße Messgerät: 2 m hoch, ca. 0,8 m breit und tief.

Gewicht: ca. 80 kg

Anschlüsse: 220 V Strom, Wasser, max. Temp. 50°C

Messung von 4 Probenahmestellen möglich

Bild 11b-A1: Verfahrenskenndaten der Online-Messung mit PCT 20

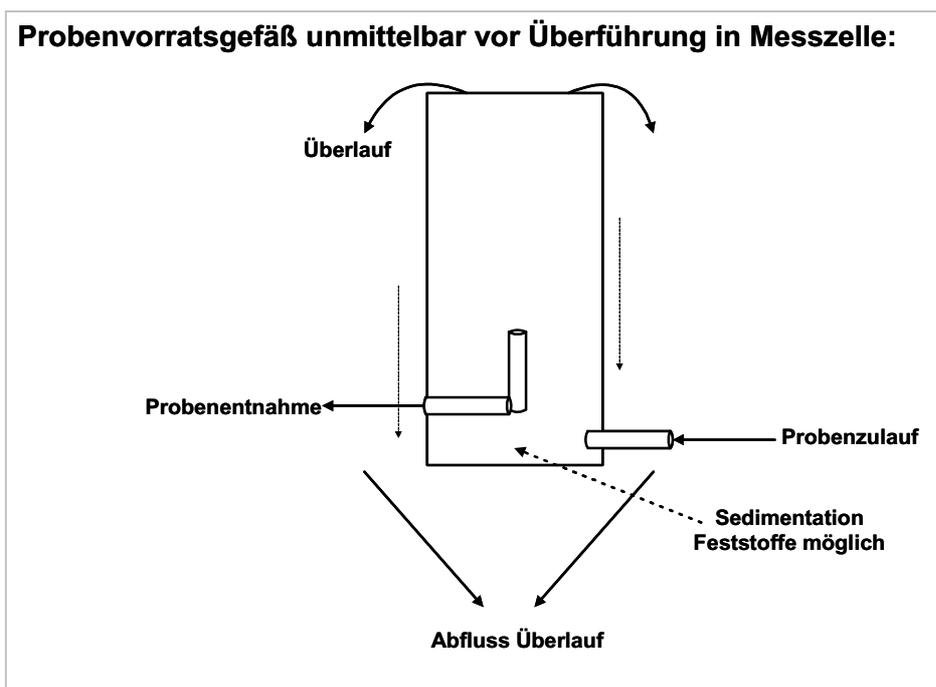


Bild 11c-A1: PCT 20 Online-Gerät: Probenvorratsgefäß (schematisch)

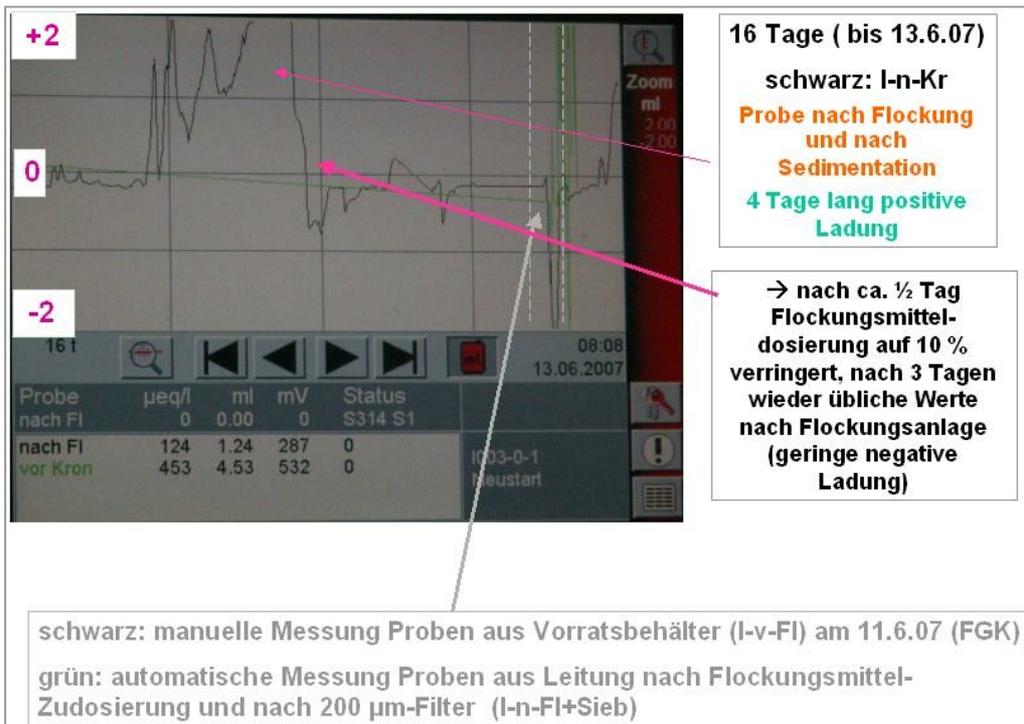


Bild 12a-A1: Positive Ladung in I-n-Kr; Beispiel. (grau gekennzeichnet: Daten aus Versuchen zur Ursache der großen Schwankungsbreite in i-n-FI nach Siebung)

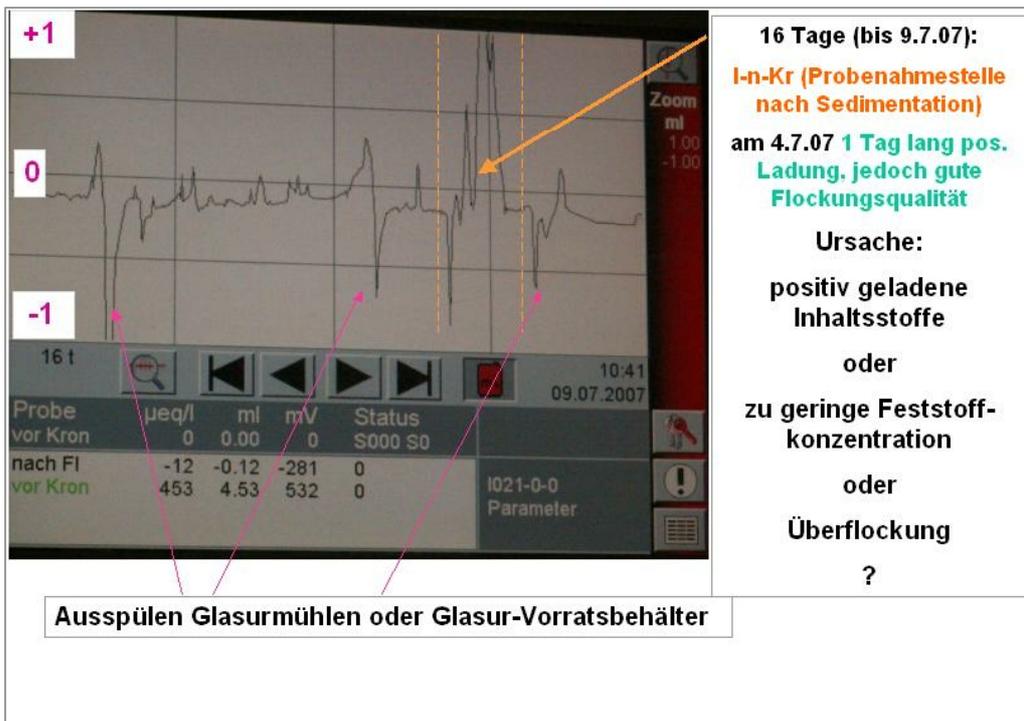


Bild 12b-A1: Positive Ladung in I-n-Kr; Beispiel.



Bild 13a-A1: Vergleich der Ladung in I-v-FI mit I-n-FI; Messwerte im Display des On-line-Gerätes

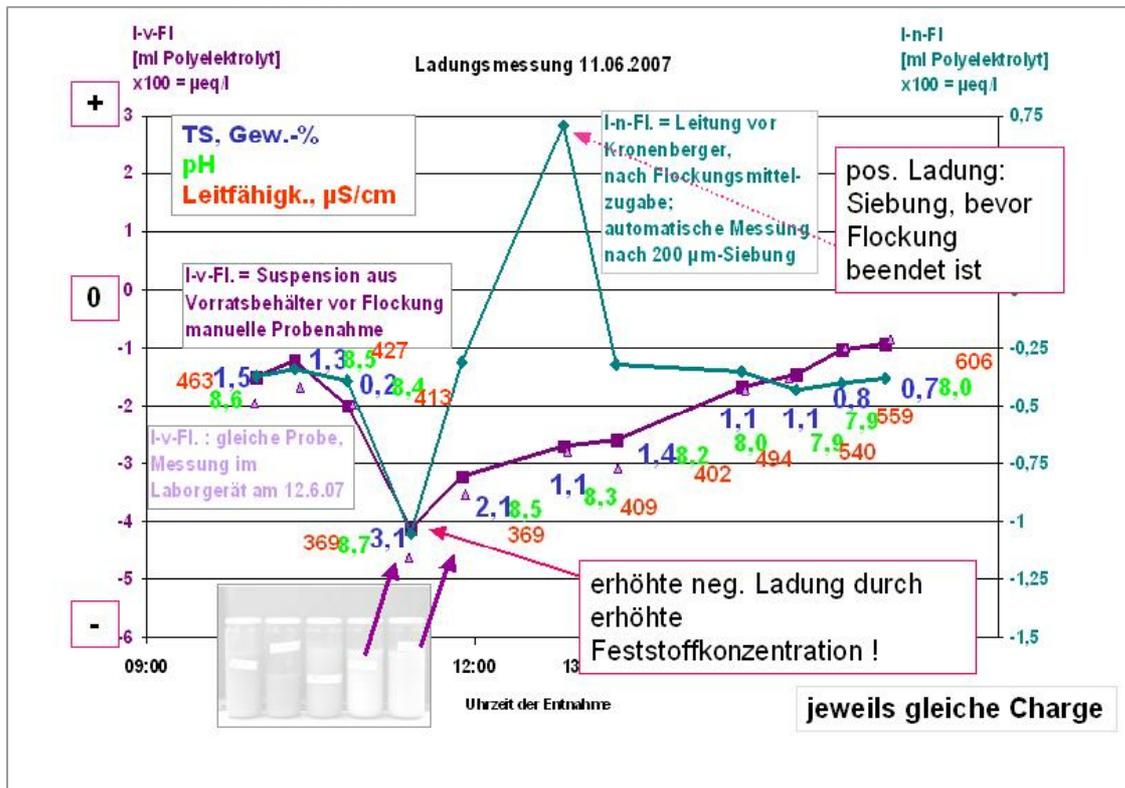


Bild 13b-A1: Ladung pro Charge I-v-FI (Online-Messgerät nach manueller Probenentnahme, sowie im FGK-Laborgerät), Feststoffkonzentration (TS = Trockensubstanz), pH und Leitfähigkeit in diesen Proben. Vergleich mit automatisch ermittelten Online-Werten der jeweiligen Charge nach Flockung I-n-FI.

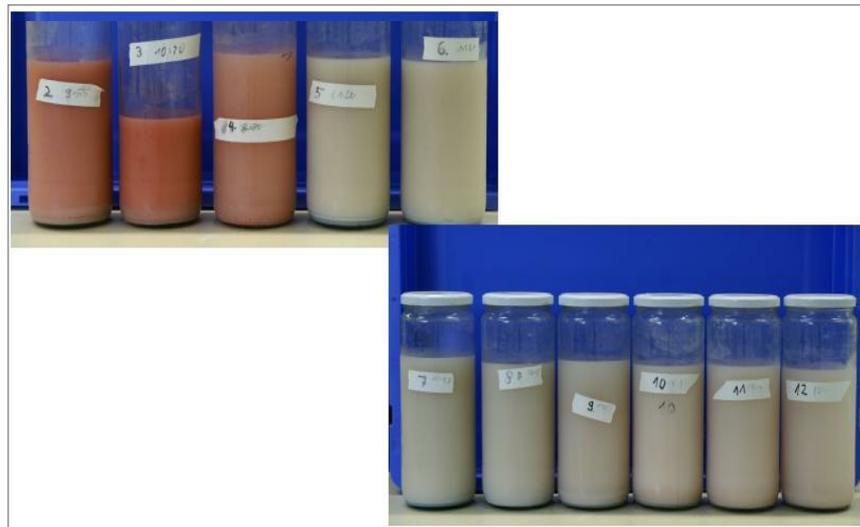


Bild 13c-A1: Photos der analysierten Proben 2-12 (einzelne Chargen I-v-FI)

A 2 Keramag, Haldensleben

10 g feucht K-Standard-PW auf 1 l

3 Gew.-% K-St trocken

20 ml Probe

pH-Wert	Leitfähigkeit (µS/cm)	Verbrauch an Poly-DADMAC (ml)	pH-Wert	Leitfähigkeit (µS/cm)	Verbrauch an Poly-DADMAC (ml) -	Verbrauch an PES-Na (ml) +
3,0	2,23	0,15	2,8	6,55		1,23
5,3	823	0,65	2,8		0,79	
6,4	162	1,27	5,5	4,62	1,07	
8,4	238	1,34	8,4	149,1	1,61	
9,3	265	1,29	9,8	181,5	2,17	
10,7	589	1,24				

natürlicher pH-Wert

Bild 1-A2: Vergleich der pH-Abhängigkeit der Ladung in 2 Standard-Materialien (10 g „K-Standard-PW“ feucht auf 1 l Wasser und 3 Gew.-% trockener Feststoff „K-St“)

Versuchsbedingungen zur Laboruntersuchung an K-Standard

Ansatz:	250,00 ml Schlicker, homogenisiert hergestellt aus 3 Gew.% K-Standard und Leitungswasser Zugabe von Additiven: 10,7 ml PAC (Verdünnung 1:1000 in Leitungswasser) 0,346 ml K-SED (Verdünnung 0,2% in Aqua dest.)
Ablauf:	Glasgefäß mit Propellerrührer, Geschwindigkeitseinstellung 2 <ol style="list-style-type: none"> 1. Schlicker aufrühren 2. Additive zugeben, Rührzeit 5 min 3. Fotodokumentation nach 10/55min 4. Entnahme des Überstandes nach 55 min 5. Messung von Ladung, Trübung, pH-Wert, Leitfähigkeit im Überstand <p>Visuelle Beurteilung und Dokumentation der Flockung und der Sedimentation nach Zugabe der Additive.</p>

Bild 2-A2: Versuchsbedingungen für Untersuchungen in K-St (Ladungsmessung, visuelle Beurteilung der Flockungsqualität)

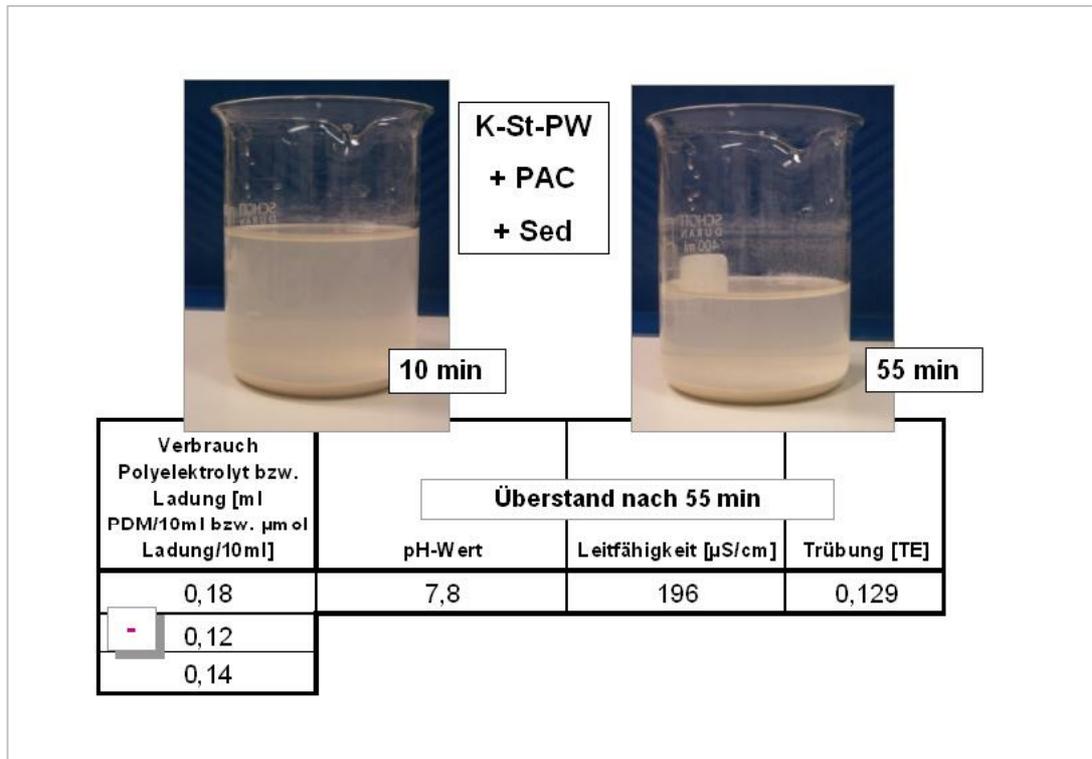


Bild 3-A2: Eigenschaften von K-St-PW (hergestellt aus getrocknetem Prozesswasser) (10 g feucht auf 1 Liter Wasser) nach Flockung (PAC) und Fällung (Sedifloc); Analytik im Überstand, natürlicher pH-Wert

Einzelproben	PCD Verbrauch an		pH-Wert	Leitfähigkeit $\mu\text{S/cm}$
	PDM in ml	PES-Na in ml		
K-St. (3 Gew.-%)	1,62		8,7	159
PAC (1:1000) 10ml		18,93	4,4	916

Überstand	Trübung (TE)	PCD Verbrauch an		pH-Wert
		Poly-DADMAC (ml)		
50 ml Überstand von K-St (3 Gew.-%) + PAC (1:1000)	1,96	0,34		7,27
K-St (3 Gew.-%) + PAC (1:1000); pH = 5,5	0,06	0,14		6,37

Bild 4a-A2: unten: Änderung der Wassereigenschaften von K-St im Überstand nach 55 min Flockung durch Ansäuern auf pH 5,5 (natürlicher pH-Wert 6,4) (oben: Eigenschaften der Ausgangsmaterialien)

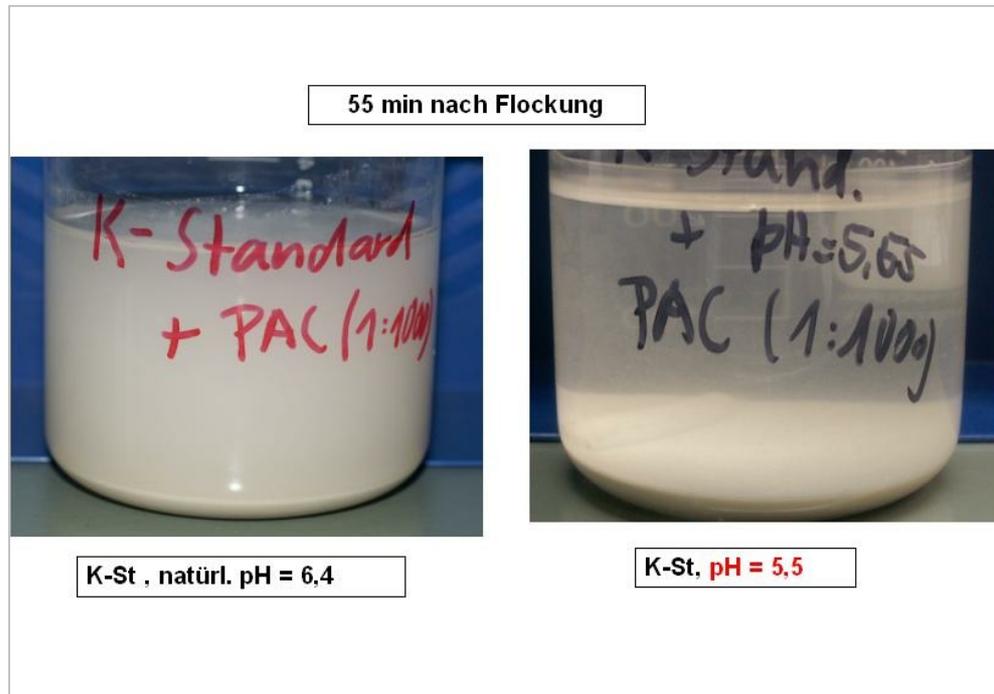
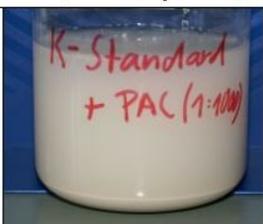


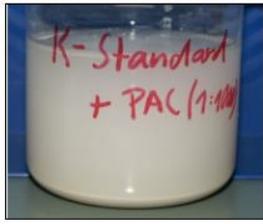
Bild 4b-A2: Änderung der Flockungsqualität von K-St durch Ansäuern

Überstand	Trübung	PCD	pH-Wert	Leitfähigkeit
	(TE)	Verbrauch an Poly-DADMAC (ml)		($\mu\text{S/cm}$)
Messung in 50 ml Überstand von				
K-St (3 Gew.-%) pH = 10,5 + PAC (1:1000)	1,08	0,35	9,17	264
K-St (3 Gew.-%) + PAC (1:1000)	1,96	0,34	7,27	229

K-St , natürl. pH = 6,4

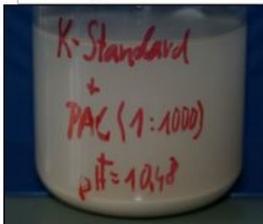
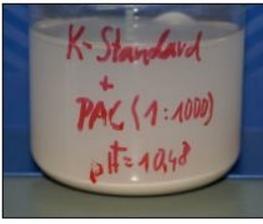


10 min



55 min

K-St, pH = 10,5

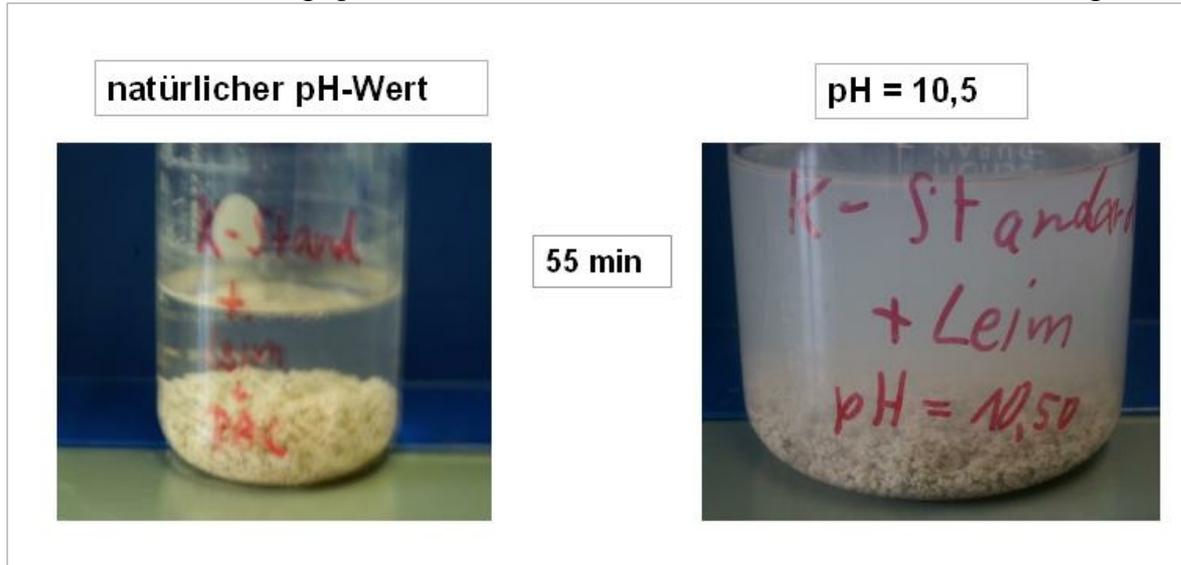



Ergebnis:
 bei pH 10,5 geringere Trübung
 → Aussage bestätigt

Vermutung: Flockung erfolgt vorwiegend mechanisch ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

Bild 5a-A2: Änderung der Wassereigenschaften von K-St im Überstand 55 min nach Flockung; sowie der Flockungsqualität nach Zugabe von NaOH bis pH 10,5 (natürlicher pH-Wert 6,4)

Bild 5b-A2: Flockungsqualität von K-St mit Leim 55 min nach Flockung und



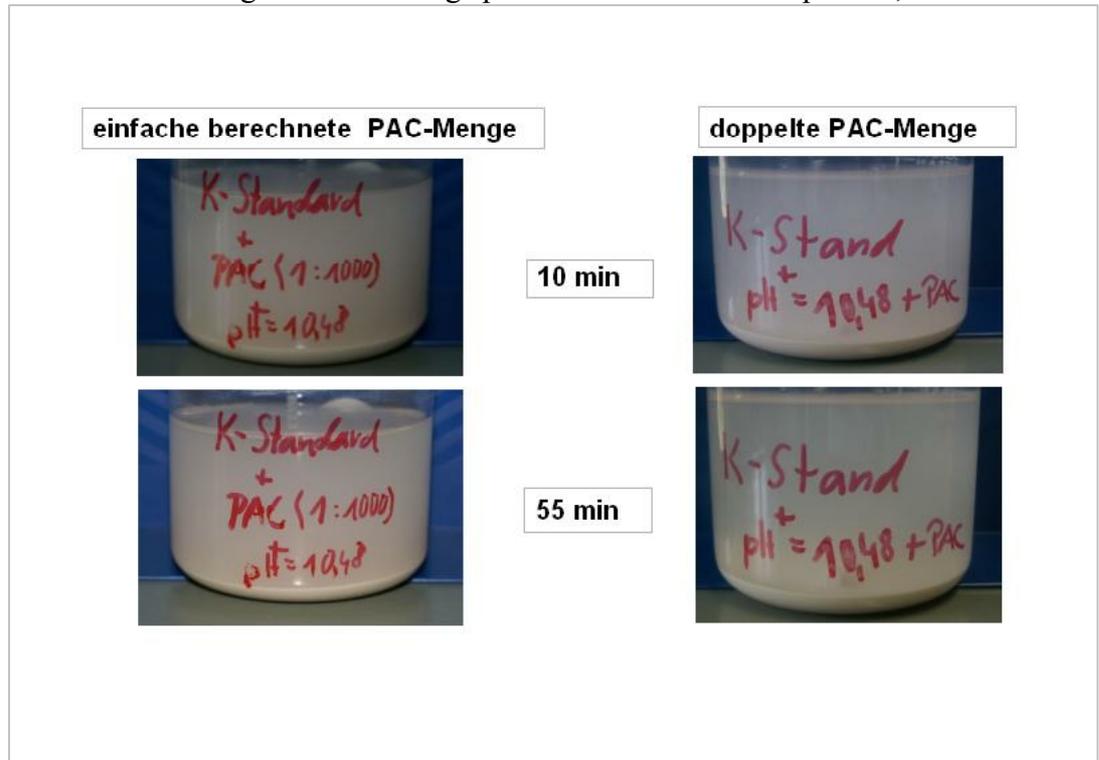
zusätzlicher Fällung mit Sedifloc; bei natürlichem pH-Wert (6,4) und bei pH 10,5

Einzelproben	PCD		pH-Wert	Leitfähigkeit
	- Verbrauch an	+		
	PDM in ml	PES-Na in ml		µS/cm
K-St. (3 Gew.-%)	1,62		8,7	159
K-St. (3 Gew.-%) bei pH=10,48	2,36		10,5	312
PAC (1:1000) 10ml		18,93	4,4	916

Überstand		PCD	pH-Wert	Leitfähigkeit
Trübung (TE)	Verbrauch an Poly-DADMAC in ml	-		(µS/cm)
50 ml Überstand von				
K-St. (3 Gew.-%) pH=10,48	0,32	0,17	9,07	268
und doppelte Menge (=21,4ml) PAC (1:1000)				
K-St. (3 Gew.-%) + pH= 10,48 + PAC (1:1000)	1,08	0,35	9,17	264

Bild 6a-A2: unten: Änderung der Wassereigenschaften von K-St bei pH 10,5 im Überstand nach 55 min Flockung durch Verdopplung der PAC-Menge (oben: Eigenschaften der Ausgangsmaterialien)

Bild 6b-A2: Änderung der Flockungsqualität von K-St bei pH 10,5 durch



Verdoppeln der PAC-Menge, 10 und 55 min nach Flockung

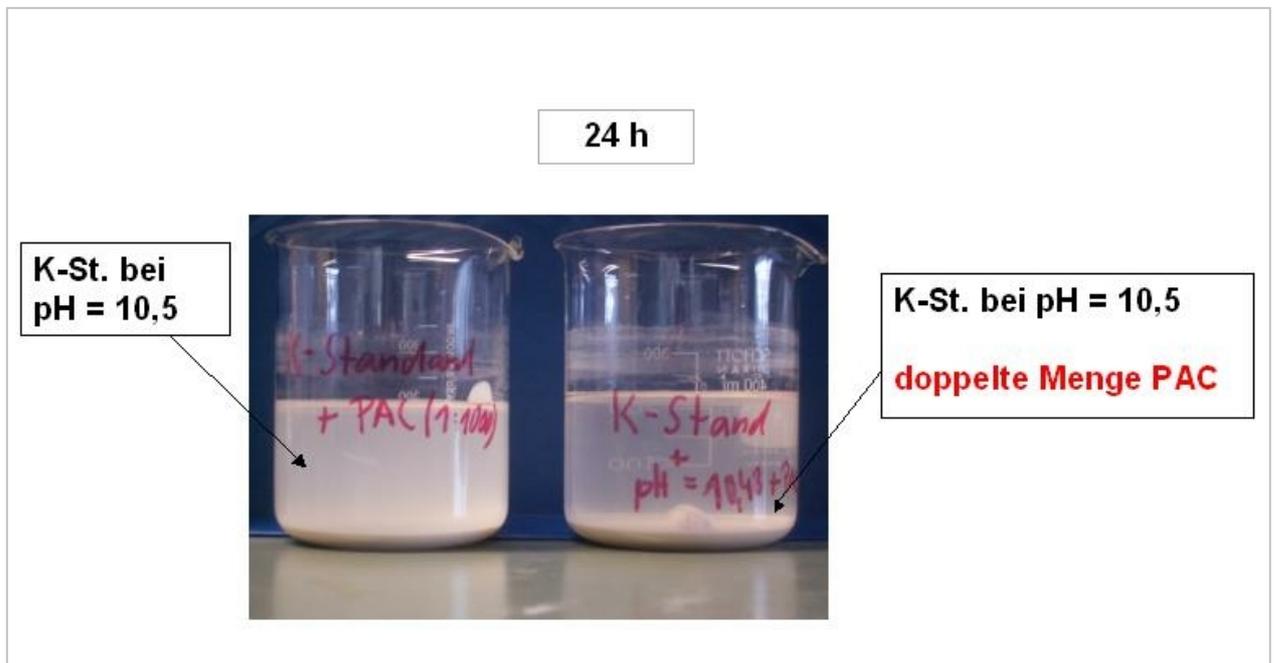
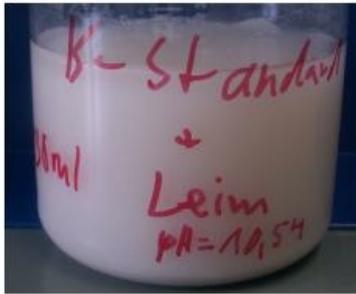


Bild 6c-A2: Änderung der Flockungsqualität von K-St bei pH 10,5 durch Verdoppeln der PAC-Menge, 24 Stunden nach Flockung

Überstand	Trübung (TE)	PCD Verbrauch an Poly-DADMAC (ml)	pH-Wert	Leitfähigkeit ($\mu\text{S/cm}$)
50 ml Überstand von				
K-St (3 Gew.-%) + Leim + PAC (1:1000)	2,65	0,67	9,9	274
K-St (3 Gew.-%) + Leim + dopp. PAC (1:1000)	2,13	0,39	8,1	289

einfache berechnete PAC-Menge



55 min

doppelte PAC-Menge

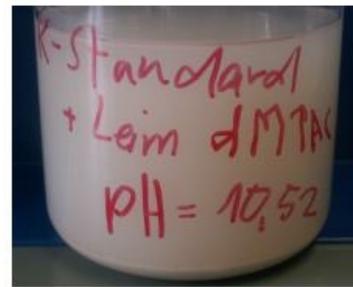


Bild 7-A2: Änderung der Wassereigenschaften von K-St mit *Leim* bei *pH 10,5* bei verdoppelter PAC-Menge im Überstand 55 min nach Flockung; sowie der Flockungsqualität

A 3 Koramic, Bogen

	Waschton vor Hydrozyklon	getrocknete Suspension nach Hydrozyklon
> 125 µm	80,5	23,4
< 125 µm	19,5	76,5

Bild 1-A3: Nass-Siebanalysen von Waschton (= vor Hydrozyklon) und Suspension (=nach Hydrozyklon)

Zugabereihenfolge in B-Standard

1. Flockungsmittel:
4,82 mg ZETAG 7125 in 500 ml B-Standard
→ 1 min Rühren

2. Flockungshilfsmittel:
25 ml 0,30 %ige Mischung
Magnafloc 155 : Magnafloc 25 = 1 : 1
→ 4 min Rühren

Rühren mit Propellerrührer: ca. 400-500 U/min

→ Foto 1 min und 60 min nach dem Rühren
Beurteilung der Flockung

Bild 2-A3: Versuchsbedingungen für die visuellen Flockungsversuche auf der Basis von B-Standard

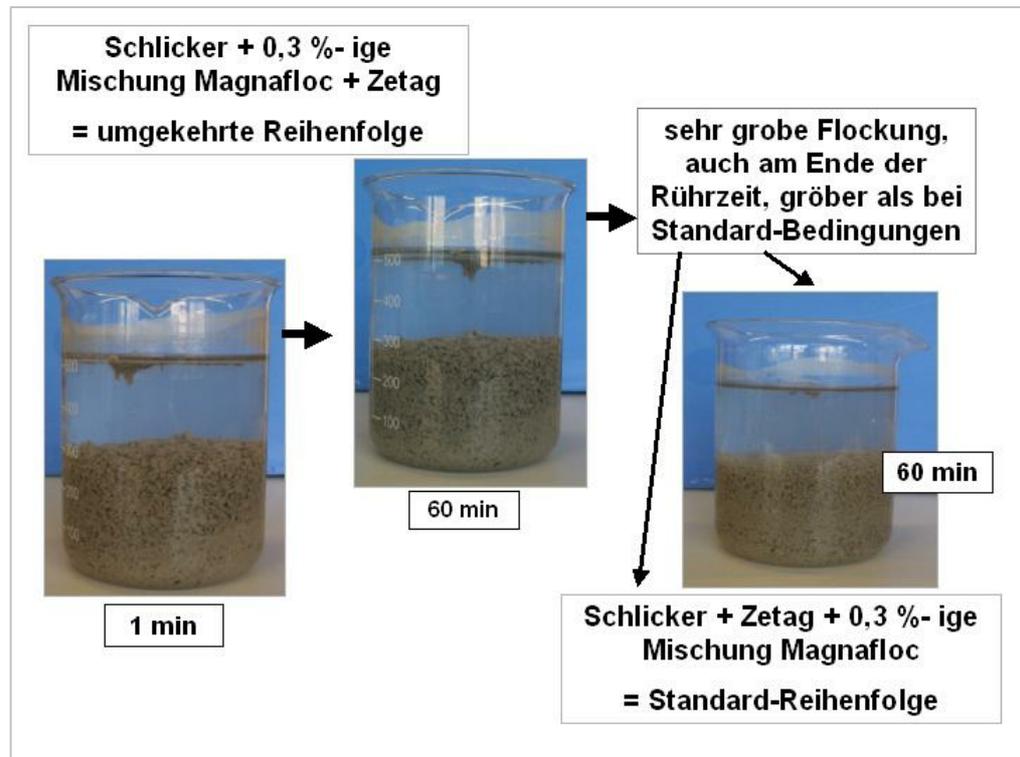


Bild 3-A3: Visuelle Flockungsbeurteilung in *B-St.*: *umgekehrte Reihenfolge* der Zugabe von Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel im Vergleich zur Standard-Reihenfolge

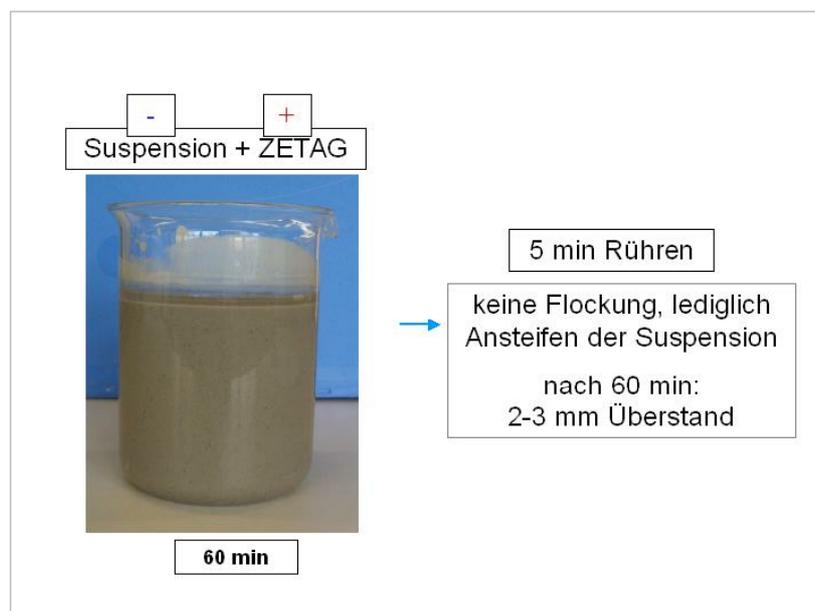


Bild 4a-A3: Visuelle Flockungsbeurteilung in *B-St.*: nur Zugabe des *kationischen Flockungsmittels Zetag* (ohne anionisches Flockungshilfsmittel)

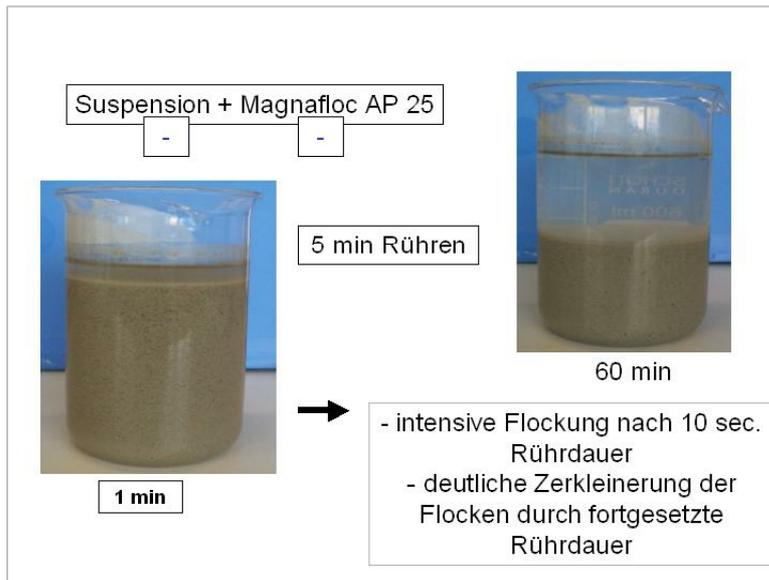


Bild 4b-A3: Visuelle Flockungsbeurteilung in *B-St*: nur Zugabe des *anionischen Flockungshilfsmittels Magnafloc AP 25*

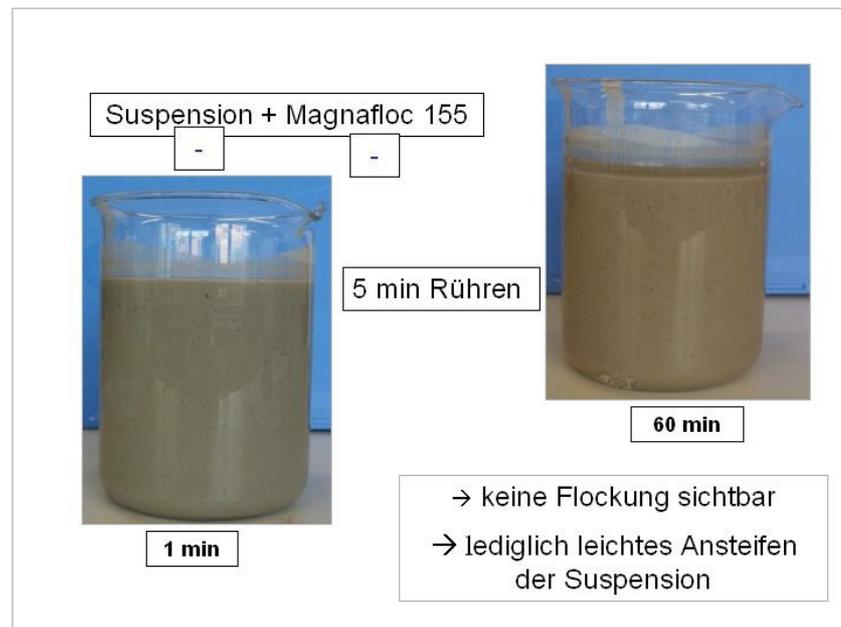


Bild 4c-A3: Visuelle Flockungsbeurteilung in *B-St*: nur Zugabe des *anionischen Flockungshilfsmittels Magnafloc 155*

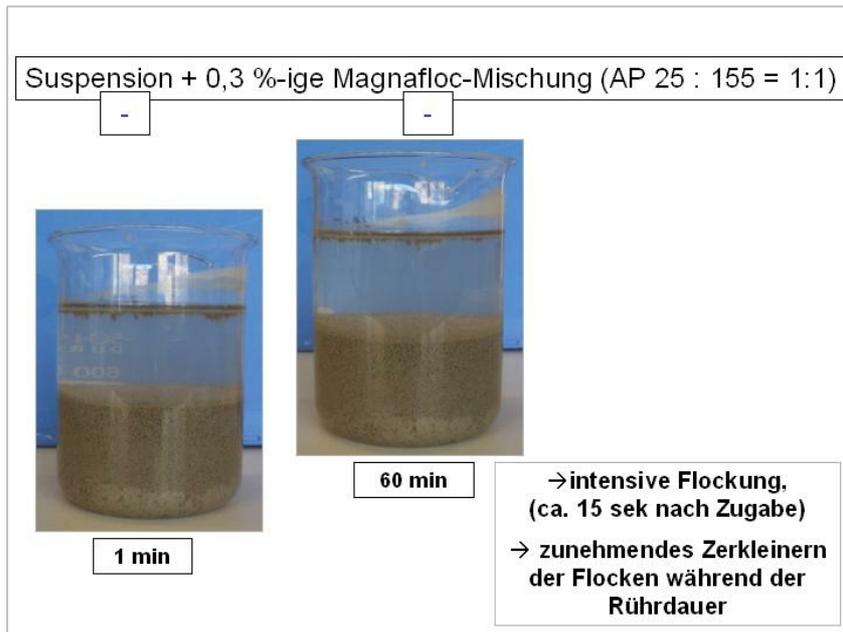


Bild 4d-A3: Visuelle Flockungsbeurteilung in *B-St*: nur Zugabe der betrieblich eingesetzten *Mischung anionischer Flockungshilfsmittel* Magnafloc AP 25 und 155

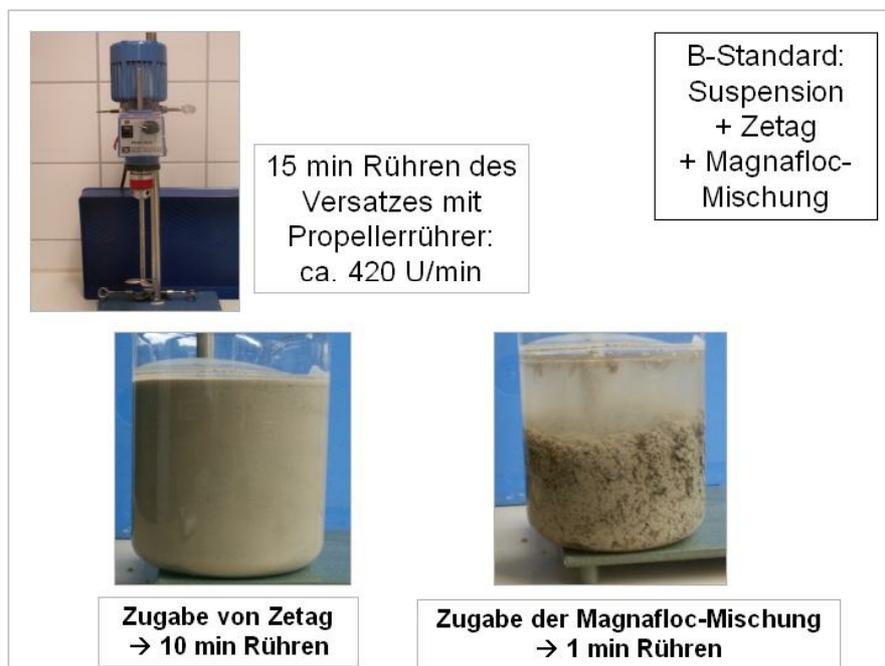
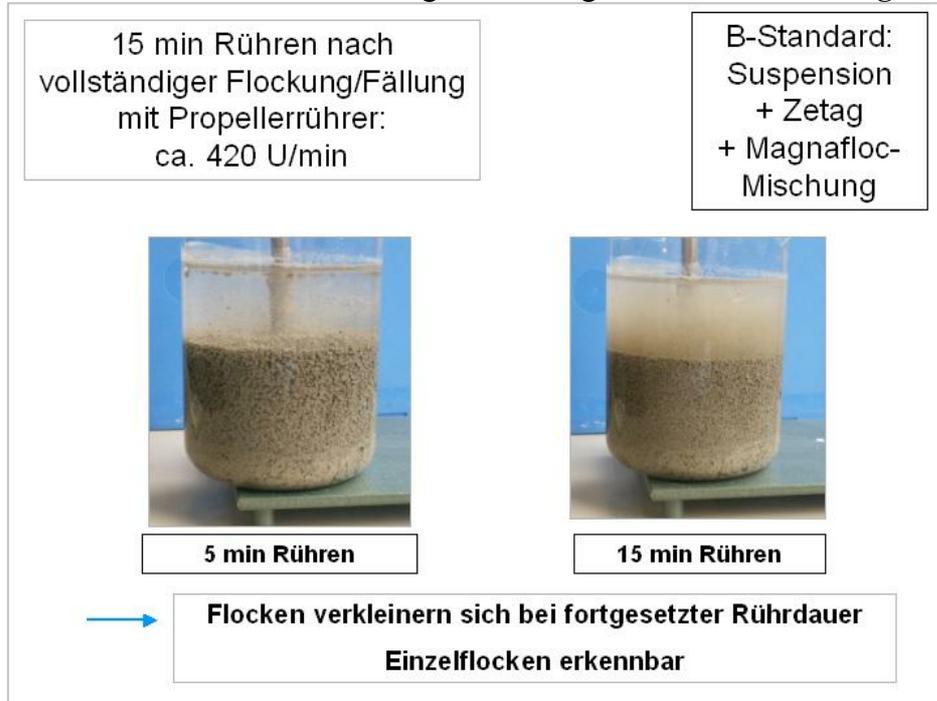


Bild 5a-A3: visuelle Flockungsbeurteilung in *B-ST*: Einfluss längerer Scherdauer nach jeder

Flockungs-/Fällmittelzugabe einzeln

Bild 5b-A3: Visuelle Flockungsbeurteilung in B-St: Einfluss längerer Scherdauer nach



regulärer gesamter Flock-/Fällmittelzugabe

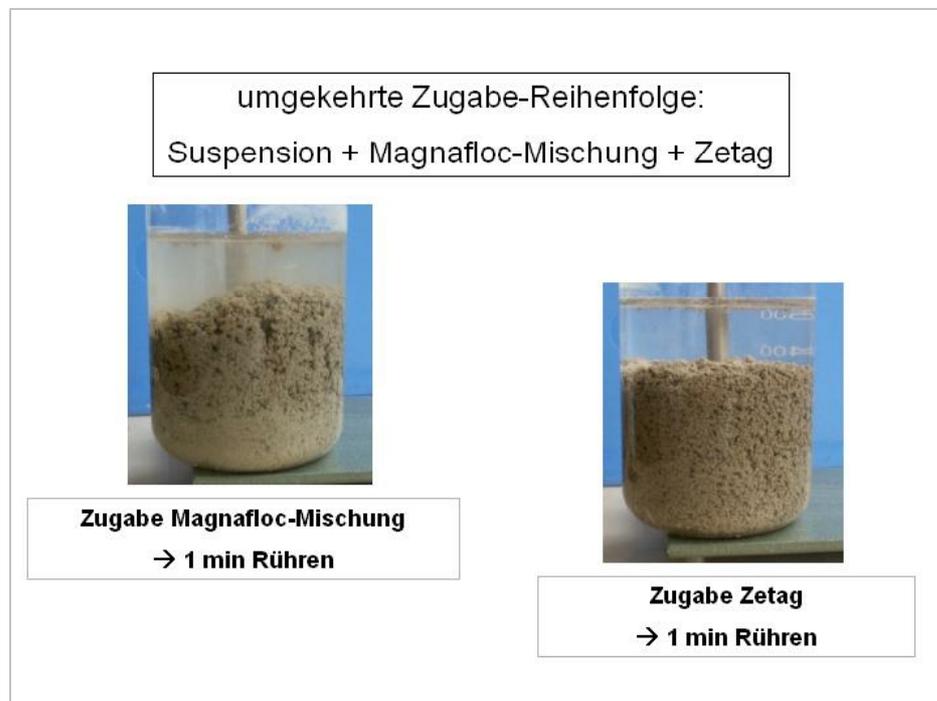


Bild 6a-A3: Visuelle Flockungsbeurteilung in B-St: Einfluss längerer Scherdauer nach umgekehrter Zugabereihenfolge von Flock- und Fällmittel - nach jeder Flock-/Fällmittelzugabe einzeln

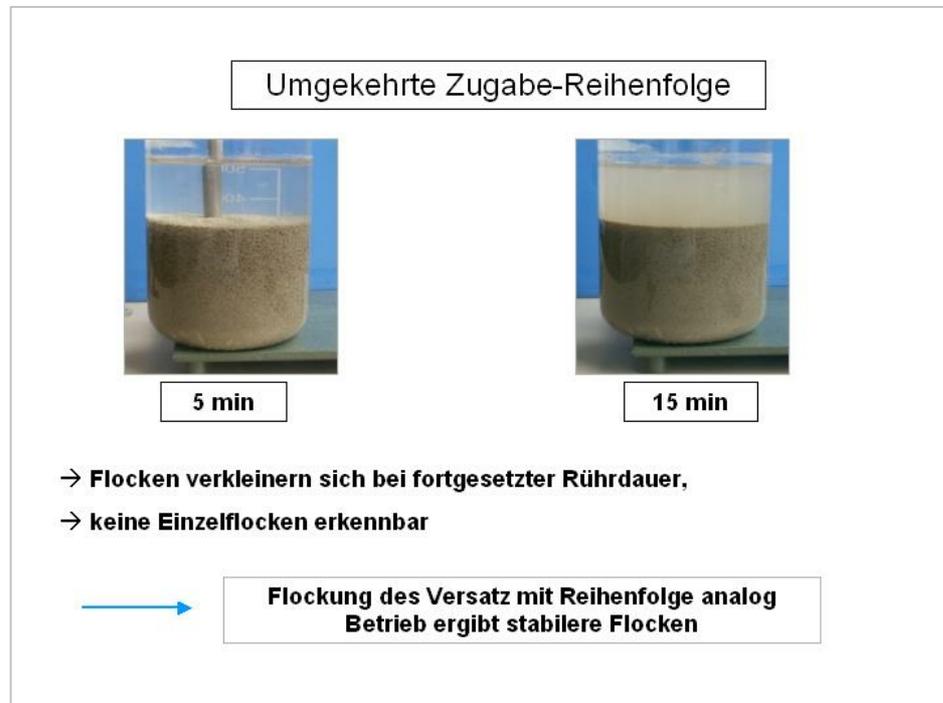


Bild 6b-A3: Visuelle Flockungsbeurteilung in B-St: Einfluss *längerer Scherdauer* nach *umgekehrter Zugabereihenfolge* von Flock- und Fällmittel - nach *gesamter Flock-/Fällmittelzugabe*

B-Standard



1min

→ gute Flockung mit feinteiliger Struktur
schnelles Auflösen der Flocken durch Rührbewegung

Visuelle Flockungsbeurteilung

Zentrifugieren nach Flockung → Messungen im Überstand





Suspension ohne Zusatz

Suspension + Zetag

Suspension + Zetag + Magnafloc-AP25 /155 - Mischung

Probe	pH	Leitfähigkeit [μS/cm]	Verbrauch an Poly-DADMAC [m]
B-St Suspension ohne Zusatz	7,8	716	0,13
Suspension + Zetag	7,6	706	0,15
Suspension + Zetag - AP25/155-Mischung	7,8	709	0,32

Bild 7-A3: Visuelle Flockungsbeurteilung in B-St: Standard-Einsatzmengen von Flock- und Fällmittel (Becherglas), sowie Zentrifugieren des geflockten

und gefällten Materials (4000 UpM 15 min: Entnahme zur Messung der Ladung, des pH-Wertes und der Leitfähigkeit in 10 ml des Überstandes)

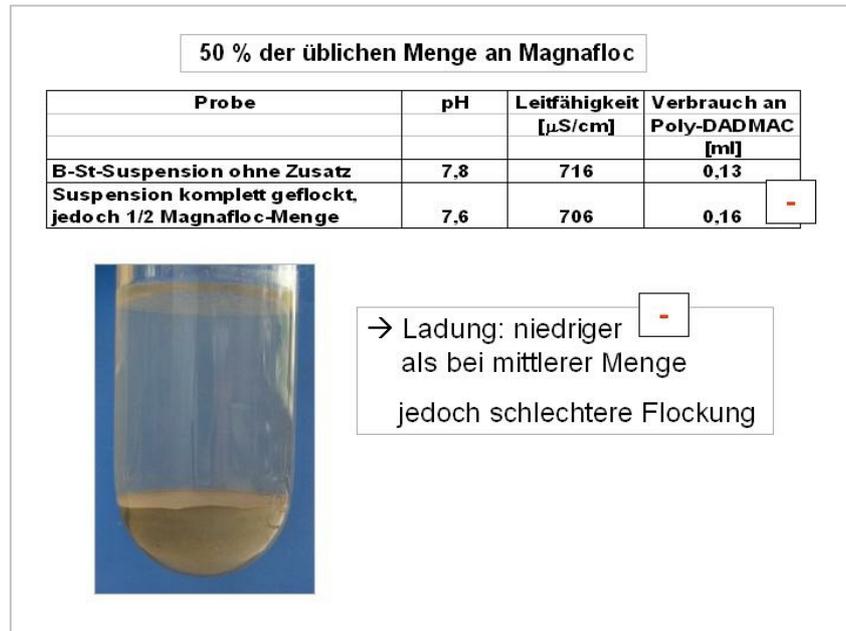


Bild 8-A3: Ladung, pH und Leitfähigkeit in 10 ml Überstand nach Flockung/Fällung und Zentrifugieren von B-Standard, jedoch 50 % der üblichen Magnafloc-Menge; visuelle Flockungsbeurteilung vor dem Zentrifugieren (ohne Photo)

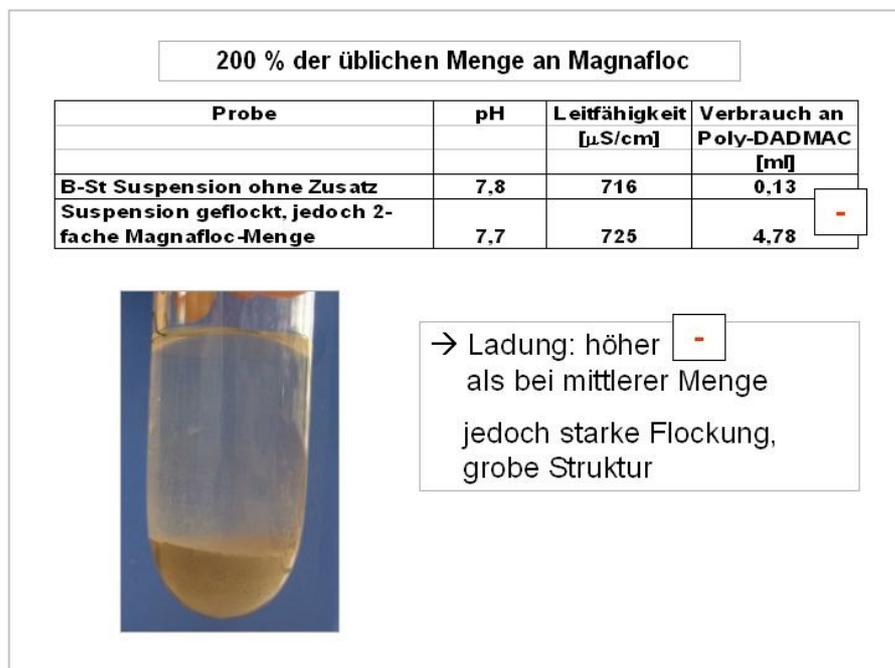


Bild 9-A3: Ladung, pH und Leitfähigkeit in 10 ml Überstand nach Flockung/Fällung und Zentrifugieren von B-Standard, jedoch 200 % der üblichen Magnafloc-Menge; visuelle Flockungsbeurteilung vor dem Zentrifugieren (ohne Photo)

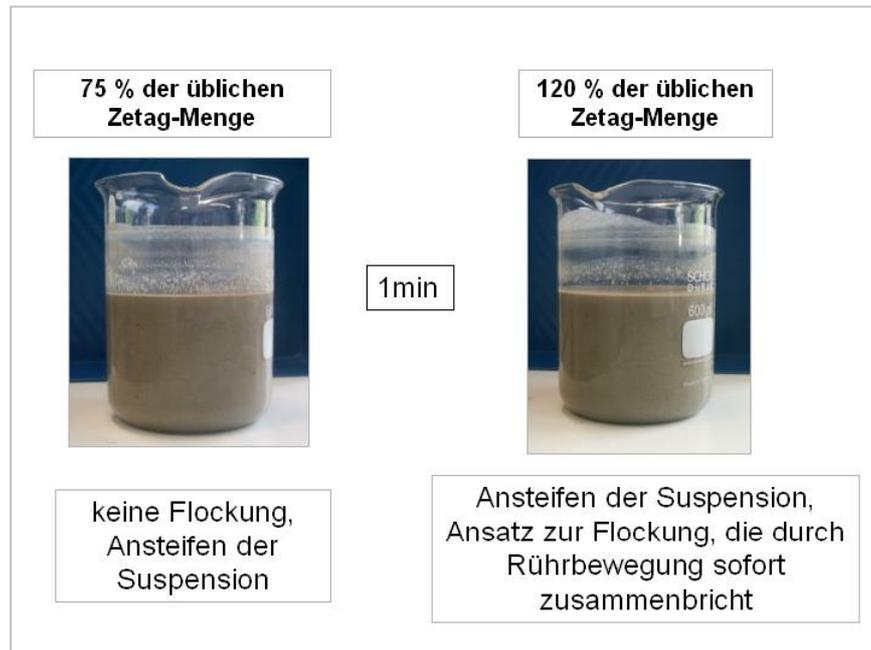


Bild 10-A3: visuelle Flockungsbeurteilung von B-Standard, jedoch 75 % bzw. 120 % der üblichen Zetag-Menge

The image shows two beakers side-by-side, each containing a suspension. A central box labeled '1 min' indicates the time elapsed. The left beaker is labeled 'Suspension vom 29.03.07' and shows a clear liquid with a thin layer of sediment. The right beaker is labeled 'Suspension vom 10.05.07' and shows a much thicker, more opaque suspension with a significant amount of sediment. Below the images is a text box: '→ unterschiedliche Flockung mögliche Ursache: Ladung'. Below this is a table with the following data:

Probe	pH	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Verbrauch an Poly-DADMAC [ml in 10 ml Überstand nach Zentrifugieren]
Suspension 29.03.07	7,5	675	2,07
Suspension 10.05.07	7,7	510	3,97

Bild 11-A3: Vergleich einer älteren und einer neueren Suspensionsprobe für B-St

A 4 Rath, Mönchengladbach

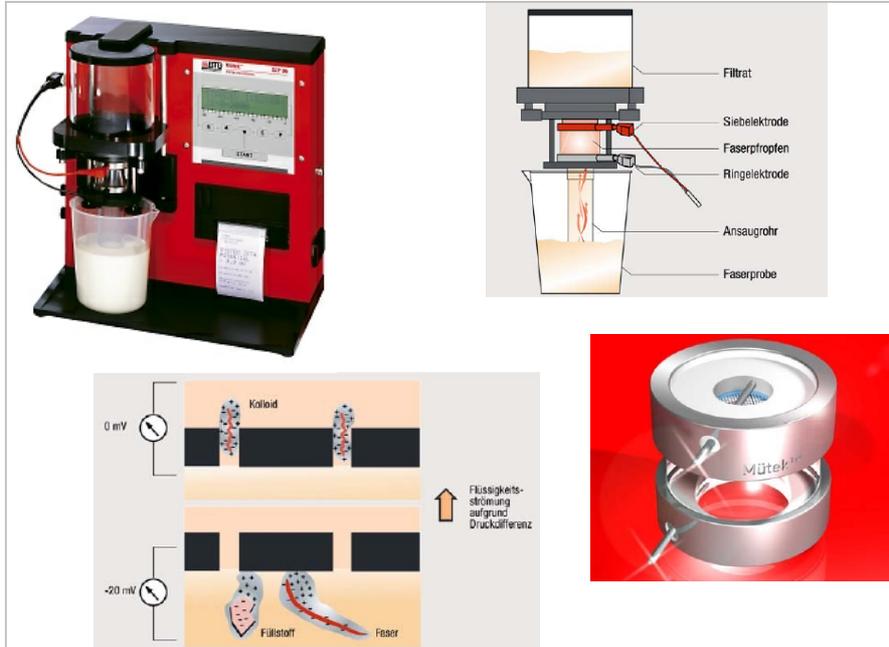


Bild 1a-A4: SZP 06 Laborgerät zur Messung faserhaltiger oder grobkörniger Suspensionen

Partikelladungsmessung zur Steuerung bestehender Flockungssysteme zur Senkung von Wasser- und Chemikalienverbräuchen verschiedener Branchen der Keramikherstellung

Abmessungen	
SZP-06	
Breite	340 mm
Tiefe	260 mm
Höhe	325 mm
Vakuumpumpe	
Breite	160 mm
Tiefe	210 mm
Höhe	170 mm
Gewicht	
SZP-06	8.0 kg
Vakuumpumpe	6.3 kg
Transportkoffer	10 kg
Stromversorgung	
Eingangsspannung	230 VAC / 115 VAC
Frequenz	50 Hz / 60 Hz
Stromaufnahme	bis 400 W
Gerätesicherungen	2 x 2 A träge bei 230 VAC 2 x 4 A träge bei 115 VAC
Betriebsbedingungen	
Probentemperatur	5 – 60°C
Umgebungstemperatur	10 – 40°C
Lagertemperatur	-30 – 60°C
Messgrößen	
Strömungspotenzial [mV]	
Leitfähigkeit [mS/cm]	
Differenzdruck [bar]	
Ergebnis	
Zetapotenzial [mV]	
Probengröße	
Faserstoffprobe	500 ml
Pigmentslurry	200 ml
Stoffdichte	
Faserstoffprobe	0.1% – 3%
Pigmentslurry	bis 60 %
Datenausgabe	
Display	
Ausdruck	
RS232 Schnittstelle	
Reproduzierbarkeit	
Standardabweichung SD(x)	0.5 % – 5 % abhängig von Probe und Elektrode
Nachweisgrenze	
Strömungspotenzial von	0.05 mV
Normen	
DIN EN 61326	
DIN EN 61010	
Sicherheit	
Schutzklasse I	

Bild 1b-A4: SZP 06, technische Daten

Probe	destilliertes Wasser	Leitungswasser	pH	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Zetapotential [mV]
Dämmrohstoff 1	X		5,5	50	73,0
Dämmrohstoff 1	X (über Nacht)		5,5	50	-15,9
Dämmrohstoff 1	X		5,5	606	4,2
Dämmrohstoff 1	X		7,0 ¹⁾	618	-53,3
Dämmrohstoff 1		X	7,0	618	-27,9
Dämmrohstoff 1		X	5,5 ²⁾	821	5,0

¹⁾ eingestellt mit 1 M NaOH ²⁾ eingestellt mit 1 M HCL


 pH 7,0 führt zu negativer Oberfläche
 pH 5,5 führt zu positiver Oberfläche

Bild 2a-A4: Ladung, pH-Wert und Leitfähigkeit von Dämmrohstoff 1 in destilliertem bzw. in Leitungswasser und bei verschiedenen eingestellten pH-Werten.

	destilliertes Wasser	Leitungswasser	pH	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Zetapotential [mV]
Dämmrohstoff 2	X		5,5	104	-30,0
Dämmrohstoff 2	X (ü. Nacht)		5,5	103	n. m.
Dämmrohstoff 2		X	7,0	621	-39,5
Dämmrohstoff 2		X (ü. Nacht)	7,0	627	-39,2


 Ladungsvorzeichen
 unabhängig vom pH-Wert

Ladungsmessung mit dem SZP 06.

Bild 2b-A4: Ladung, pH-Wert und Leitfähigkeit von Dämmrohstoff 2 in destilliertem bzw. in Leitungswasser und entsprechenden pH-Werten. Ladungsmessung mit dem SZP 06.

	destilliertes Wasser	Leitungswasser	pH	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Zetapotential [mV]
Dämmrohstoff 3	X		5,5	51	-52,6
Dämmrohstoff 3	X (ü. Nacht)		5,5	51	-118,8
Dämmrohstoff 3		X	7,0	617	-18,9
Dämmrohstoff 3		X (ü. Nacht)	7,0	623	-20,9



**Ladungsvorzeichen
unabhängig vom pH-Wert**

Bild 2c-A4: Ladung, pH-Wert und Leitfähigkeit von Dämmrohstoff 3 in destilliertem bzw. in Leitungswasser und entsprechenden pH-Werten. Ladungsmessung mit dem SZP 06.

	dest. Wasser pH = 5,5	Leitungswasser pH = 7,0	Verbrauch	
			PDM in ml	PES-Na in ml
B 1 (0,1%ige Lsg)	X		0,4	
B 2 (0,1%ige Lsg)	X		-	0,13
B 1 (0,1%ige Lsg)	X		7,33	+
B 2 (0,1%ige Lsg)	X			2,34
B 1 (0,1%ige Lsg)		X	0,5	
B 2 (0,1%ige Lsg)		X	0,08	
B 1 (1%ige Lsg)		X	3,8	
B 2 (1%ige Lsg)		X	0,21	



-Binder 2 = + (kationisch) bei pH 5,5 (dest. Wasser)
-Ladung nicht proportional zur Binder-Konzentration

Bild 3-A4: Ladung, pH-Wert und Leitfähigkeit von Binder 1 und Binder 2 in destilliertem bzw. in Leitungswasser und entsprechend unterschiedlichen pH-Werten. Ladungsmessung mit dem PCD 06. Verbrauch PDM bzw. PES-Na in ml/10 ml Probe.

	dest. Wasser	Leitungswasser	Verbrauch	
	pH = 5,5	pH = 7,0	PDM in ml	PES-Na in ml
Flockungsmittel (0,1%)	X		-	2,0 +
Flockungsmittel (0,1%)		X		> 20


deutlich höhere Ladung bei pH 7 bzw. in Leitungswasser

Bild 4-A4: Ladung, pH-Wert und Leitfähigkeit der als Flockungsmittel eingesetzten Stärke in destilliertem bzw. in Leitungswasser und bei verschiedenen eingestellten pH-Werten. Ladungsmessung mit dem PCD 06. Verbrauch PES-Na in ml/10 ml Probe.

	dest. Wasser	Leitungswasser	Verbrauch
	pH = 5,5	pH = 7,0	PDM in ml
1 Gew.-%			
Füllstoff 1	X		0,0590
Füllstoff 1		X	0,0750
Füllstoff 2	X		0,1245
Füllstoff 2		X	0,1464


Ladungsvorzeichen der Füllstoffe unabhängig vom pH-Wert

Bild 5-A4: Ladung, pH-Wert und Leitfähigkeit der Füllstoffe in destilliertem bzw. in Leitungswasser und bei verschiedenen eingestellten pH-Werten. Ladungsmessung mit dem PCD 06 und dem SZP 06. Verbrauch PDM in ml/10 ml Probe.

Herstellung V1-O und V2-O):

Wasser + Dämmrohstoffe (-) → rühren

+ Füllstoffe = Al₂O₃ (+ gemäß Mütek-Messung, - gemäß FGK-Messung)
+ Binder = Kieselsol (-) oder AlO(OH) (+)
+ Flockungsmittel = Stärke (+) / Menge = empirisch

→ rühren → Sedimentation in ca. 3 m³-Behälter.
 → Überführung in Formgebungsbecken
 → Form in Suspension, Vakuum bis Sollhöhe

Suspensionsreste werden eingeleitet

Herstellung V3-D:

Reihenfolge analog

Formgebung: 100 % Suspension wird in Form gegeben → Fertigteile

Bild 6-A4: Versuchsbedingungen für die visuellen Flockungsversuche mit den 3 Standardversätzen V1-O, V2-O und V3-D.

Entwicklung der Ladung in V 1 - O		SZP	MÜTEK	
Versatz 1-O-St	ZP [mV]	SP [mV]	Leitf. SZP [mS/cm]	Leitf. WTW [mS/cm]
DR1+O	-51	-2,4	470	470
DR1+FS1+O	-67	-3	500	490
DR1+FS1+B1+O	-73	-3,15	580	560
DR1+FS1+B1+ Flm +	-13	-0,5	620	600

Bild 7a-A4: Entwicklung von Ladung und Leitfähigkeit bei sukzessiver Zugabe der Rohstoffe im Standard-Versatz V1-O-St mit dem SZP 06. DR =

Dämmrohstoff, FS = Füllstoff; B = Binder, Flm = Flockungsmittel (Stärke), O = „Ortswasser“ = Leitungswasser



Bild 7b-A4: Visuelle Beurteilung der Flockung von V1 mit verschiedenen Wassersorten

Entwicklung der Ladung in V 2 - O

SZP

MÜTEK

Versatz 2-O-St	ZP [mV]	SP [mV]	Leitf. SZP [mS/cm]	Leitf. WTW [mS/cm]
DR2+O	-65	-3	470	450
DR2+FS2+O	-90	-4	480	480
DR2+FS2+B1+O	-125	-5,5	560	540
DR2+FS2+B1+ Flm + O	-8	-0,3	640	600

Bild 8a-A4: Entwicklung von Ladung und Leitfähigkeit bei sukzessiver Zugabe der Rohstoffe im Standard-Versatz V2-O-St mit dem SZP 06. DR = Dämmrohstoff, FS = Füllstoff; B = Binder, Flm = Flockungsmittel (Stärke), O = „Ortswasser“ = Leitungswasser

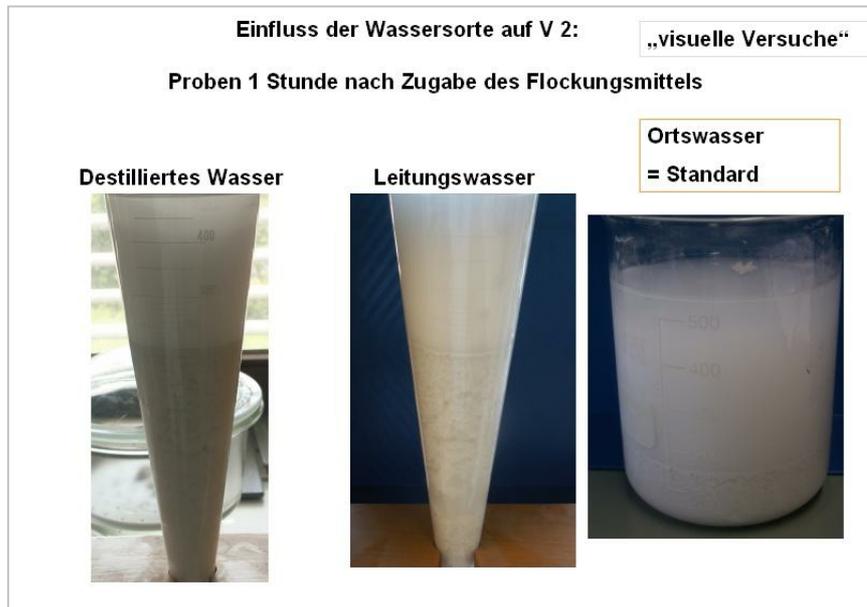


Bild 8b-A4: Visuelle Beurteilung der Flockung von V2 mit verschiedenen Wassersorten



Ohne pH- Wert-Einstellung auf 7:

Versatz 3-D-St	ZP [mV]	SP [mV]	Leitf. SZP [mS/cm]	Leitf. WTW [mS/cm]	
DR3 + D	-100	-6,3	60	50	-
DR3 + FS2 + D	bis >max	bis >max	n. b.	n. b.	-
DR3 + FS2 + B2 + D	bis >max	bis >max	n. b.	n. b.	-
DR3 + FS2 + B2 + Flm +	+20	+1,1	150	144	+

Bild 9a-A4: Entwicklung von Ladung und Leitfähigkeit bei sukzessiver Zugabe der Rohstoffe im Standard-Versatz V3-D-St mit dem SZP 06. DR = Dämmrohstoff, FS = Füllstoff; B = Binder, Flm = Flockungsmittel (Stärke), D = destilliertes Leitungswasser

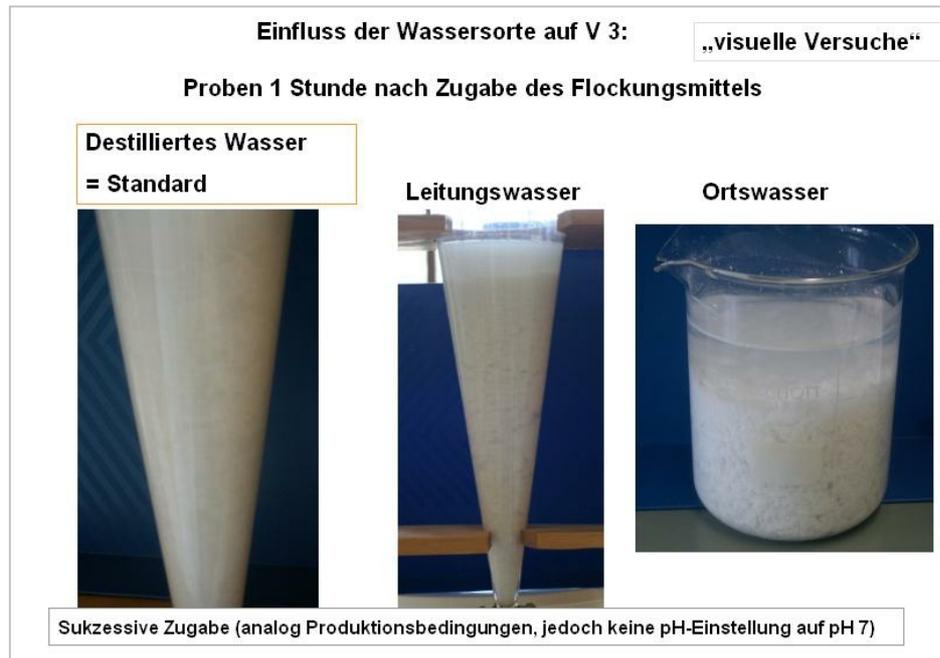


Bild 9b-A4: Visuelle Beurteilung der Flockung von V3 mit verschiedenen Wassersorten

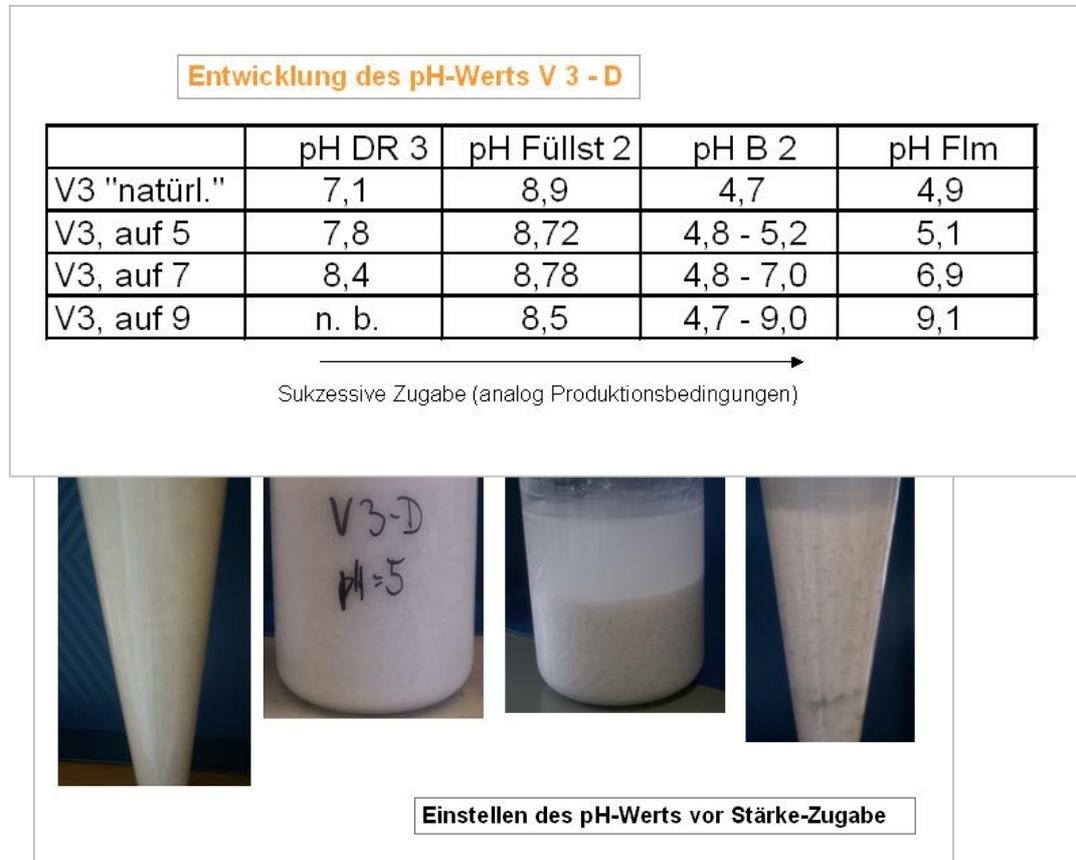


Bild 10-A4: Entwicklung von Ladung und Leitfähigkeit bei sukzessiver Zugabe der Rohstoffe im Standard-Versatz V3-D-St bei Einstellung des pH-Wertes auf verschiedene pH-Werte vor Zugabe der Stärke. (pH 7 = betriebliche Vorgehensweise, nur bei V3). DR = Dämmrohstoff, FS = Füllstoff; B = Binder, Flm = Flockungsmittel (Stärke), D = destilliertes Wasser

Bild 11-A4: visuelle Flockungsbeurteilung bei verschiedenen pH-Einstellungen vor Stärkezugabe. Betrieblich eingestellter Wert bei V3-D: pH 7



Bild 12-A4: Einfluss der Rührdauer nach Zugabe der Stärke auf die Flockungsqualität in V3-D bei natürlichem pH-Wert; visuelle Beurteilung

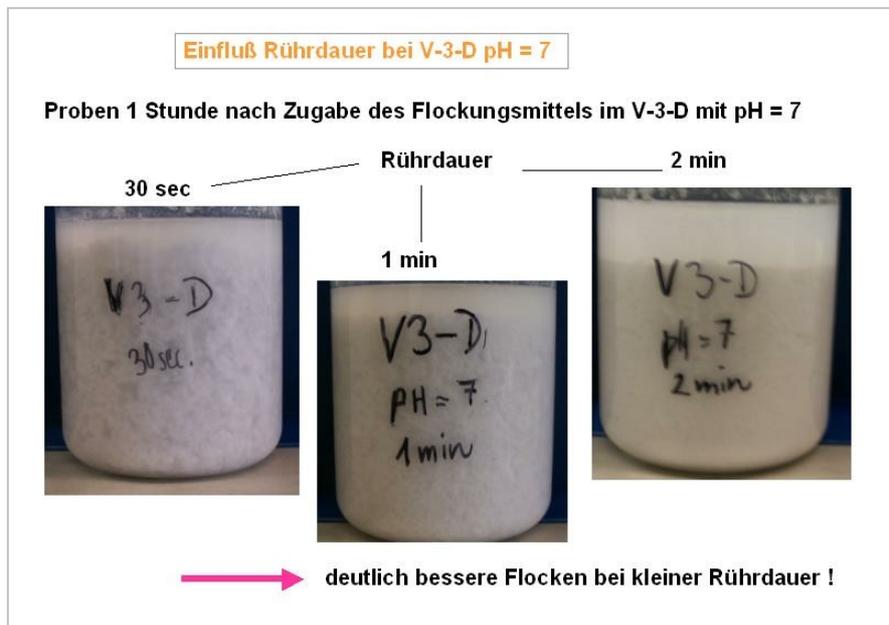


Bild 13-A4: Einfluss der Rührdauer bei pH 7 auf die Flockungsqualität in V3-D; visuelle Beurteilung

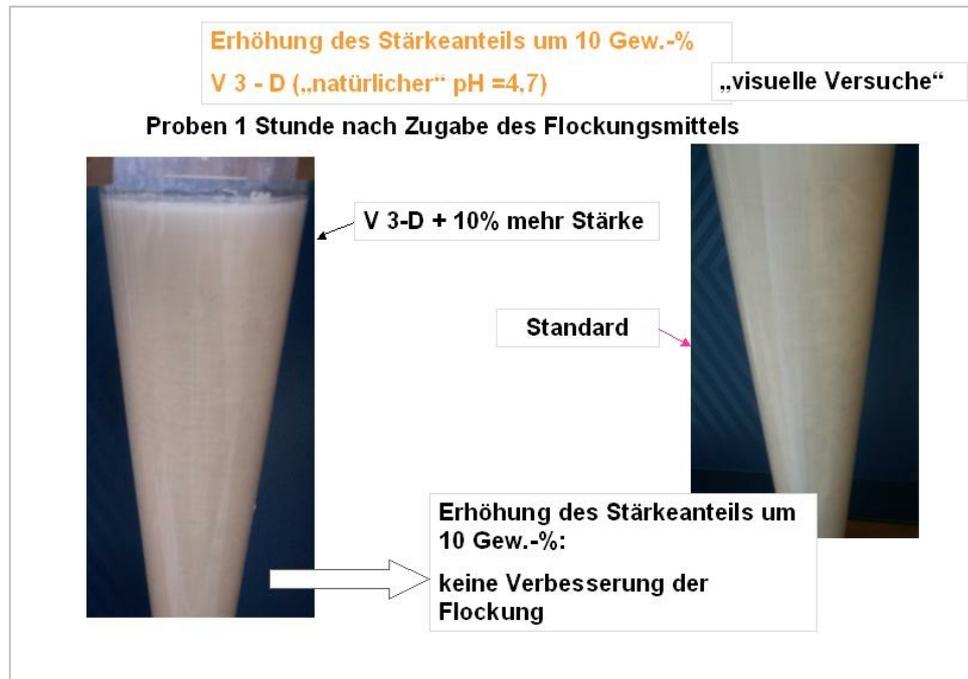


Bild 14-A4: Erhöhung der Stärkemenge um 10 %; Einfluss auf die Flockungsqualität; visuelle Beurteilung



Bild 15-A4: Einlagern der Dämmrohstoffe für 24 Stunden in destilliertes Wasser; Einfluss auf die Flockungsqualität; visuelle Beurteilung

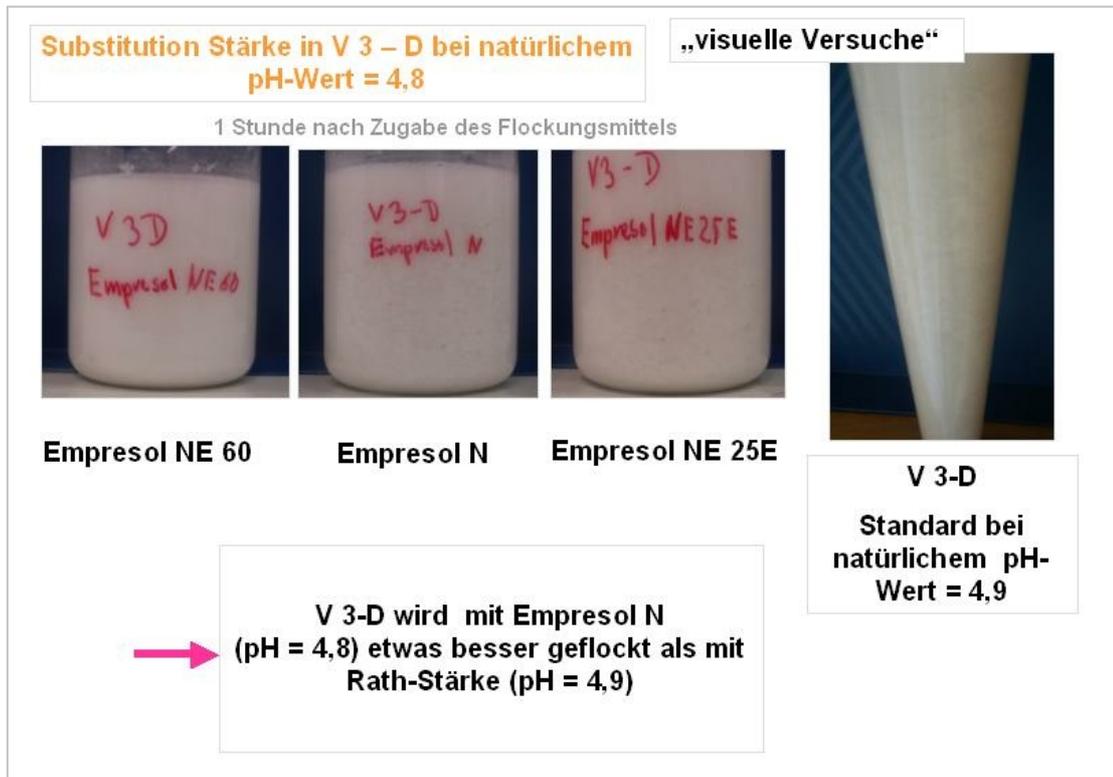


Bild 16-A4: Variation der Stärkesorte (Berechnung der Menge anhand der Ladungsdichte) und Vergleich mit dem Standard V3-D; jeweils bei „natürlichem“ pH-Wert; visuelle Flockungsbeurteilung

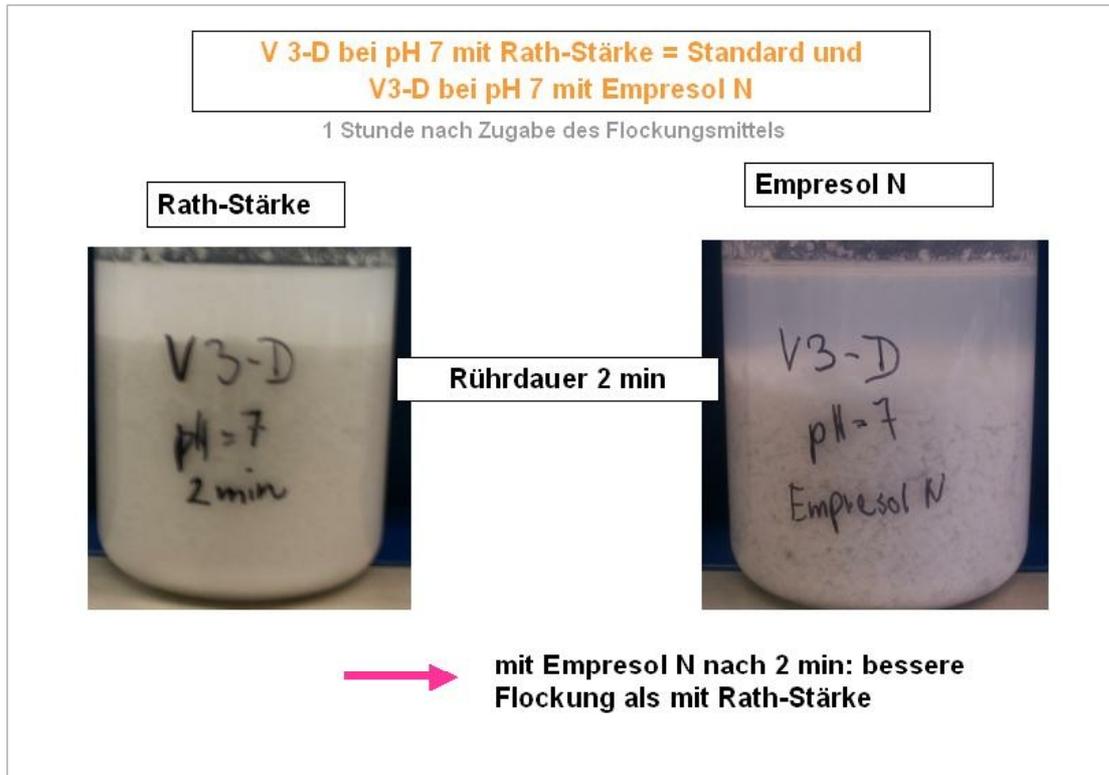


Bild 17-A4: Vergleich von Empresol N als Flockungsmittel mit Standard-Stärke von Rath bei pH = 7; visuelle Flockungsbeurteilung



Bild 18-A4: Variation der Rührdauer bei Ersatz der Standard-Stärke durch Empresol N; visuelle Flockungsbeurteilung

Bild 19-A4: Ankerrührer, der für die Flockungsversuche mit alternativen Bindersorten eingesetzt wurde

	PCD		pH-Wert
	Verbrauch an		
0,1 Gew.-%ige Lösung :	Poly-DADMAC in ml	PES-Na in ml	
B 2, AlOOH = V 3 - St	-	0,13	6,8
B 3, AlOOH	0,51	+	7,8
B 4, AlOOH pastös		1,17	4,2
B 5, Kieselsol Levasil 100/30	0,29		8,2
B 6, Kieselsol Levasil 300/30	1,23		8,9

Bild 20-A4: Ladungsmessung (PCD 06) im Standard-Binder von V3-D (Binder 2) und in alternativen Bindern; Verbrauch Polyelektrolyt in 10 ml Probe. B = Binder

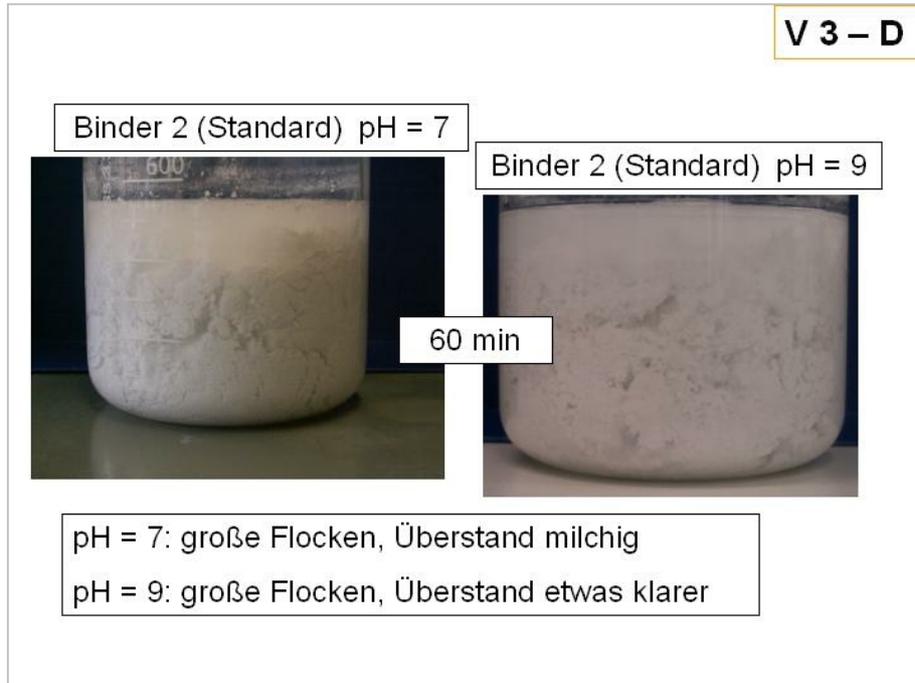


Bild 21-A4: Variation des pH-Wertes vor Zugabe der Stärke im Standard-Versatz V3-D (pH 7 = betriebliche Einstellung) mit Standard-Binder 2; visuelle Flockungsbeurteilung.

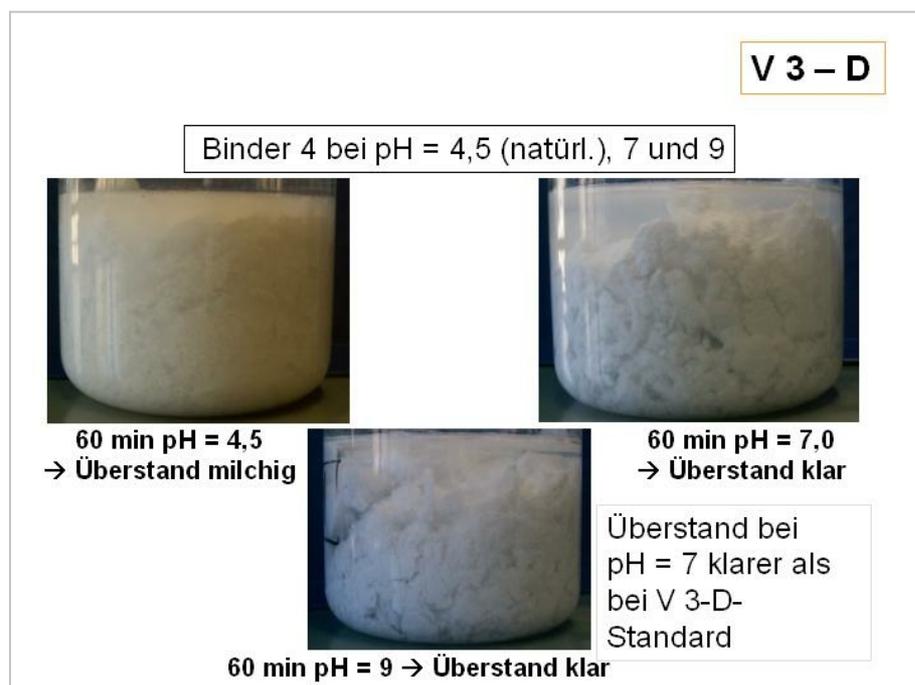


Bild 22-A4: Variation des pH-Wertes vor Zugabe der Stärke im variierten Versatz V3-D (mit Binder 4); visuelle Flockungsbeurteilung.

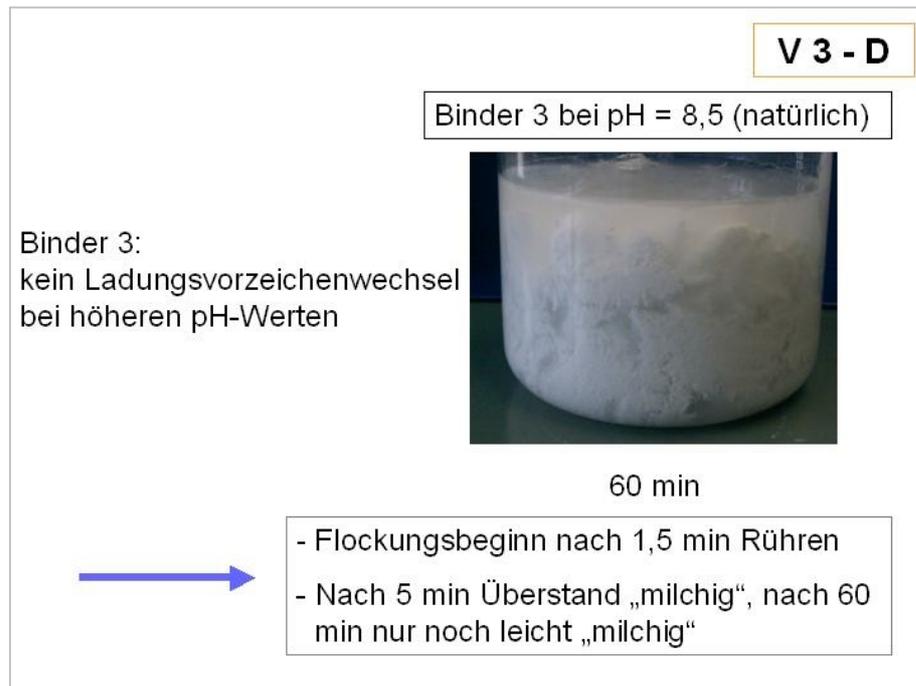


Bild 23-A4: Variation des pH-Wertes vor Zugabe der Stärke im variierten Versatz V3-D (mit Binder 3); visuelle Flockungsbeurteilung.

pH-Abhängigkeit von Rath-Stärke und Empresol N

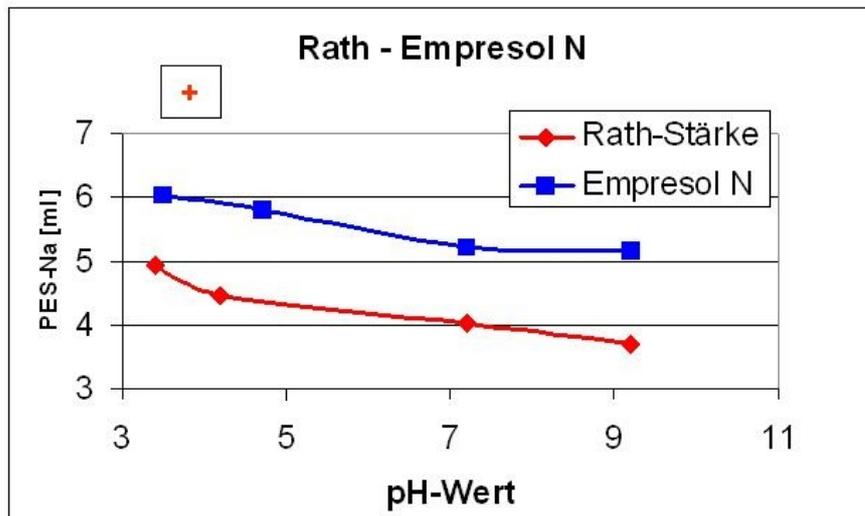


Bild 24-A4: pH-Abhängigkeit der Rath-Standard-Stärke und Empresol N in destilliertem Wasser (entsprechend V3-D). Konzentration analog betrieblichen Bedingungen; Verbrauch Polyelektrolyt in 10 ml Probe.

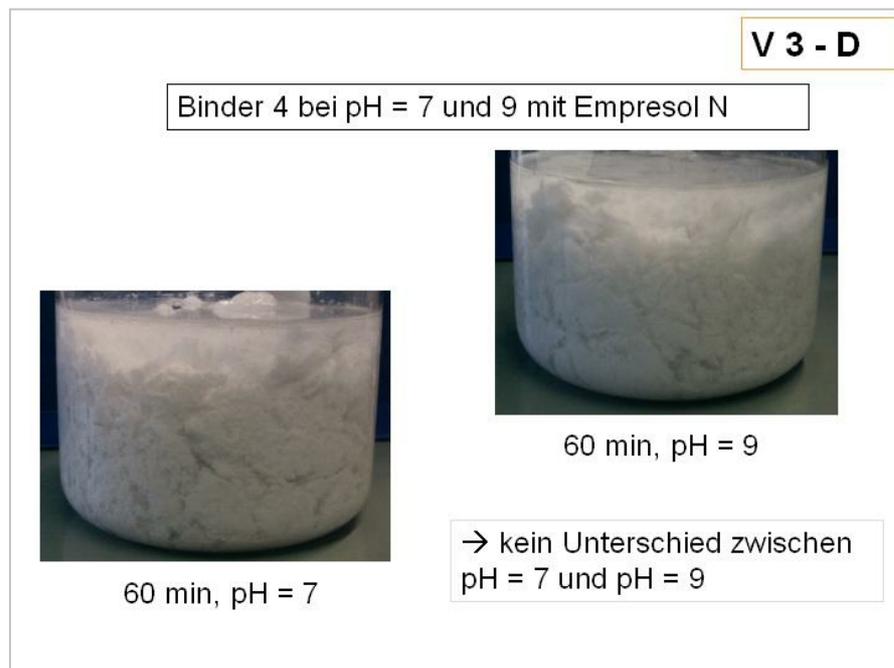


Bild 25-A4: Variation des pH-Wertes vor Zugabe der Stärke im variierten Versatz V3-D (mit Binder 4 und Stärke Empresol N); visuelle Flockungsbeurteilung

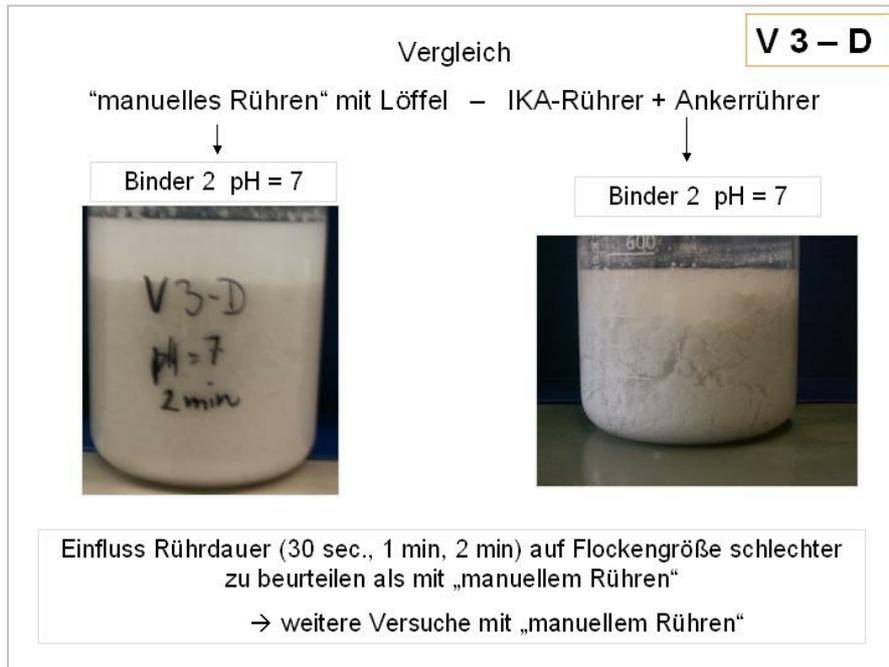


Bild 26-A4: Vergleich manuelles Rühren – Ankerrührer; Beispiel: Variation der Rührdauer; visuelle Flockungsbeurteilung

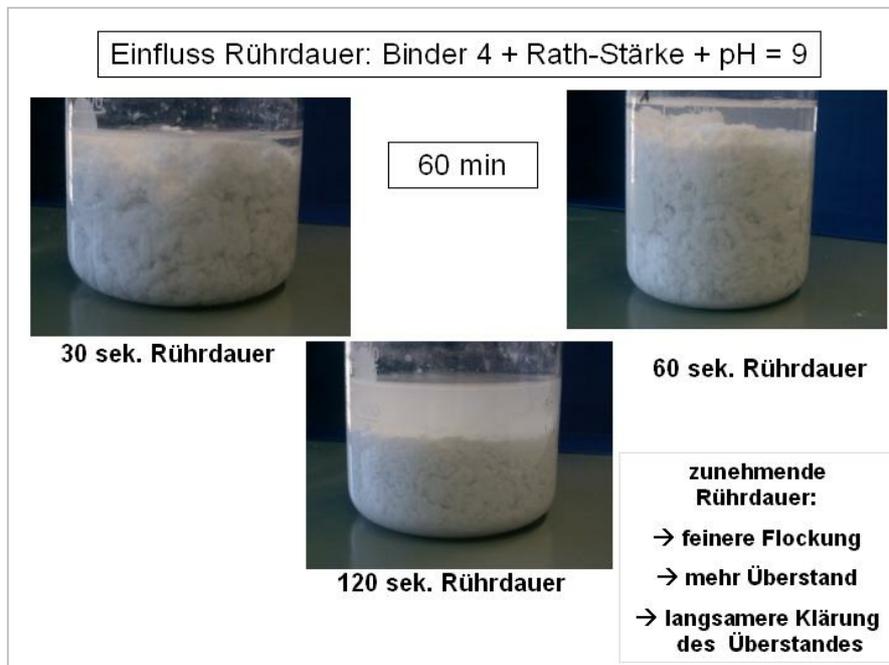


Bild 27-A4: Variation der Rührdauer (manuelles Rühren) nach Zugabe der Stärke im variierten Versatz V3-D (mit Binder 4); visuelle Flockungsbeurteilung

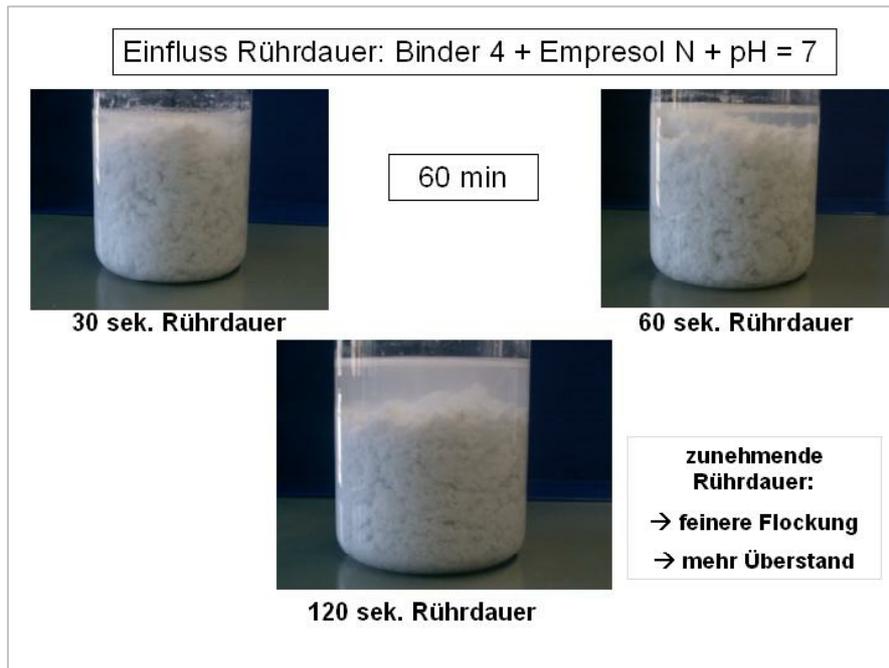


Bild 28-A4: Variation der Rührdauer (manuelles Rühren) nach Zugabe der Stärke im variierten Versatz V3-D (mit Binder 4 und Stärke Empresol N); visuelle Flockungsbeurteilung

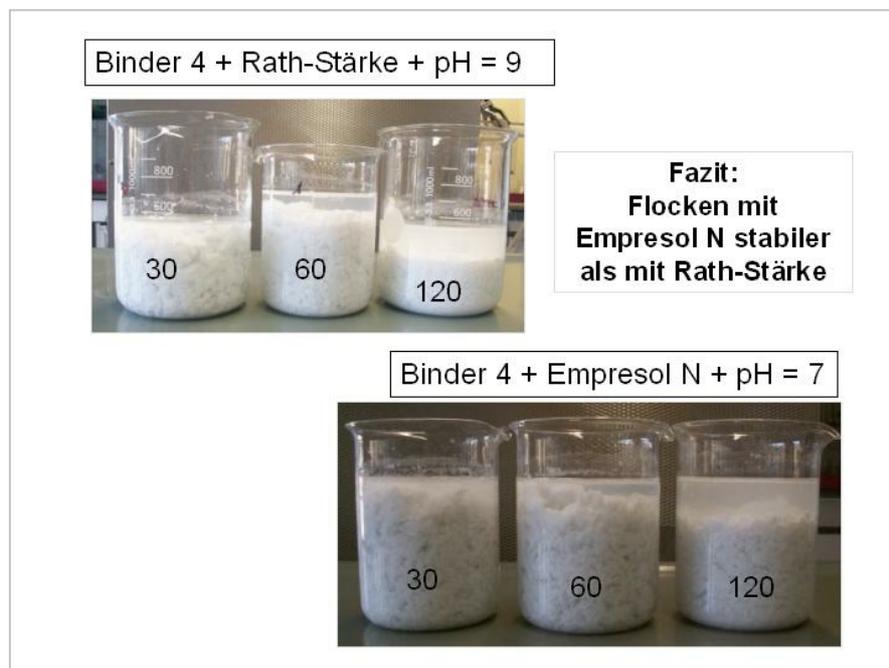


Bild 29-A4: Flockungsqualität (60 min nach Zugabe des Flockungsmittels) bei verschiedener Rührdauer von V3-D mit Binder 4; Vergleich von Einsatz

der Rath-Stärke (Standard) mit Stärke Empresol N. Visuelle Flockungsbeurteilung.

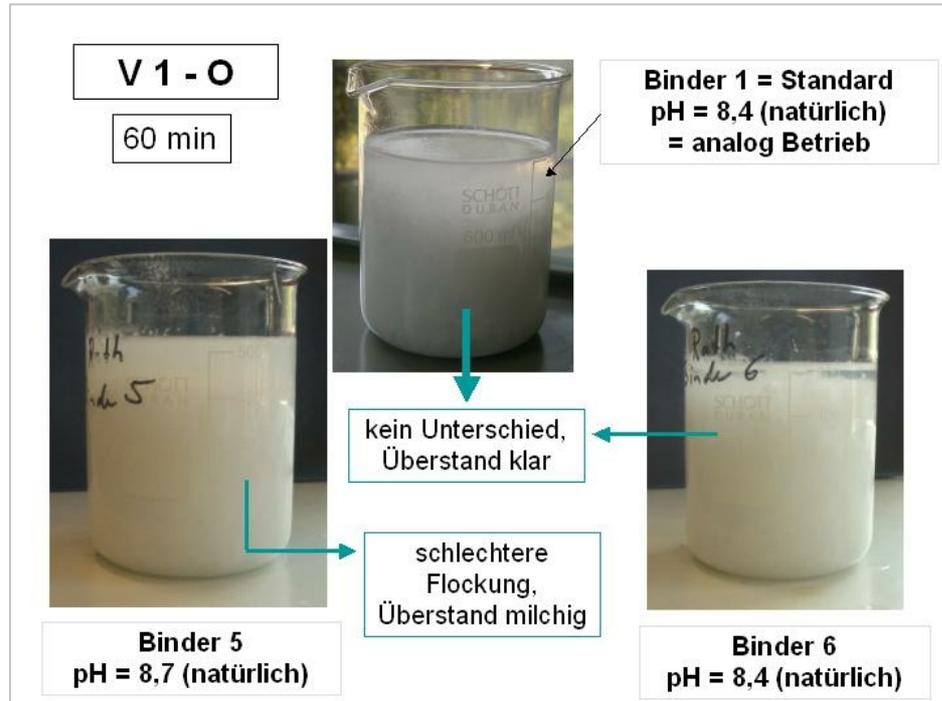


Bild 30-A4: Alternative Kieselol-Binder in Versatz V1-O im Vergleich zum Standard (Binder 1); visuelle Flockungsbeurteilung

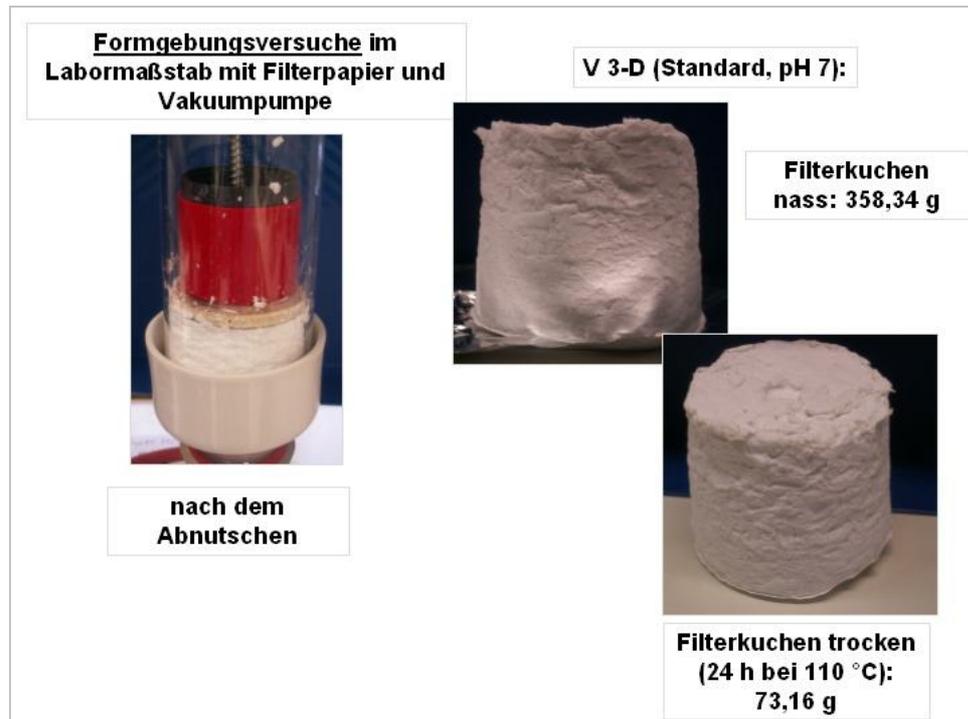


Bild 31-A4: Formgebung von V3-D bei pH 7 mittels Abnutschen mit Vakuumpumpe;
resultierende Proben nach dem Entformen und nach dem Trocknen