

<p>Zuwendungsempfänger: G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH Lieferadresse: Gewerbepark „Schwarze Kiefern“ 09633 Halsbrücke OT Tuttendorf</p> <p>Postadresse: PF 1162 09581 Freiberg</p>	<p>Förderkennzeichen: 01 RI05013</p>
--	--

Vorhabensbezeichnung:
Verbundprojekt: „Biotechnologische Gewinnung von Eisenhydroxisulfaten aus der Bergbauwasserbehandlung und deren Verwertung als Roh- und Grundstoff in der keramischen, Baustoffe produzierenden sowie Farben und Pigmente herstellenden Industrie zur Kosten-, Rohstoff- und Ressourceneinsparung“
Teilprojekt 1: Koordination sowie Anlagenbetrieb und Produktherstellung“

Laufzeit des Vorhabens:
01.05.2005 – 31.12.2007

Berichtszeitraum:
01.01.2006 – 31.12.2007

ABSCHLUSSBERICHT



Schwertmannit am Aufwuchsträger und REM-Aufnahmen von Schwertmannit

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel „Umweltfreundliche biotechnologische Gewinnung von Eisenhydroxisulfaten aus der Bergbauwasserbehandlung und deren Verwertung als Roh- und Grundstoff in der keramischen, Baustoffe produzierenden sowie Farben und Pigmente herstellenden Industrie zur Kosten-, Rohstoff- und Ressourceneinsparung, Teilprojekt 1: Koordination sowie Anlagenbetrieb und Produktherstellung“	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Janneck, Eberhard; Glombitza, Franz; Terno, Daniel; Wolf, Marit; Patzig, Anke; Fischer, Heike; Rätzel, Günter; Herbach, Klaus-Dieter	5. Abschlussdatum des Vorhabens Dezember 2007
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH Gewerbepark „Schwarze Kiefern“ 09633 Halsbrücke	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen *) 01 RI05013
	11. Seitenzahl 114
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	12. Literaturangaben -
	14. Tabellen 24
	15. Abbildungen 61
16. Zusätzliche Angaben Schlussbericht	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) DLR Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt e.V. Projekträger im DLR Umwelt, Kultur, Nachhaltigkeit	
18. Kurzfassung Mit der Entwicklung eines mikrobiologischen Verfahrens zur Eisenabtrennung aus Bergbauwässern wurde ein neuer Weg beschritten, um stark eisen- und sulfathaltige Wässer aus dem Braunkohlenbergbau zu behandeln und dabei anfallenden Schlämme einer stofflichen Verwertung zuzuführen. Im Ergebnis des durch die Mikroorganismen hervorgerufenen Prozesses scheidet sich aus dem Wasser als feste Verbindung das Mineral Schwermannit, ein Eisenhydroxisulfat (EHS), ab. Durch den Einbau des Sulfates in die Kristallstruktur wird neben dem Eisen ein Teil des Sulfates aus dem Wasser abgetrennt, was sonst nur mit kostenintensiven Verfahren möglich ist. Gegenüber der herkömmlichen Wasserreinigung können erheblichen Mengen an Kalk eingespart werden. Im Projekt wurde eine Pilotanlage gebaut und der Prozess der mikrobiologischen Eisenoxidation optimiert. Die mikrobiologische Lebensgemeinschaft in der Pilotanlage war sehr stabil, wobei hauptsächlich zwei verschiedene Bakterienstämme aus der Klasse der Betaproteobacteria Träger des Oxidationsprozesses sind. Der pH-Bereich von 2,8 bis 3,1 stellt das Optimum für die Fahrweise der Anlage dar, weil in diesem Bereich hohe Umsatzraten erzielt werden und die EHS-Ausbeute hoch ist. Die höchsten Oxidationsgeschwindigkeiten in der Pilotanlage konnten durch eine interne Schlammkreislaufführung erreicht werden. Aufgrund der hohen Reinheit des EHS und seiner sonstigen Eigenschaften (gute Entwässerbarkeit, Feinkörnigkeit) eignet sich das Material zur Verwertung in verschiedenen Industriezweigen. Mit den hergestellten Musterproben (sulfathaltig sowie sulfatfrei) wurden Anwendungstests in der keramischen und Baustoffindustrie sowie in der Lack- und Farbenindustrie durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass es für das sulfathaltige Eisenhydroxisulfat Einschränkungen hinsichtlich der Verwendbarkeit gibt. Durch Aufbereitung und thermische Behandlung zur Sulfatentfernung lassen sich jedoch Produkte erzeugen, die vielseitig einsetzbar sind. Das EHS ist auch als Eisenrohstoff im Hüttenprozess geeignet.	
19. Schlagwörter Bergbauwasser, Eisenhydroxisulfat, mikrobiologische Eisenoxidation, Schwermannit, Eisenpigmente	
20. Verlag	21. Preis

*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final Report
3. title „Environmentally compatible biotechnological recovery of iron hydroxysulphate from acid mine water and its industrial utilization as a raw material for pottery, construction and pigments with the objective of cost reduction and saving of raw material resources – Subproject 1: Coordination, operation of pilot plant and recovery of iron hydroxysulphate“	
4. author(s) (family name, first name(s)) Janneck, Eberhard; Glombitza, Franz; Terno, Daniel; Wolf, Marit; Patzig, Anke; Fischer, Heike; Rätzel, Günter; Herbach, Klaus-Dieter	5. end of project December 2007
	6. publication date
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH Gewerbepark „Schwarze Kiefern“ 09633 Halsbrücke	9. originator's report no.
	10. reference no. 01 RI05013
	11. no. of pages 114
13. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	12. no. of references
	14. no. of tables 24
	15. no. of figures 61
16. supplementary notes Final Report	
17. presented at (title, place, date) Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt e.V. Projektträger im DLR Umwelt, Kultur, Nachhaltigkeit	
18. abstract A new method for removing iron from mine waters was developed. The method is based on a microbial process for the treatment of lignite mining water with high concentrations of sulphate and iron and additionally incorporates an industrial utilization of the resulting iron containing sludges. As a result of the microbial oxidation process the mineral Schwertmannite, an iron hydroxysulphate (EHS), precipitates as a solid compound. Because of the integration of sulphate in the crystal structure a part of the sulphate can be removed from the water together with the iron. This additionally reduces the required efforts for the water treatment. In comparison with the conventional mine water treatment process, considerable amounts of lime as neutralization agent can be saved. In the frame of the project a pilot plant was constructed and the microbial process for ferrous iron oxidation was optimized. The microbial community in the pilot plant was very stable, despite of the fact, that mainly two different strains of bacteria from the category of Betaproteobacteria are responsible for the oxidation process. A pH value between 2.8 and 3.1 pointed out as an optimum for the operation of the pilot plant because in this pH interval high oxidation rates can be achieved and the recovery of EHS is high. The highest oxidation rate could be achieved by incorporation of internal sludge circuitry. Because of the high purity of EHS and its positive properties (easy dewatering, fine graininess) the EHS material is appropriate for use in different industries. There have been conducted several tests as sample products (sulphate containing and sulphate free) in the ceramic and construction material industry as well as in the varnish paint and coating industry. These investigations showed, that the sulphate containing EHS is only useable with restrictions. These restrictions can be eliminated by an additional processing of the EHS material and thermal treatment for sulphate removal. This leads to products, which can be used without restrictions. The EHS material is also suitable as a resource for metal iron recovery in iron works.	
19. keywords mine water, iron hydroxysulphate, microbial ferrous iron oxidation, Schwertmannite, iron pigments	
20. publisher	21. price

	Seite
Inhaltsverzeichnis	
1 Einleitung	10
2 Zielstellung	11
3 Kooperation	11
4 Stand von Wissenschaft und Technik	13
4.1 Stöchiometrie der biologischen Eisenoxidation und Schwertmannitbildung	13
4.2 Mikrobiologie	16
4.2.1 Vorbemerkung	16
4.2.2 Acidithiobacillus ferrooxidans	17
4.2.3 Leptospirillum ferrooxidans	18
4.3 Energetik der mikrobiologischen Eisenoxidation	19
4.3.1 Biosynthese	19
4.3.2 Energetische Berechnungen	20
4.4 Physikalisch-chemische Einflussgrößen	22
4.4.1 pH-Wert und Temperatur	22
4.4.2 Kohlendioxid und Sauerstoff	24
4.5 Einfluss von Nährstoffen	26
4.6 Einfluss von Substrat, Produkt und Bakterienkonzentration	27
4.7 Biofilm	28
4.8 Wechselwirkung zwischen Biofilm und Suspension	29
4.9 Versuchsanordnungen und Reaktoren zur mikrobiologischen Eisenoxidation	31
4.10 Schlammrückführung	34
5 Aufbau und Funktion der Pilotanlage zur mikrobiologischen Eisenoxidation	35
5.1 Versuchsanordnung Oxidationsbecken	35
5.2 Neubau einer verfahrenstechnisch verbesserten Pilotanlage	37
5.2.1 Beschreibung der Versuchsanlage	37
5.2.2 Reaktortyp	42
5.2.3 Versorgung des Reaktors mit Sauerstoff und Kohlendioxid	43
5.2.4 Biofilm in der Pilotanlage	44
6 Ergebnisse aus dem Betrieb der Pilotanlage	45
6.1 Bindungsformen des Eisens im Oxidationsbecken sowie Bilanz- und Umsatzkennzahlen	45
6.2 Ergebnisse mit der Versuchsanordnung Oxidationsbecken	47
6.2.1 Versuchsperiode November 2005 bis Juni 2006	47

6.2.2	Versuchsperiode Juli 2006 bis Oktober 2006	60
6.2.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen aus dem Betrieb mit der Versuchsanordnung „Oxidationsbecken“	66
6.3	Ergebnisse mit der Pilotanlage.....	68
6.3.1	Zulaufwasserqualität.....	68
6.3.2	Einfahrbetrieb und erste Versuchsphase von Oktober 2006 bis Dezember 2006	69
6.3.3	Versuchsbetrieb von Januar 2007 bis Juli 2007	73
6.3.4	Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Prozessparameter	79
6.3.4.1	Einfluss der Nährstoffdosierung	79
6.3.4.2	Einfluss der Schlammrückführung.....	81
6.3.4.3	Einfluss zur Wirksamkeit von Aufwuchsflächen.....	87
6.3.4.4	Schwertmannit-Wachstum an den Aufwuchsträgern und Regenerierung der Aufwuchsträger.....	91
6.3.4.5	Atmungstests.....	93
6.3.5	Vervollständigung und Vertiefung der Kenntnisse zum mikrobiellen Oxidationsprozess.....	95
6.3.6	Betriebstechnische Erfahrungen mit der Pilotanlage	97
7	Versuche zur Applikation und Verwertung von Schwertmannitschlämmen in verschiedenen Industriezweigen.....	100
7.1	Charakterisierung des Rohproduktes Eisenhydroxisulfat	100
7.2	Aufbereitungsversuche.....	100
7.2.1	Glühversuche zur Herstellung sulfatärmer Eisenoxidpigmente	100
7.2.2	Aufbereitungsversuche zur Herstellung von Pigmentpulvern.....	102
7.2.2.1	Mahlversuche mit EHS und Eisenoxid	102
7.2.2.2	Herstellung von Pigmentproben < 20 µm	104
7.3	Herstellung von Betonsteinen und von keramischen Erzeugnissen.....	105
7.4	Herstellung von Pigmentpulvern und Anstrichstoffen.....	106
7.5	Zusammenfassende Einschätzung der Verwertungsmöglichkeiten von Eisenhydroxisulfat und daraus hergestellter Veredlungsprodukte.....	107
8	Literatur.....	110

Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

	Seite
Tabelle 1: Vergleich der gebildeten Säuremenge bei der Hydrolyse des dreiwertigen Eisens bei Entstehung unterschiedlicher Endprodukte	15
Tabelle 2: Zusammensetzung des Minerals Schwermannit	15
Tabelle 3: Ausbeutekoeffizienten nach McCarty für eisenoxidierende Mikroorganismen	22
Tabelle 4: Optimaler pH-Wert für Wachstum und Aktivität von <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> verschiedener Quellen (NEMATI et al., 1998).....	23
Tabelle 5: Zusammenstellung von Wachstumsgeschwindigkeiten für Eisenoxidierer bei unterschiedlichen Temperaturen und pH Werten (ROSSI, 1990).....	23
Tabelle 6: Stickstoff-Phosphor-Verhältnis und entsprechende Oxidationsraten (RUSIN et al., 1993)	26
Tabelle 7: Einfluss der Schichtdicke eines Biofilms auf die Reaktionsrate (KARAMANEV & NIKOLOV, 1986	29
Tabelle 8: Zusammensetzung und charakteristische Daten des Kippenwassers (Hochkippenbrunnen HK1).....	48
Tabelle 9: Zusammenstellung von Prozessdaten.....	58
Tabelle 10: Zusammenstellung von Prozessgrößen	59
Tabelle 11: Schwankungsbreite der Eisen(II)- und der Sulfatkonzentration im Zulauf der Pilotanlage	69
Tabelle 12: Exemplarische Analyse der Zulaufwasserqualität (Probe vom 04.07.2007 aus dem Zulauf der Pilotanlage).....	69
Tabelle 13: Dosiermengen von Ammonium und Hydrogenphosphat	81
Tabelle 14: Ablaufkonzentration Fe^{2+} und Leistungsparameter für Vergleichs- und Versuchszeitraum	82
Tabelle 15: Zusammenstellung der Ergebnisse bei kontinuierlicher Schlammrückführung	86
Tabelle 16: Größe der Aufwuchsflächen und Reaktorvolumina in den Versuchsabschnitten (1) bis (4).....	88

Tabelle 17:	Ergebnisse der Untersuchungen zur Wirksamkeit der Größe der Aufwuchsflächen.....	89
Tabelle 18:	Flächenbezogene Oxidationsgeschwindigkeit und Oxidationsgeschwindigkeit im freien Reaktorvolumen (bei $A_F = 0$)	89
Tabelle 19:	Abschätzung zum Anteil des Biofilms (Aufwuchsflächen) und der suspendierten Biomasse an der Oxidationsleistung in der Pilotanlage	90
Tabelle 20:	Verweilzeit, pH-Wert, Fe^{2+} -Ablaufkonzentration sowie Sauerstoffverbrauch und Oxidationsleistung im Reaktor (Ox-Becken) und im Atmungstopf	94
Tabelle 21:	Sulfatgehalte im Glührückstand von gebrannten EHS-Proben	101
Tabelle 22:	Analyse der Brennprodukte auf wasserlösliches Sulfat	102
Tabelle 23:	Ergebnisse der Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET-Verfahren)	104
Tabelle 24:	Ergebnisse der Applikationsversuche zur Eignung von aufbereiteten EHS-Produkten in verschiedenen Industriezweigen	108
Abbildung 1:	Redox-pH-Diagramm für das System Fe-S-K-O-H.....	14
Abbildung 2:	Zusammenhang zwischen Temperatur, Wachstumsgeschwindigkeit und Generationszeit (nach AHONEN & TUOVINEN, 1990).....	24
Abbildung 3:	Prinzipschema der Versuchsanlage zur biologischen Oxidation von zweiseitigem Eisen und zur Ausfällung von Eisenhydroxisulfaten	36
Abbildung 4:	Links: Oxidationsbecken mit Wendelbelüfter und Umwälzpumpe. Rechts: Einbau des Trägermaterials	36
Abbildung 5:	Verfahrensschema der Pilotanlage	38
Abbildung 6:	Grundriss des Oxidationsbeckens	39
Abbildung 7:	Schematische Darstellung von Oxidationsbecken und Schlammkreislauf.....	40
Abbildung 8:	Pilotanlage zur mikrobiologischen Eisenoxidation auf der Kippe des Tagebaus Nochten	41
Abbildung 9:	Unterschiedliche Bindungsformen des Eisens im Oxidationsbecken	45
Abbildung 10:	Veränderung der Prozessparameter pH, Eh und Temperatur während des Prozessverlaufes.....	50

Abbildung 11: pH-Wertveränderung im Oxidationsbecken.....	50
Abbildung 12: Veränderung der Eisenkonzentrationen in Abhängigkeit von der Prozesszeit.....	51
Abbildung 13: Veränderung der Fe^{2+} -Konzentration und der im Wasser vorhanden gesamten Eisenkonzentration ($\text{Fe}_{\text{gelöst}}$) während der Prozesszeit.....	51
Abbildung 14: Zusammenhang zwischen Fe^{3+} -Konzentration $[\text{Fe}^{3+}]$ und gebildetem EHS Fe_{EHS}	53
Abbildung 15: Zusammenhang zwischen $[\text{Fe}^{2+}]$ im Oxidationsbecken und Durchfluss	53
Abbildung 16: Zusammenhang zwischen EHS-Bildung Fe_{EHS} und Durchsatz	54
Abbildung 17: Zusammenhang zwischen Fe^{3+} -Konzentration $[\text{Fe}^{3+}]$ und Durchsatz.....	54
Abbildung 18: Gesamtmenge oxidiertes Eisen ($\text{Fe(III)}_{\text{ges}}$), EHS-Menge (Fe_{EHS}) und Durchsatz (Q_{zu}).....	55
Abbildung 19: Vergleich der Sulfatkonzentrationen im Zu- und Ablauf des Oxidationsbeckens	57
Abbildung 20: Zusammenhang zwischen Sulfatabtrennung und Wasserdurchsatz.....	57
Abbildung 21: Mit EHS bewachsener Aufwuchsträger des Oxidationsbeckens	59
Abbildung 22: Durchsatz von Brunnenwasser (HK1) durch die Pilotanlage im Zeitraum Juli 2006 bis Oktober 2006.....	60
Abbildung 23: pH-Werte im Zu- und Ablauf der alten Pilotanlage sowie Redoxpotenzial im Oxidationsbecken.....	61
Abbildung 24: Fe^{2+} -Konzentrationen im Zulauf und im Oxidationsbecken	62
Abbildung 25: Eisenkonzentration im Zulauf $[\text{Fe}_{\text{zu}}]$ und im Gesamteisenkonzentration $[\text{Fe}_{\text{ges}}]$ Oxidationsbecken.....	62
Abbildung 26: Gelöstes Eisen und Gesamteisenkonzentration im Oxidationsbecken.....	63
Abbildung 27: Als EHS ausgefallene Eisenmenge und Fe^{3+} -Konzentration im Oxidationsbecken	63
Abbildung 28: Gesamte gebildete Eisen(III)-Menge ($\text{Fe(III)}_{\text{ges}}$) in der alten Pilotanlage.....	64
Abbildung 29: Sulfatgehalte im Zulauf und im Oxidationsbecken der alten Pilotanlage und abgetrennte Sulfatmenge (Delta SO_4).....	64

Abbildung 30: Aufnahmen aus dem Oxidationsbecken nach Stilllegung der Versuchsanordnung Anfang November 2006	65
Abbildung 31: pH-Wert im Zu- und Ablauf während der Startphase der neuen Pilotanlage.....	70
Abbildung 32: Wasserdurchsatz neue Pilotanlage	71
Abbildung 33: pH-Wert im Zu- und Ablauf der neuen Pilotanlage sowie Redoxpotenzial im Oxidationsbecken.....	71
Abbildung 34: Eisen(II)-Konzentrationen im Zu- und Ablauf.....	72
Abbildung 35: Eisen-Gesamtkonzentration im Zulauf und im Oxidationsbecken	72
Abbildung 36: Eisen-Gesamtkonzentration im Zulauf und im Oxidationsbecken sowie gelöstes Eisen im Oxidationsbecken.....	73
Abbildung 37: Durchsatz der Pilotanlage.....	74
Abbildung 38: pH-Wert im Zu- und Ablauf der Pilotanlage	75
Abbildung 39: Vergleich der Fe(II)-Konzentration im Zu- und Ablauf der Anlage.....	75
Abbildung 40: Fe-ges im Zulauf und im Oxidationsbecken	76
Abbildung 41: Konzentrationen von Fe^{2+} und Fe^{3+} im Oxidationsbecken	76
Abbildung 42: Eisenkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Anlage im Vergleich zu den Keimzahlen (MPN-Methode)	77
Abbildung 43: Menge des oxidierten Eisens ($Fe(III)_{ges}$) und spezifische Oxidationsgeschwindigkeit.....	77
Abbildung 44: Oxidationsleistung und spezifische Oxidationsgeschwindigkeit	78
Abbildung 45: Differenz der Sulfatgehalte zwischen Zu- und Ablauf der Pilotanlage	78
Abbildung 46: NH_4 -N Konzentration im Zulaufwasser und im Reaktor	80
Abbildung 47: Rückgeführtes Schlammvolumen und Durchfluss für die erste Versuchsperiode mit diskontinuierlicher Schlammrückführung.....	83
Abbildung 48: Durchfluss in der Pilotanlage während des Zeitraumes der kontinuierlichen Schlammrückführung.....	84
Abbildung 49: Verlauf der Eisenkonzentrationen während der kontinuierlichen Schlammrückführung	84

Abbildung 50: pH-Wert und Redoxpotenzial im Zu- und Ablauf der Pilotanlage während der Dauer des Versuches mit kontinuierlicher Schlammrückführung	85
Abbildung 51: Spezifische Eisen(II)-Oxidationsgeschwindigkeit im Versuchszeitraum mit diskontinuierlicher und kontinuierlicher Schlammrückführung	85
Abbildung 52: Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit v_{Ox} vom Quotienten A_F/V_R	90
Abbildung 53: Masseveränderungen an den Aufwuchsträgern in der Wachstumsphase und beim Regenerieren	92
Abbildung 54: Mit EHS bewachsene Aufwuchsträger in der Pilotanlage	92
Abbildung 55: REM-Aufnahmen von EHS-Belägen und Krusten aus der Pilotanlage	93
Abbildung 56: Erste Undichtigkeiten an der Antriebswelle des Kettenräumers am 14.03.2007	98
Abbildung 57: Erneutes Auftreten, diesmal massiver Undichtigkeiten an der Antriebswelle des Kettenräumers Mitte Juli 2007	98
Abbildung 58: Blick von oben in das Oxidationsbecken mit Schlammräumer	99
Abbildung 59: Brennkurven für die thermische Behandlung der EHS-Proben 11 und 16	102
Abbildung 60: Abmahlkurve von Eisenhydroxisulfat (Probe 13)	103
Abbildung 61: Abmahlkurve von Eisenoxid (Probe 11)	103

Verzeichnis der Anhänge:

1. Versuchsprotokoll „Untersuchungen zur Feinstmahlung von Pigmenten“; UVR-FIA GmbH, Freiberg, 25.09.2007
2. Bericht „Untersuchung über die Einsatzmöglichkeit von Eisenhydroxisulfat und daraus hergestellter Produkte als Pigment in Anstrichstoffen“, WOLA GmbH, Wolfen, Teil 1 vom 18.10.2005 und Teil 2 vom 12.07.2007
3. Bericht „Herstellung von Anstrichstoffen mit den Pigmenten Nochten-Ocker und Nochten-Rot“, WOLA Chemisch-technische Erzeugnisse GmbH, Wolfen, 28.11.2007
4. Abschlussbericht zum Arbeitspaket 4 „Applikation und Verwertung von Eisenhydroxidschlamm in der keramischen und Baustoffe produzierenden Industrie“, KBE Keramische Beratung & Entwicklung, Meißen, Januar 2008
5. Datenblätter für die hergestellten EHS-Produkte Nochten-Ocker und Nochten-Rot

1 EINLEITUNG

Flutungs-, Sümpfungs- und Prozesswässer des Braunkohlen- und Erzbergbaues besitzen häufig einen tiefen pH-Wert, hohe Sulfat- und Eisenkonzentrationen, sowie oft auch hohe Konzentrationen von toxischen und wassergefährdenden Schwermetallen und Nichtmetallelementen.

Sie werden gegenwärtig durch die Zugabe von Kalk und einer intensiven Belüftung zum Eintrag des notwendigen Sauerstoffes behandelt. Dadurch wird der pH-Wert in den neutralen/alkalischen pH-Bereich verschoben und die vorhanden Eisen(II)-Ionen werden zu Eisen(III)-Ionen bei ausreichendem Sauerstoffangebot oxidiert. Durch die gleichzeitige pH-Wert-Verschiebung erfolgt ihre Ausfällung als Eisenhydroxid. Vorhandene andere Schwermetalle sowie Arsen werden auf diese Weise mitgefällt. Die entstehenden Schlämme lassen sich schwer entwässern und besitzen geringe Feststoffgehalte.

Der Verbrauch an Kalk ist beträchtlich und abhängig vom pH-Wert, der Eisenkonzentration und der im Wasser vorhanden CO_2 -Konzentration. Bei hohen Sulfatgehalten, die mit denen der Kalzium-Ionen über dem Gipslöslichkeitsprodukt liegen, wird Kalk ebenfalls für die Bildung von Gips verbraucht. Die gebildeten Hydroxid-Schlämme werden gegenwärtig in Schlammtichen gelagert oder in Tagebaurestlöcher verspült. Eine stoffliche Nutzung war bisher nur in sehr geringem Umfang möglich.

Eine bedeutende Kostenreduzierung dieses Prozesses bei gleichzeitiger Gewinnung vielseitig verwendbarer Wertstoffe, verbunden mit einer beachtlichen Entlastung der Umwelt ist möglich, wenn es gelingt, bereits im sauren pH-Bereich die Eisenverbindungen in definierter Form mit hohem Reinheitsgrad abzutrennen.

Das ist durch eine mikrobielle Oxidation des Eisens im sauren pH-Gebiet und dessen Abtrennung als Eisenhydroxisulfat (EHS) möglich. Die Eisenhydroxisulfate können nach einer jeweils der Verwendung angepassten Aufbereitung als Ausgangsmaterial für Pigmente, für die Baustoffindustrie, die Farbenindustrie sowie für die keramische Industrie zur Verfügung gestellt werden.

Die Idee der mikrobiologischen Eisenoxidation wird in dem Vorhaben „Umweltfreundliche biotechnologische Gewinnung von Eisenhydroxisulfaten aus der Bergbauwasserbehandlung und deren Verwertung als Roh- und Grundstoff in der keramischen, Baustoffe produzierenden

sowie Farben und Pigmente herstellenden Industrie zur Kosten-, Rohstoff- und Ressourceneinsparung“ aufgegriffen und mit dem Bau einer Pilotanlage in einem kleintechnischen Maßstab realisiert. Gemeinsam mit den anderen Partnern des Vorbundhabens (siehe Pkt. 3) wurden dann die Bedingungen für die Aufbereitung des Eisenhydroxisulfates zu einem in der Industrie verwertbaren Produkt untersucht und Eignungstests mit verschiedenen Industriepartnern durchgeführt.

2 ZIELSTELLUNG

Die Zielstellung des Projektes bestand darin, das Potenzial der mikrobiologischen Eisenoxidation zur Ressourceneinsparung und zum Umweltschutz bei der Behandlung eisen- und sulfatreicher Wässer aus dem Braunkohlenbergbau zu erforschen und den Prozess der mikrobiologischen Eisenoxidation hinsichtlich seiner Stabilität und Leistungsfähigkeit zu untersuchen. Da die bei der mikrobiologischen entstehenden Eisenhydroxisulfate (EHS) auf Grund ihrer Zusammensetzung günstige Voraussetzungen für eine stoffliche Nutzung bieten, sollten außerdem die notwendigen Aufbereitungs- und Veredlungsschritte untersucht werden, damit eine Verwertung der Eisenhydroxisulfate in verschiedenen Industriezweigen möglich wird. Schließlich sollten mit im Projekt hergestellten Probemustern erste Anwendungstests in der keramischen, Baustoffe produzierenden sowie Farben und Pigmente verarbeitenden Industrie durchgeführt werden.

3 KOOPERATION

Das Vorhaben „Biotechnologische Gewinnung von Eisenhydroxisulfaten aus der Bergbauwasserbehandlung und deren Verwertung als Roh- und Grundstoff in der keramischen, Baustoffe produzierenden sowie Farben und Pigmente herstellenden Industrie zur Kosten-, Rohstoff- und Ressourceneinsparung“ wurde mit folgenden Kooperationspartnern bearbeitet:

- G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH (G.E.O.S.)
- Vattenfall Europe Mining AG, Hauptverwaltung Cottbus (VEM)
- TU Bergakademie Freiberg, Interdisziplinäres Ökologisches Zentrum, Institut für Biowissenschaften (TU BAF)
- TU Berlin, Institut für Verfahrenstechnik, Fachgebiet Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitung (TU Berlin)

- Ing. Büro für Beratung und Entwicklung keramischer Produkte und Technologien (Ing. Büro KBE), Meißen

Das Vorhaben wurde in drei Teilprojekten bearbeitet

- Teilprojekt 1: Anlagenbetrieb und Produktherstellung von Eisenhydroxisulfaten (G.E.O.S.; VEM, KBE)
- Teilprojekt 2: Zusammensetzung, Stabilität und Auswirkungen mikrobieller Lebensgemeinschaften zur biotechnologischen Gewinnung von Eisenhydroxisulfaten aus Bergbauwässern (TU BAF)
- Teilprojekt 3: Aufbereitung von Eisenhydroxisulfaten (TU Berlin).

Die Projektkoordination und –leitung erfolgte durch die G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH.

Im Projekt wurden zahlreiche weitere Kooperationsbeziehungen insbesondere zu potenziellen Verwertern der hergestellten EHS-Produkte aufgebaut und gemeinsam mit diesen Applikationstests durchgeführt.

4 STAND VON WISSENSCHAFT UND TECHNIK

4.1 Stöchiometrie der biologischen Eisenoxidation und Schwertmannitbildung

Laut NEMATI et al. (1998) liegt der biologischen Eisenoxidation folgende Reaktionsgleichung zu Grunde:



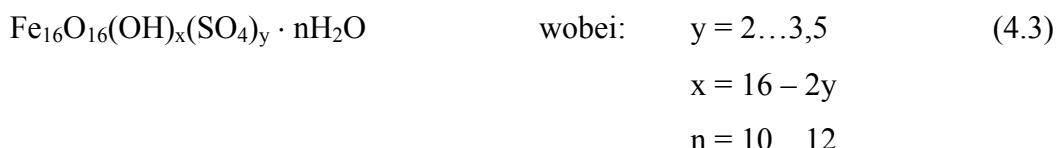
Das gebildete dreiwertige Eisen hydrolysiert in wässriger Lösung:



Das bedeutet einen Wasserstoffionenverbrauch von 1 mol bei der Oxidation des zweiwertigen Eisens. Durch die Bildung von 3 mol Wasserstoffionen bei der sich anschließenden Hydrolyse des dreiwertigen Eisens entstehen in Summe 2 mol Wasserstoffionen pro mol Fe^{2+} .

In Gegenwart von Sulfat können sich im sauren Milieu Schwertmannit und/oder Jarosit bilden. Dabei fallen Jarosite nur unter einem pH-Wert von ca. 2,5 aus (NEMATI et al. 1998). In pH-Wert-Bereichen von 2,5 bis 3,5 fällt Schwertmannit aus, der bis zu einem pH-Wert von ca. 4,5 stabil ist (siehe Abbildung 1).

Die Kristallstruktur von Schwertmannit wurde von BIGHAM et al. (1994) aufgeklärt, wobei 16 Fe-Atome je Elementarzelle ermittelt wurden. Das Molverhältnis Eisen/Sulfat kann je nach Bildungsbedingungen im Bereich von 4,57 bis 8,0 schwanken. Daher ist es möglich, folgende Formel für Schwertmannit anzugeben:



Die Bildung von Schwertmannit und Jarosit aus wässriger Lösung kann an Hand der Gleichungen (4.4) bis (4.7) beschrieben werden. Der Sulfatgehalt im Schwertmannit liegt je nach Molverhältnis Eisen/Sulfat und Anteil an Kristallwasser zwischen 10,9 und 20,5 Ma-% (Tabelle 2).

Bei der Hydrolyse des dreiwertigen Eisens entsteht je nach gebildetem Endprodukt eine unterschiedliche Menge an Säure. Im Vergleich zur vollständigen Hydrolyse des Eisens (mit Bildung von Eisenhydroxid) wird bei der Fällung von Schwertmannit 10 – 15 % weniger Säu-

re gebildet. Bei der Ausfällung von Jarosit bildet sich nur 2/3 der Säuremenge im Vergleich zur vollständigen Hydrolyse (Tabelle 1).

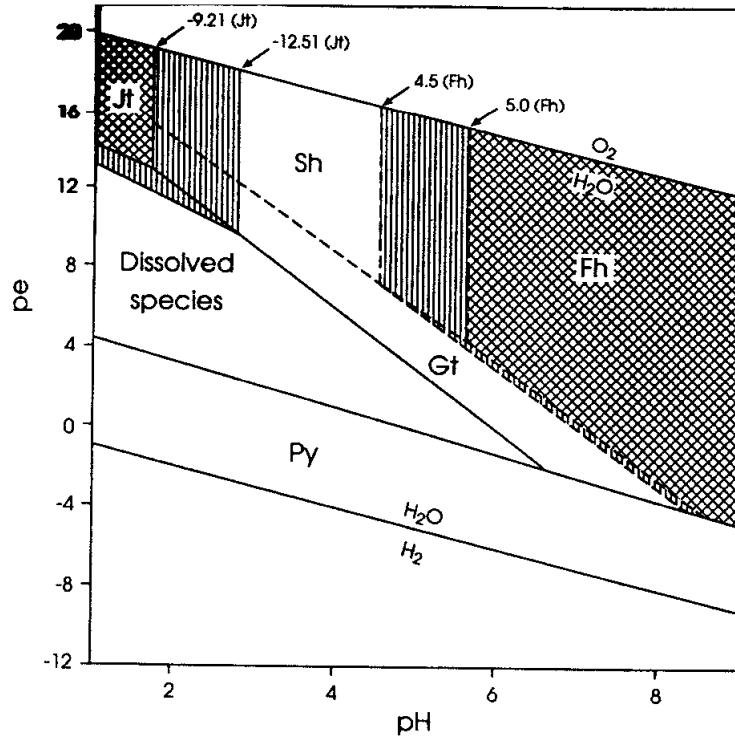


Abbildung 1: Redox-pH-Diagramm für das System Fe-S-K-O-H
aus BIGHAM et al. (1996b)
pe=Eh(mv)/59,2; Jt=K-Jarosit; Sh=Schwertmannit; Fh=Ferrihydrit;
Gt=Goethit; Py=Pyrit.

Stöchiometrische Gleichungen zur Bildung von Schwertmannit:



Stöchiometrische Gleichung zur Bildung von Jarosit:



Tabelle 1: Vergleich der gebildeten Säuremenge bei der Hydrolyse des dreiwertigen Eisens bei Entstehung unterschiedlicher Endprodukte

Hydrolyseprodukt	Formel	x	y	H ⁺ /Fe	Menge Säure	Fe/Sufat
Eisenhydroxid	Fe(OH) ₃			3,00	100,0%	-
Schwertmannit	Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _x (SO ₄) _y	12	2,0	2,75	91,7%	8
	Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _x (SO ₄) _y	9	3,5	2,56	85,4%	4,57
Jarosit	KFe ₃ [(OH) ₆ (SO ₄) ₂]			2,00	66,7%	1,5

Tabelle 2: Zusammensetzung des Minerals Schwertmannit

y (SO ₄ ²⁻)	x (OH)	n (H ₂ O)	Fe %	SO ₄ ²⁻ %	Molverhältnis Fe : SO ₄ ²⁻
2,0	12,0	0	57,81	12,43	8,00 : 1
2,0	12,0	10	51,77	11,13	8,00 : 1
2,0	12,0	12	50,71	10,90	8,00 : 1
3,5	9,0	0	54,52	20,52	4,57 : 1
3,5	9,0	10	49,12	18,48	4,57 : 1
3,5	9,0	12	48,17	18,12	4,57 : 1

Für die Praxis der Wasserbehandlung bedeutet dies, dass im Vergleich zur Fällung von Eisenhydroxid erhebliche Mengen an Kalkhydrat eingespart werden können:

Bei der Fällung von Eisenhydroxid muss die gesamte aus der Hydrolyse stammende Acidität z.B. mit Kalk neutralisiert werden. Da die zu behandelnden Sümpfungswässer zumeist einen sehr hohen Anteil zweiwertigen Eisens enthalten, muss außerdem bis zu pH-Werten > 8 „aufgekalkt“ werden, um das zweiwertige Eisen mit ausreichender Geschwindigkeit chemisch zu oxidieren. Im Gegensatz dazu kann die mikrobiologische Oxidation des Eisens und die Ausfällung von Schwertmannit gänzlich ohne Zugabe Neutralisationsmittel erfolgen. Nach der Abtrennung des ausgefällten Schwertmannites muss dann allerdings die in geringerer Menge entstandene Säure ebenfalls abgepuffert werden.

Abbildung 1 zeigt das von BIGHAM et al. (1996b) berechnete Redox-pH-Diagramm für saure eisensulfathaltige Wässer. Es ist zu erkennen, dass der Schwertmannit in einem relativ engen pH-Fenster (2,8 < pH < 4,5) auftritt. Bei kleineren pH-Werten tritt Jarosit und bei höheren pH-Werten tritt Ferrihydrit als thermodynamisch stabile feste Phase auf. Da in der Literatur verschiedene Werte für die Löslichkeitskonstanten von Ferrihydrit und Jarosit bekannt sind,

kann eine genaue Abgrenzung nicht angegeben werden (senkrecht schraffierter Bereich). Außerhalb des genannten pH-Bereiches ist Schwertmannit thermodynamisch nicht stabil. Deshalb besteht die Möglichkeit, dass er sich in andere Festphasen umwandelt, sofern die dafür erforderliche Reaktion kinetisch nicht gehemmt ist. Um dies zu untersuchen, haben BIGHAM et al. (1996b) Schwertmannit mit destilliertem Wasser in Kontakt gebracht und Veränderungen in der flüssigen und festen Phase in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet. Es wurde ein Absinken des pH-Wertes, ein Ansteigen der Sulfatgehalte im Wasser und eine Umwandlung des Schwertmannites in Goethit beobachtet, die nach ca. 540 Tagen komplett war. Dies bedeutet, dass der Schwertmannit bei höheren pH-Werten unter Abgabe von Schwefelsäure hydrolysiert:



Eine ähnliche Reaktion ist von Jarosit zu erwarten, wobei je nach Reaktionsbedingungen Schwertmannit als Zwischenprodukt auftreten könnte.

Die Hydrolyse des Schwertmannits und dessen Transformation zu Goethit wurde auch schon von PEIFFER beschrieben und in Bergbauseen der Lausitz beobachtet (PEIFFER et al., 1999 und REGENSPURG, et al., 2004).

Da Schwertmannit und Jarosit unvollständig hydrolysiertes dreiwertiges Eisen enthalten und sich bei pH-Werten $> 4,5$ unter Säure- und Sulfatabgabe zu anderen Eisenverbindungen (Goethit, Ferrihydrit) umwandeln, werden diese Minerale gelegentlich auch als „Säurespeicherminerale“ bezeichnet.

4.2 Mikrobiologie

4.2.1 Vorbemerkung

Die im Kapitel 4.2 aus der Literatur zusammengestellten Forschungsergebnisse sind größtenteils Resultate, die auf Experimenten mit Reinkulturen beruhen. Diese wurden mehrheitlich mit *Acidithiobacillus ferrooxidans* durchgeführt. Wesentlich weniger häufig wurden *Lepthotrix ferrooxidans*-Bakterien oder Mischpopulationen verwendet. Die mikrobiologischen Untersuchungen unseres Kooperationspartners TU Bergakademie Freiberg (Teilprojekt 2) ergaben, dass die beiden genannten Bakterienstämme in der Pilotanlage Tzschelln eine nur untergeordnete Rolle spielen (siehe HEINZEL et al., 2006 und 2007 und Abschlussbericht zu Teilprojekt 2, FKZ: 01RI05014). Die in den Versuchen erzielten Ergeb-

nisse haben aber gezeigt, dass die Eigenschaften der Biozönose in der Pilotanlage zumindest teilweise mit denen von *Acidithiobacillus ferrooxidans* korrelieren. Außerdem schwanken die Forschungsergebnisse von *Acidithiobacillus ferrooxidans*-Kulturen selbst, besonders in Abhängigkeit unterschiedlicher Bakterienstämme. Damit ist eine direkte Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus der Literatur aber nicht ohne weiteres möglich. Dennoch stellen die in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse mit *Acidithiobacillus ferrooxidans* wichtige Grundlagenerkenntnisse zur Verfügung, auf die bei der Entwicklung eines Prozesses unter Nutzung eisenoxidierender Bakterien nicht verzichtet werden kann.

4.2.2 Acidithiobacillus ferrooxidans

Die Gattung *Acidithiobacillus ferrooxidans* wurde erstmals im Jahre 1947 isoliert und beschrieben und 1951 charakterisiert. 1960 gelang es zum ersten Mal, einen Bakterienstamm zu isolieren, der dazu in der Lage war, zweiwertiges Eisen und elementaren Schwefel unter sauren Bedingungen zu oxidieren. Der Bakterienstamm erhielt damals die Bezeichnung *Ferrobacillus sulfooxidans*. Später war die Gattung unter dem Namen *Thiobacillus ferrooxidans* bekannt. Heute spricht man von *Acidithiobacillus ferrooxidans* (ROSSI, 1991).

NEMATI et al. (1998) beschreiben die Bakterien der Gattung *Acidithiobacillus ferrooxidans* folgendermaßen:

- Chemolithotroph: Die Bakterien erhalten ihre Energie für Wachstum und Erhaltung aus der Oxidation von Eisen und anderen oxidierbaren Kationen oder reduzierten Schwefelverbindungen.
- Autotroph: Das heißt, CO₂ wird als Quelle für den Zellkohlenstoff verwendet. Stickstoff und Phosphor sind als Nährstoffe ebenso notwendig für das Wachstum wie die Spurenelemente Kalium, Magnesium, Natrium, Kalzium und Kobalt. Die Fähigkeit mehrerer Stämme von *Acidithiobacillus ferrooxidans*, organische Kohlenstoffquellen zu nutzen, wurde mehrfach dokumentiert.
- Aerob: Die Bakterien benötigen essentiell Sauerstoff als Elektronenakzeptor.
- Mesophil: Gute Wachstumsbedingungen und hohe Eisenoxidationsraten existieren bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C.
- Acidophil: Die Bakterien kommen in saurer Umgebung vor (pH < 6,0).

Die beobachteten maximalen Wachstumsraten von *Acidithiobacillus ferrooxidans* liegen zwischen 0,06 und 0,25 h^{-1} (LACEY & LAWSON, 1970; MAC DONALD & CLARRK, 1970; KELLY & JONES, 1983; JONES & KELLY, 1983; BRADDOCK et al., 1984; SMITH et al.; 1988; SHRIHARI & GANDHI, 1990; CHAVARIE et al., 1993; HALFMEYER et al., 1993; PAGELLA et al., 1996)

Acidithiobacillus ferrooxidans Zellen sind hochgradig polymorph. Die Form der Zellen variiert von größeren Stäbchen mit runden Enden mit Längen von 1,6 bis 1,7 μm und Durchmessern von 0,3 bis 0,4 μm , bis hin zu Kugeln, Ovalen und kleineren Stäbchen mit Längen von 0,5 bis 0,7 μm und Durchmessern von 0,3 bis 0,4 μm . Bakterienketten, bestehend aus sechs bis sieben Einzelzellen, wurden ebenfalls beobachtet. Dokumentierte maximale Verdopplungszeiten liegen zwischen 6 bis 17 Stunden (LACY & LAWSON, 1970; MACDONALD & CLARK, 1970; KELLY & JONES, 1978; SMITH et al. 1988; SHRIHARI & GANDHI, 1990).

Das Wachstum der Mikroorganismen kann in lag-Phase, Phase des exponentiellen Wachstums und stationäre Phase unterteilt werden. Unter bestimmten Bedingungen kann der Wachstumsprozess mit dem Model von MONOD beschrieben werden. Eine Zelle stirbt, wenn die Permeabilität der Zellwand nicht mehr gesteuert werden kann. Sie autolysiert und bricht unter dem Einfluss des sauren Mediums zusammen (ROSSI, G 1991).

Acidithiobacillus ferrooxidans enthalten ca. 44 % Proteine, 26 %Fett, 15 % Kohlenhydrate, 10 % Asche, die beiden B-Vitamine Thiamin und Riboflavin und 18 erkennbare Aminosäuren. Die Zellstruktur weicht nicht wesentlich von gram-negativen Organismen ab (ROSSI 1991).

4.2.3 *Leptospirillum ferrooxidans*

Im Gegensatz zu *Acidithiobacillus ferrooxidans*, deren Einfluss auf die Eisenoxidation gut dokumentiert ist, gibt es nur wenige Informationen über die Gattung *Leptospirillum ferrooxidans*. Als Erster beschrieb sie MARKOSYAN (1972). *Leptospirillum ferrooxidans* können lithoautotroph wachsen, mit zweiwertigem Eisen als Energie- und CO_2 als Kohlenstoffquelle. Genau wie *Acidithiobacillus ferrooxidans* ist *Leptospirillum ferrooxidans* mesophil (SAND, W. et al., 1991). Die von (SAND, W. et al. 1991) untersuchten Stämme von *Leptospirillum ferrooxidans* hatten einen Durchmesser von 0,3 bis 0,6 μm und eine Länge von bis zu 3,5 μm . SAND beschreibt die Bakterienart als stark pleomorph. Junge Zellen (bis zu 4 Tagen alt) sind vorwiegend kringelartige, wohingegen ältere Kulturen (1-2 Wochen) hauptsächlich aus spiral-

förmigen Zellen, mit bis zu 4 Windungen, bestehen. Die Zellbestandteile gleichen denen lithotroper Bakterien.

Der optimale pH-Wert-Bereich liegt unter jenem von *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Das Temperaturopimum gleicht sich, wobei die untersuchten Bakterienstämme vom *Leptospirillum ferrooxidans* jedoch erheblich empfindlicher auf Temperaturen unter 20 °C reagierten, als *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Die beobachtete Verdopplungszeit lag bei zehn Stunden (SAND, W. et. al 1991).

4.3 Energetik der mikrobiologischen Eisenoxidation

4.3.1 Biosynthese

Die Vorgänge im Inneren einer eisenoxidierenden Zelle sollen hier am Beispiel der Gattung *Acidithiobacillus ferrooxidans* beschrieben werden. *Acidithiobacillus ferrooxidans* gehören zu den prokaryotischen Zellen und sind in der Lage, Fe^{2+} als alleinige Energiequelle für mechanische Arbeit, Phosphorumsatz von ADP zu ATP und für die NAD(P)-Reduzierung zur Kohlendioxidfixierung zu nutzen. Die Energie des Elektronentransportes von Fe^{2+} zu O_2 wird in der cytoplasmatischen Membran in Form eines elektrochemischen transmembranen Protonengradienten $\Delta\mu_{\text{H}}$ akkumuliert. Die treibende Kraft für die Erzeugung dieses Gradienten ist das Redoxpotential ΔE_B zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} , sowie das Redoxpotential zwischen O_2 und H_2O in der wässrigen Phase. Dieser Gradient $\Delta\mu_{\text{H}}$ stellt die Energie für die lebenswichtigen Funktionen des Mikroorganismus bereit. Vergleicht man jedoch die Redoxpaare von Fe^{2+} und Fe^{3+} bei pH 2, dem optimalen pH-Wert für die mikrobiologische Eisenoxidation, mit dem Redoxpaar von NAD(P)+ und NAD(P)H bei einem pH-Wert in der Zelle von ca. 6,5, wird Folgendes klar: Die Reduktion von NAD(P)H kann nicht direkt vom Substrat ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) erreicht werden, sondern muss auf die Kosten von ATP per umgekehrtem Elektronentransport realisiert werden. Dabei hydrolisiert ATP, es entstehen Energie und ein Protonengradient, welcher die Protonen vom Fe^{2+} zum NAD(P)+ „transportiert“ (ROSSI 1991).

Kohlendioxid wird von *Acidithiobacillus ferrooxidans* Zellen über den Calvin-Bensen-Zyklus fixiert (GRISHIN & TUOVINEN, 1989). Im Calvin-Bensen-Zyklus werden drei Moleküle ATP und zwei Moleküle NADPH benötigt, um ein Kohlendioxidmolekül zu fixieren (SILVER 1978). Es wird angenommen, dass die Reduktion von NADP+ zu NADPH auf umgekehrtem

Elektronentransport basiert. Die Anzahl der nötigen ATP-Moleküle für diesen thermodynamisch ungünstigen Elektronentransport ist unbekannt. (NEMATI et al., 1998)

4.3.2 Energetische Berechnungen

NEMATI & WEBB (1996) geben in einem Überblick Werte für die freie Enthalpie bei der Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} im Bereich von 33 - 96 kJ mol-1 (AHONEN und TUOVINEN, 1989; FERRONIE et al., 1986; GUAY et al., 1977; LACY & LAWSON, 1970; LEDUC et al., 1993; LUNDGREN, 1975; McDONALD & CLARK, 1970; in NEMATI & WEBB, 1996) an. Grund für die große Bandbreite der Werte sind nach NEMATI & WEBB (1996) Unterschiede in Messmethode, Bakterienstämmen und experimentellen Bedingungen. ROSSI (1991) rechnet mit einer freien Enthalpie von 29,31 kJ/mol oxidierten Eisens.

Eine theoretische Betrachtung des Oxidationsprozesses soll anhand der Überlegungen von McCARTY (1965) vorgenommen werden. Basierend darauf lässt sich der Zellertrag von in diesem Fall allgemein eisenoxidierenden Bakterien abschätzen. Das Modell von McCARTY basiert auf der Energiebilanz um den Mikroorganismus. Der autotrophe Mikroorganismus muss einen Großteil der durch Eisenoxidation gewonnenen Energie für die Umwandlung von CO_2 zu Pyruvat aufwenden. Aus diesem Pyruvat kann nach nochmaliger Umwandlung zelleigene Substanz aufgebaut werden. Für beide Umwandlungsvorgänge gibt es einen Ausbeutefaktor, der den Wirkungsgrad des Gesamtprozesses widerspiegelt. Für die Effizienz autotropher Energietransfers gibt McCARTY für die meisten Reaktionen Werte zwischen 45 – 65 % an.

Bei einer hundertprozentigen Energietransfereffizienz benötigt das Bakterium nach dem Modell von McCARTY, bei gleicher Enthalpie, 4,2 mol bei einem Energieaufwand von 116 kJ, um 1 mol Kohlenstoff in zelleigene Substanz umzuwandeln. Für die tatsächliche Effizienz des Energietransfers liegen in der Literatur Werte von 3,2 % bis 30 % vor (NEMATI et al., 1998). Bei einer Effizienz von 30 % müssten nach McCARTY ca. 19,5 mol Fe^{2+} (2,2 kg) oxidiert werden, um 1 mol Kohlenstoff zu assimilieren.

Nimmt man eine Energietransfereffizienz von 100 % und 584 kJ (McCARTY, 1965) nötiger Energie für die Assimilierung von 1 mol Kohlenstoffdioxid an, so entspricht das bei einem Energiegewinn von 30 kJ/mol oxidierten Eisens einem Substratbedarf von 19,5 mol Fe^{2+} . Bei einem Kohlenstoffgehalt von 50 % an trockener Biomasse würde sich nach dieser Überlegung ein Zellertragskoeffizient von ca. 1 g Biomasse/(mol Fe^{2+}) ergeben.

Eine zweite Überlegung basiert auf der Annahme, dass die gesamte Energie für die Kohlenstoffdioxidfixierung und die Biosynthese aus ATP bereitgestellt wird. Für die Fixierung von 1 mol CO₂ werden nach Calvin-Zyklus 3 mol ATP und 2 mol NADH₂ benötigt. Die Bildung von 1 mol NADH₂ entspricht dem Energiebedarf von 3,1 mol ATP. Insgesamt werden also 9,2 mol ATP benötigt. Von der Annahme ausgehend, dass für die Synthese von 1 mol ATP 2 mol Fe²⁺ oxidiert werden müssen, werden insgesamt 18,4 mol Fe²⁺ für die ATP-Synthese und noch einmal 4 mol Fe²⁺ als Elektronendonator für die NADH-Reduktion benötigt. Daraus würde sich ein Zellertragskoeffizient von 1,07 g Biomasse/(mol Fe²⁺) ergeben. Dabei wird der Verbrauch von ATP und NADH für Reaktionen, wie die Synthese von Aminosäuren und Polymerisation, vernachlässigt. Theoretisch ergibt sich also ein Zellertrag von 1,07 bis 1,4 g Biomasse/(mol Fe²⁺). Experimentell ermittelte Zellertagskoeffizienten von *Acidobacillus ferrooxidans* können einen Zellertrag von größer 0,5 g Biomasse/(mol Fe²⁺) nicht erreichen. Dies würde einer Energietransfereffizienz von 35 % im Falle der ersten Überlegung und 47 % für die Überlegung auf Basis des ATP-Verbrauchs entsprechen.

Unter der Annahme des kompletten Verbrauchs der produzierten Energie für die CO₂-Fixierung berechnete INGLEDEW (1982) einen maximalen Zellertrag für *Acidithiobacillus ferrooxidans* von 0,019 g Biomasse/(g Fe²⁺).

Experimentell ermittelte Werte für den Ausbeutekoeffizienten, speziell für *Acidithiobacillus ferrooxidans*, liegen zwischen 0,008 und 0,063 g Biomasse/(g Fe²⁺). (JONES & KELLY, 1978, SMITH et al., 1988, NIKOLOV & KARAMANEV, 1992, HALFMEIER et al., 1993a).

Da die Effizienz für den Gesamtprozess der Biosynthese immer beträchtlich niedriger ist als bei einer simplen Betrachtung mit Substratumwandlung und Kohlenstofffixierung, geht man von einer Effizienz von ca. 20 % aus. Dieser Effizienzverlust erklärt sich durch in Wirklichkeit niedrigere Energieausbeute und die Vernachlässigung anderer Stoffwechselvorgänge (ROSSI, 1991).

Berechnet man die Ausbeutekoeffizienten der eisenoxidierenden Mikroorganismen nach dem Modell von McCARTY mit niedrigen Wirkungsgraden von 0,2 bis 0,3, ergeben sich die in Tabelle 3 dargestellten Ergebnisse.

Durch die Variation der Parameter freie Enthalpie und Energietransfereffizienz wird deutlich, dass mit einem Ausbeutekoeffizienten Y zwischen 0,013 und 0,042 g CSB_{Biomasse} / CSB_{Fe} gerechnet werden kann. Diese Werte liegen im selben Bereich wie die in der Literatur gefun-

denen Ausbeutekoeffizienten. Bei der Oxidation von 200 mg/L Eisen in der Pilotanlage, würden ca. 0,3 bis 0,9 mg Biomasse entstehen. Damit ist mit einer sehr niedrigen Biomassekonzentration zu rechnen.

Tabelle 3: Ausbeutekoeffizienten nach McCarty für eisenoxidierende Mikroorganismen

ΔG	k_{gesamt}	A	Y	Y_A
[kJ/mol]	[-]	[gCSB _{Fe} ²⁺ /gCSB _{Biomasse}]	[gCSB _{Biomasse} /gCSB _{Fe} ²⁺]	[g _{Biomasse} /molFe ²⁺]
-30	0,20	75,21	0,013	0,074
-30	0,25	48,76	0,020	0,113
-30	0,30	34,30	0,028	0,160
-60	0,20	50,14	0,020	0,110
-60	0,25	32,51	0,030	0,168
-60	0,30	22,86	0,042	0,236

ΔG Freie Energie aus dem Energiegewinn der Substratnutzung
k_{gesamt} Effizienz des Energietransfers beim Gesamtprozess
A Verhältnis des Substrates, das zum Energiegewinn umgewandelt wurde, zu aufgebauter Zellsubstanz
Y Verhältnis der aufgebauten Zellsubstanz, zum gesamten umgewandelten Substrat
Y_A Zellertrag

4.4 Physisch-chemische Einflussgrößen

4.4.1 pH-Wert und Temperatur

Die Experimente von DROBNER et al. (1990) mit mehreren Stämmen von *Acidithiobacillus ferrooxidans* Bakterien zeigen, dass Bakterien, die zweiwertiges Eisen als Substrat verwenden, in einem pH-Wertbereich zwischen 1 und 6 wachsen. SAND (1989) berichtet über *Acidithiobacillus ferrooxidans* Bakterien, deren Stoffwechsel noch bei pH 0,8 aktiv ist. pH-Werte nahe 1,0 bzw. 4,0 schränken das Wachstum von *Acidithiobacillus ferrooxidans* stark ein (NEMATI et al., 1998). SMITH et al. (1988) kamen zu dem Ergebnis, dass der Zellertragskoeffizient in einem pH-Wert-Bereich von 1,8 bis 2,4 konstant und damit in diesem Bereich vom pH-Wert unabhängig ist.

Der optimale pH-Wert-Bereich für das Wachstum von *Leptospirillum ferrooxidans* Bakterien liegt unter dem von *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Tabelle 4: Optimaler pH-Wert für Wachstum und Aktivität von *Acidithiobacillus ferrooxidans* verschiedener Quellen (NEMATI et al., 1998)

Referenz	pH-Optimum
MACDONALD & CLARK (1970)	2,5-3,5
BUCHANAN & GIBBONS (1974)	2,5-5,8
TORMA (1977)	2,3
INGLEDEW & HOUSTEN (1986)	2,0
KARAMANEV & NIKOLOV (1988)	2,0
SMITH et al. (1988)	2,0-2,3
DROBNER et al. (1990)	2,0

Tabelle 5: Zusammenstellung von Wachstumsgeschwindigkeiten für Eisenoxidierer bei unterschiedlichen Temperaturen und pH Werten (ROSSI, 1990)

Temperatur	pH-Wert	Wachstums- geschwindigkeit
[°C]		[h ⁻¹]
10	3,0	1,14
25	1,5 - 2,0	0,141
28	2,5 - 2,8	0,059
30	2,3 - 1,5	0,115
30	1,6	1,25
30	1,6	1,78
31	2,0- 2,3	0,2
33	2,5-3,5	0,161

Die optimale Temperatur für *Acidithiobacillus ferrooxidans* liegt nach verschiedenen Autoren in einem Bereich zwischen 28 und 35 °C (LACEY & LAWSON, 1970; MACDONALD & CLARK, 1970; AHONEN & TUOVINEN, 1989; SMITH et al., 1988; OKEREKE & STEVENS, 1991; NEMATI, 1996). In einem Temperaturbereich von 25 – 30 °C unterscheiden sich die biokinetischen Koeffizienten von unterschiedlichen *Acidithiobacillus ferrooxidans* Stämmen nicht wesentlich (SMITH et al., 1988). Bei einigen Stämmen ist dagegen ein abweichendes Verhalten festzustellen. KUPKA et al. (2007) berichten über einen Stamm von *Acidithiobacillus ferrooxidans*, der

Eisen auch bei Temperaturen von 5 °C oxidiert. In ROSSI (1990) wird auf Arbeiten verwiesen, die bei 10 °C ähnlich hohe Wachstumsgeschwindigkeiten feststellten, wie andere bei 30 °C (Tabelle 5). Umfangreiche Arbeiten über das Verhalten der Mikroorganismen bei tiefen Temperaturen sind von AHONEN & TUOVINEN (1990) durchgeführt worden, deren Ergebnisse in Abbildung 2 dargestellt sind.

Es wird angenommen, dass das Temperaturoptimum für das Wachstum von *Acidithiobacillus ferrooxidans* pH-Wert-abhängig ist. Ein sinkender pH-Wert zieht ein Absinken des Temperaturoptimums nach sich (MACDONALD & CLARK, 1970).

Das Temperaturoptimum von *Leptospirillum ferrooxidans* ist gleich dem von *Acidithiobacillus ferrooxidans*, wobei die untersuchten Bakterienstämme erheblich empfindlicher auf Temperaturen unter 20 °C reagierten als *Acidithiobacillus ferrooxidans* Bakterien (SAND et al., 1991).

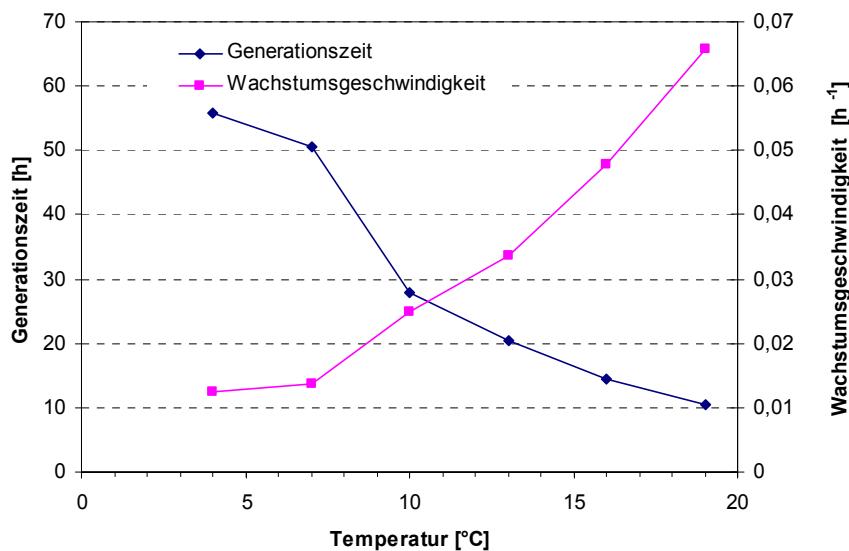


Abbildung 2: Zusammenhang zwischen Temperatur, Wachstumsgeschwindigkeit und Generationszeit (nach AHONEN & TUOVINEN, 1990)

4.4.2 Kohlendioxid und Sauerstoff

HADDADIN et al. (1992) untersuchten den Einfluss verschiedener CO₂-Konzentrationen auf das Wachstum und die Oxidationsleistung einer Mischkultur von Mikroorganismen. Diese Mischkultur bestand aus drei verschiedenen Bakterienpopulationen. Die Experimente wurden

in einem synthetischen Medium bestehend aus Eisensalzen und Pyrit bei CO₂-Konzentrationen von 0,03 %, 2 % und 4 % durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass alle drei Populationen in der Lage waren, zweiwertiges Eisen zu dreiwertigem zu oxidieren. Die höchsten Oxidationsraten wurden erreicht, wenn Population 3 die dominierende Rolle in der Mischpopulation einnahm. Dies geschah immer dann, wenn die Zellzahlen der beiden anderen Populationen in der Suspension vernachlässigbar waren. Das lässt vermuten, dass beide Populationen einen hemmenden Einfluss auf das Wachstum von Population 3 haben. Die Dominanz von Population 3 konnte mit einer Steigerung der CO₂-Konzentration von 0,03 % auf 2 % deutlich beschleunigt werden. Außerdem waren die bei dieser CO₂-Konzentration untersuchten Bakterien der Population 3 aktiver, etwas größer und in Ketten von bis zu 5 Bakterien zu beobachten (normalerweise zweikettig). Eine weitere Erhöhung der CO₂-Konzentration auf 4 % in der eingeblasenen Luft konnte keine Steigerung der Zellzahlen, Wachstumsrate oder Oxidationsrate bewirken. Vielmehr wurde ein leichter Rückgang der genannten Parameter beobachtet. Interessant ist die Beobachtung von verstärkt ausfallenden Jarositniederschlägen bei der CO₂-Konzentration von 4 %.

BARRON und LUEKING (1990) führten Versuche mit CO₂-Begasung mit einer Reinkultur aus *Acidithiobacillus ferrooxidans* durch. Die Versuche zeigten, dass sich bei Luft mit einem CO₂-Anteil von 7 - 8 % ein maximales Wachstum einstellte. Die Erhöhung des CO₂-Anteils in der Luft über 7 - 8 % hinaus führte zu einer Hemmung des Wachstums. Die maximale Hemmung stellte sich bei 12 % CO₂ ein. Diese Beobachtungen stimmten mit denen von HOLUIGUE et al. (1987) überein, der ebenfalls eine Steigerung des Wachstums mit steigender CO₂-Konzentration (maximales Wachstum bei 5 % CO₂) dokumentiert hat.

NAGPAL (1996) verglich die Datensätze verschiedener Autoren von mehreren vorangegangenen Experimenten mit *Acidithiobacillus ferrooxidans* Bakterien. Es zeigte sich eine lineare Abhängigkeit zwischen Sauerstoff- und CO₂-Verbrauch. Pro Gramm verbrauchten Kohlendioxids wurden 10,2 g Sauerstoff verbraucht. Das entspricht einem Ausbeutekoeffizienten von ca. 5 g O₂/g Biomasse. Außerdem bestätigt auch NAGPAL die Ergebnisse von BARRON & LUEKING (1990) bezüglich der CO₂-Hemmung bei hohen CO₂-Konzentrationen.

Bezüglich einer Sauerstofflimitierung berichten LIU et al. (1988), dass diese in ihren Experimenten mit *Acidithiobacillus ferrooxidans* Bakterien bei Sauerstoffkonzentrationen unter 0,29 mg/L auftrat. Weiterhin wird berichtet, dass bei Sauerstoffkonzentrationen unter 0,2 mg/L kein Zellwachstum mehr stattfindet.

4.5 Einfluss von Nährstoffen

Eine Einflussgröße im Prozess ist die zusätzliche Dosierung von für die eisenoxidierenden Bakterien wichtigen Nährstoffen. TUOVINEN et al. (1971) beschreiben Stickstoff, Phosphor, Sulfat und Magnesium als essentielle Nährstoffe.

Bezüglich Stickstoff wurde beobachtet, dass eine Eisenoxidation auch ohne die Zugabe einer Stickstoffquelle stattfindet. Nitrat als Stickstoffquelle kann den Prozess der Eisenoxidation nicht beschleunigen. In hohen Konzentrationen wirken Nitrat und Nitratsalze als Hemmstoffe (SCHNAITMANN et al., 1969), jedoch können Bakterien an diese hohen Konzentrationen adaptiert werden. Damit verbleibt Ammonium als dosierbare Stickstoffquelle.

GRANT (1971) untersuchte die bereits vorhandenen Nährstoffanteile von Grubenwässern. In Lösungen mit 1 mg/L Ammonium und ohne Zusatz von Ammoniumsulfat konnte kein Wachstum der Zellen festgestellt werden. Betrug die Konzentration von Ammonium 10 mg/L, konnte keine weitere Steigerung der Oxidationsrate durch die Zugabe von Ammoniumsulfat erreicht werden.

Tabelle 6: Stickstoff-Phosphor-Verhältnis und entsprechende Oxidationsraten
(RUSIN et al., 1993)

Verhältnis N:P	Eisenoxidation (Ammoniumnitrat)	Eisenoxidation (Ammoniumsulfat)
2:1	38,2 %	36,4 %
5:1	55,9 %	57,3 %
10:1	62,3 %	56,7 %
20:1	66,6 %	53,6

Von RUSIN et al. (1993) wurden der Einfluss verschiedener Verhältnisse von Stickstoff zu Phosphor auf die Eisenoxidation sowie auf die Eisenoxidierer untersucht. Als Stickstoffquelle wurden Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat zudosiert. Beide Dosiermittel hatten denselben Einfluss auf das Wachstum der Bakterien. Das Vorhandensein von Nitrat führte zu keiner messbaren Hemmung. Das Verhältnis von Stickstoff zu Phosphor hatte keinen Einfluss auf die gemessene Zellkonzentration, wohingegen ein Einfluss auf die Oxidationsrate ermittelt werden konnte. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Es wird deutlich, dass der Bereich des optimalen Verhältnisses von Stickstoff zu Phosphor im Bereich von 5:1 bis 15:1 liegt. Natürlich ist ein Verhältnis zwischen Stickstoff und Phosphor von ca. 5 : 1.

KARAMANEV & NIKOLOV (1986) beobachteten in ihren Versuchen mit einem Filterbettreaktor zur Eisenoxidation nach Einstellung der Nährstoffdosierung einen signifikanten Rückgang des Biomassewachstums. Die Eisenoxidationsrate aber blieb konstant. Das bedeutet, dass ein Einfluss der Nährstoffdosierung auf den Prozess nicht ausschließlich an der Eisenoxidationsrate oder am Durchsatz ablesbar ist.

4.6 Einfluss von Substrat, Produkt und Bakterienkonzentration

Das Wachstum von den Bakterien *Acidithiobacillus ferrooxidans* und deren Fähigkeit, Eisen zu oxidieren, ist signifikant von der Konzentration zweiseitigen Eisens beeinflussbar. Diese Abhängigkeit wurde von SILVERMAN & LUNDGREN (1959) aufgezeigt, die eine Abnahme des Wachstums mit einer Verringerung des zweiseitigen Eisens beobachteten. KELLY & JONES (1978) berichten von einer Zunahme der Sauerstoffaufnahmerate bis zu einer Fe^{2+} -Konzentration von 5,6 kg/m³, während eine weitere Steigerung der Fe^{2+} -Konzentration eine verringerte Oxidationsleistung zur Folge hatte.

BARRON & LUECKING (1990) erreichten ein maximales Wachstum von *Acidithiobacillus ferrooxidans* bei 2-3 kg Fe^{2+} /m³. OKEREKE & STEVENS (1991) berichten von konstanten Oxidationsraten bei Fe^{2+} -Konzentrationen im Bereich von 2,2 bis zu 6,4 kg/m³.

Eine Studie von JONES & KELLY (1983) über Substrat- und Produkthemmung anhand einer Chemostatkultur *Acidithiobacillus ferrooxidans* ergab, dass Fe^{2+} -Konzentrationen über 5 kg/m³ zu einer Hemmung führen.

Bei BARRON & LUECKING (1990) trat eine Hemmung schon bei Fe^{2+} -Konzentrationen größer 3 kg/m³ auf. Maximale Wachstumshemmung wurde bei Fe^{2+} -Konzentrationen ab 20 kg/m³ dokumentiert. Auffallend ist bei beiden Studien die niedrige Kaliumkonzentration (0,016 bzw. 0,087 kg/m³), die bei Substrathemmung beobachtet wurde. JENSEN & WEBB (1995) vermuten einen Einfluss von pH-Wert und Kohlensäurekonzentration auf die Substrathemmung.

CURUTCHET et al. (1992) berichtet über ein gehemmtes Wachstum von *Acidithiobacillus ferrooxidans* bei Fe^{2+} -Konzentrationen ab 2 kg/m³, während die Oxidationstätigkeit der Mikroorganismen weiter andauerte. Bei einer Fe^{2+} -Konzentration von 15,6 kg/m³ war keine Oxidation mehr zu beobachten.

Die Produkthemmung kann stark von pH-Wert und Kohlensäurekonzentration beeinflusst werden. Hohe Kaliumkonzentrationen und hoher pH-Wert verringern teilweise die Produkthemmung (KELLY & JONES, 1978).

Die Fe^{3+} -Konzentration, die zur Hemmung von *Leptospirillum ferrooxidans* führt, ist zehnmal so hoch wie bei *Acidithiobacillus ferrooxidans* (42,8 zu 3,1 mmol Fe^{3+}) (NORRIS et al., 1988).

SUZUKI et al. (1989) beobachteten an einem aus einer Mine isolierten Stamm *Acidithiobacillus ferrooxidans* Konkurrenzhemmung der Eisenoxidation bei hohen Zellkonzentrationen. Es wird angenommen, dass der Kontakt der Bakterien untereinander ihre Fähigkeit zur Eisenoxidation hemmt, was auf die ungewöhnlichen Oberflächeneigenschaften der Bakterien zurückgeführt werden könnte. Besetzte Oberflächen der Bakterien könnten auch der Grund für die Hemmung durch dreiwertiges Eisen sein, welches sich als Schicht auf den Mikroorganismen absetzt und damit ebenfalls Oberflächen der Bakterien überdeckt (NEMATI & WEBB, 1996). SUZUKI et al. vermuten bei Bakterienstämmen aus dem Labor eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften, da dieser Hemmungseffekt an Bakterienstämmen im Labor, die an hohe Fe^{2+} -Konzentrationen adaptiert waren, nicht beobachtet werden konnte.

4.7 Biofilm

Visuelle und mikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Besiedlung an Reaktorwänden oder Biomasseträgern, im Falle von *Acidithiobacillus ferrooxidans*, durch Anhaftungen beginnt. Diese anhaftenden Bakterien vermehren sich solange, bis die komplette Oberfläche bedeckt ist. Die Vergrößerung der Zellschichten geht dann einher mit den Ausfällungen dreiwertiger Eisenverbindungen, die den Biofilm zusammenhalten (MACDONALD & Clark, 1970; McGORAN et al., 1969).

Es wird vermutet, dass *Acidithiobacillus ferrooxidans* kein mechanisch notwendiger Teil des Biofilms ist (KARAMANEV, 1993). Dafür sprechen Beobachtungen nach einer Desinfektion eines Biofilms mit Zephiranchlorid, bei der nur die Ausfällungen des dreiwertigen Eisens zurückblieben und keinerlei Biomasse mehr vorhanden war. Nach der Desinfektion konnte bei fortgesetztem Betrieb die Leistungsfähigkeit des Biofilms innerhalb von zwei Wochen wieder hergestellt werden. Die Neubildung eines Biofilms mit gleicher Leistungsfähigkeit auf einer sauberen Oberfläche dauert dagegen ungleich länger.

Die Bakterien sind als Monoschicht auf der Oberfläche des Biofilms adsorbiert. Wenn die Bakterien die poröse Oberfläche vollständig besiedelt haben, resultiert ihr weiteres Wachstum

in einer Tochterzelle, die auf der Oberfläche des Biofilms verbleibt und einer, die in der wässrigen Umgebungslösung suspendiert wird (MACDONALD & CLARK, 1970; MCGORAN et al., 1969).

Bemerkenswert sind die Ergebnisse von KARAMANEV & NIKOLOV (1986). Diese zeigen, dass das Wachstum der Bakterien auf einem Biofilm bei Änderungen der Temperatur zwischen 13 und 38 °C, des pH-Wertes zwischen 1,3 und 2,2 und einer Produktkonzentration unter 14 g/L den untersuchten Stamm von *Acidithiobacillus ferrooxidans* nicht beeinflusst. Wachsen die Bakterien desselben Stammes in freier Suspension, ergeben sich relativ genaue Optima bei pH 2 und 30 °C. Der Eisenoxidationsprozess wird in freier Suspension ab Fe^{3+} -Konzentrationen über 6 g/L gehemmt (NIKOLOV & KARAMANEV, 1984). Ähnliche Beobachtungen wurden von OLEM & UNZ (1980) gemacht.

Es gibt Beweise, dass sich Biofilme mit *Acidithiobacillus ferrooxidans* auch unter sehr sauren Bedingungen ausbilden, obwohl diese nicht sehr widerstandsfähig und haltbar sind (GRISHIN et al., 1988). Damit sind Ausfällungen dreiwertigen Eisens keine Bedingung für die Bildung eines Biofilms. Trotzdem begünstigen solche die Adsorption frei suspendierter Zellen und beschleunigen somit die weitere Bildung des Biofilms (KARAMANEV, 1993).

Tabelle 7: Einfluss der Schichtdicke eines Biofilms auf die Reaktionsrate (KARAMANEV & NIKOLOV, 1986)

Schichtdicke	Biofilmvolumen V_{bf}	Reaktionsrate $r_s \cdot 10^{-5}$	$r_s / V_{bf} \cdot 10^{-5}$
[μm]	[cm³]	[g/h]	[g/(cm³·h)]
25	26,1	48,6	1,85
43	48,9	79,0	1,61
80	106	168	1,58

KARAMANEV und NIKOLOV (1986) haben während der Biofilmformation von *Acidithiobacillus ferrooxidans* die Oxidationsraten dreier unterschiedlicher Schichtdicken bestimmt. Die annähernd konstanten Umsatzraten pro Volumeneinheit des Biofilms zeigen, dass auch bei einer Dicke von 80 μm keine Substratlimitierung vorliegt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 7 dargestellt.

4.8 Wechselwirkung zwischen Biofilm und Suspension

MESA et al. (2002b) nutzten, bei ihren Experimenten zur Erstellung eines mathematischen Modells für die biologische Oxidation von Fe^{2+} , Bakterien der Gattung *Acidithiobacillus fer-*

rooxidans, die auf Polyurethanschaumwürfeln immobilisiert waren. Es wurde eine signifikante Abhängigkeit der am Biofilm anhaftenden Bakterienzahl von der Fe^{2+} -Konzentration im Zulauf und der Verdünnungsrate beobachtet. Mit steigender Fe^{2+} -Konzentration im Zulauf ergab sich eine höhere Zellkonzentration am Trägermaterial. Gleichfalls wurden erhöhte Zellkonzentrationen am Trägermaterial bei konstanter Fe^{2+} -Konzentration im Zulauf und ansteigender Verdünnungsrate verzeichnet. Dieselben Abhängigkeiten gelten somit auch für die Oxidationsrate. Außerdem wurde festgestellt, dass die Zellkonzentration in der freien Suspension, bei den Versuchen mit niedrigeren Fe^{2+} -Konzentrationen im Zulauf, steigt. Eine Erklärung dafür wird darin gesehen, dass bei niedrigeren Fe^{2+} -Zulaufkonzentrationen weniger zweiwertiges Eisen zu dreiwertigem umgewandelt werden kann. Die Ausfällungsrate des dreiwertigen Niederschlags hängt maßgebend von der Fe^{3+} -Konzentration ab. Somit ist es möglich, dass bei vermehrten Ausfällungen mehr Anhaftungsfläche verfügbar ist, wohingegen bei geringen Fe^{3+} -Konzentrationen weniger Aufwuchsfläche zur Verfügung steht. Deshalb sind mehr Mikroorganismen in der freien Suspension zu finden. Insgesamt nahm die Zellkonzentration im Reaktor mit sinkender Fe^{2+} -Zulaufkonzentration ab.

Geringere Zellkonzentrationen in der freien Suspension wurden ebenfalls bei Verdünnungsraten größer als die bekannten Wachstumsraten von *Acidithiobacillus ferrooxidans* registriert. Die Präsenz von Bakterien in der Suspension trotz solch hoher Verdünnungsraten wird mit dem Wachstum der immobilisierten Biomasse, die nicht ausgetragen werden kann, erklärt. Folgende Modellannahmen wurden getroffen:

- Der Biofilm besteht aus Schichten Fe^{3+} -haltiger Niederschläge, auf denen sich die Bakterien in Form einer Monoschicht anheften. Die Adhäsion der Mikroorganismen entspricht einer potenziell umkehrbaren physikalischen Adsorption.
- Durch Zellteilung der immobilisierten Mikroorganismen entstehen Tochterzellen, die sich an der Oberfläche des Biofilms ansiedeln.
- Teile der immobilisierten Biomasse werden durch hydrodynamische Kräfte abgetrennt und suspendieren. Es wird angenommen, dass die Erosionsrate einer Funktion erster Ordnung unterliegt.
- Das Wachstum der Biomasse auf dem Biofilm und die Adsorption suspendierter Zellen sind nicht durch die Ausfällungen limitiert.

- Der Reaktor besteht aus zwei biologisch aktiven Systemen: dem Biofilm und der freien Suspension.

Ähnliche Experimente mit auf Polyurethanschaumwürfeln immobilisierten *Acidithiobacillus ferrooxidans* wurden von (ARMENTIA et al., 1991) durchgeführt. Auch hier wurde die Trennung des Reaktors in die Systeme freie Lösung und Biofilm berücksichtigt. Es wurden Versuche mit größeren und kleineren Verdünnungsraten als den bekannten Wachstumsraten durchgeführt. Auch hier wurden bei Verdünnungsraten größer als die gewöhnlichen Wachstumsraten nicht vernachlässigbare Zellkonzentrationen in der freien Lösung des Reaktors gemessen. Der Grund dafür wird ebenfalls in den vom Biofilm abgescherten Bakterien gesehen, die von der weiter wachsenden, immobilisierten Biomasse stammen.

Die Ergebnisse von MESA et al. und ARMENTIA et al. deuten darauf hin, dass die suspendierte Biomasse einen nicht vernachlässigbaren Anteil an der gesamten Eisenoxidation hat und dass dieser von der Verweilzeit im Reaktor und der Wachstumsrate der Mikroorganismen abhängig ist. Mit steigendem Anteil der Suspension am gesamten Reaktorvolumen ist zu erwarten, dass der Einfluss der suspendierten Biomasse auf die Eisenoxidation steigt.

4.9 Versuchsanordnungen und Reaktoren zur mikrobiologischen Eisenoxidation

Die biologische Eisenoxidation besitzt bei der Laugung sulfidischer Mineralien eine herausragende Bedeutung. Als Reaktor bzw. Reaktionsraum werden hierbei oft geschüttete Haufwerke (Halden) der sulfidischen Erze genutzt. Die Vorteile einer Regenerierung der Eisenlösung durch die *Acidithiobacillus ferrooxidans* Mikroorganismen als ein separater kontinuierlicher Prozess werden bei MOSS und ANDERSON (1968) diskutiert und durch TUOVINEN(1972) bestätigt. LIVESEY-GOLDBLATT et. al. gestalteten und entwickelten eine Anlageneinheit für eine kontinuierliche Oxidation des recycelten sauren Eisen(II)-sulfates in der Laugungslösung von Uranlaugungsanlagen. Dieser „bacfox“ Process beruht auf der schnellen Oxidation einer sauren Eisen(II)-Salzlösung zu Eisen(III)-Ionen, wenn die Lösung genügend Sauerstoff enthält und über einen Film von *Acidithiobacillus ferrooxidans* auf einer geeigneten festen Oberfläche geführt wird. Mit diesem Prozess waren die Autoren in der Lage eine Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} in einer Höhe von 7,5 g Fe(II) pro Stunde und m^2 der Bakterienoberfläche zu erreichen.

Neben diesen Anwendungen bei der Erzlaugung erwähnen NEMATI et al. (1998) die Anwendung der biologischen Eisenoxidation zur Behandlung saurer Grubenwässer und bei der Entschwefelung von Kohle.

Das Spektrum der beschriebenen Reaktortypen zur Eisenoxidation ist vielschichtig. NIKOLOV et al. (2001) berichten über einen Scheibentauchkörper zur biologischen Oxidation von zweiwertigem Eisen zur Reinigung von saurem Grubenwasser. Der Reaktor bestand aus 125 PVC-Scheiben mit einem Durchmesser von je 0,9 m und einer Dicke von 4 mm. Die gesamte Scheibenoberfläche betrug 160 m². Die Scheiben sind auf einer 3 m langen Edelstahlstange montiert und rotieren mit einer Geschwindigkeit von 5,25 Umdrehungen pro Minute. 45 % der Scheibenoberfläche waren ständig getaucht. Der Reaktor wurde bei einer Temperatur von ca. 8,5 °C mit Konzentrationen von 0,6 bis 10,0 g Fe²⁺/L beschickt. Der Zulauf hatte einen pH-Wert von ca. 1,8. Die Immobilisierung der Bakterien auf den PVC-Scheiben gelang problemlos. Generell wurden hohe volumetrische Umsatzraten bei hohen Konzentrationen von zweiwertigem Eisen im Zulauf und kurzen Verweilzeiten erreicht, wohingegen die Gesamtumsatzrate an oxidiertem Eisen bei diesen Betriebsbedingungen abnahm. Die beobachtete maximale volumetrische Umsatzrate betrug 2,5 g Fe²⁺/(L·h) bei einer Eingangskonzentration von 10 g Fe²⁺/L und einer Verweilzeit von 40 Minuten. Bei hohen Fe²⁺-Eingangskonzentrationen ist bei diesem Reaktor eine Limitierung durch die Sauerstofftransferrate aufgetreten. Weitere Parameter wie pH-Wert, Redoxpotential und Sauerstoffkonzentration im Reaktor sind im Bericht von NIKOLOV et al. (2001) nicht dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit, immobilisierte eisenoxidierende Bakterien für die Eisenoxidation zu nutzen, wird von MESA et al. (2002a) beschrieben. MESA benutzt Polyurethanschaumwürfel mit einer Kantenlänge von 1 cm, einer Dichte von 20 kg/m³ und einer Porosität von ca. 96 %. Polyurethanschaum eignet sich als Biomasseträgermaterial auf Grund von Makroporen, die nur einen geringen Diffusionswiderstand für den Substrattransfer zulassen. Außerdem ist das Material sehr preiswert. Neben Versuchen im Labormaßstab führten MESA et al. auch Versuche an einer Anlage im Pilotmaßstab durch. Diese soll hier näher beschrieben werden. Der Bioreaktor bestand aus einem Edelstahltank. Im Inneren des Tanks befand sich eine Edelstahlkonstruktion, die als Träger für die Luftdiffusoren und das Filterbett diente. Das Filterbett war in 28 Filtersäulen unterteilt. Diese wiederum waren jeweils in fünf Einzelabschnitte eingeteilt, um eine Zusammendrückung des Trägermaterials zu vermeiden. In jeden Einzelabschnitt waren 115 Biomasseträger mit einer Größe von jeweils 8 cm³ enthalten. Die Filtersä-

len wurden mittels Plastiknetzen mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Höhe von 100 cm zusammengehalten. Insgesamt waren 16.100 Biomasseträger im Reaktor. Um einen effizienten Sauerstofftransport zu gewährleisten, waren am Reaktorboden fünf Membranbelüftungsplatten mit einer jeweiligen Fläche von 0,025 m² angebracht. Der Lufteintrag betrug 0,5 m³/h. Das Arbeitsvolumen des Reaktors betrug 0,5 m³. Vor dem regulären Betrieb erfolgte eine Animpfphase. Beim Betrieb mit unterschiedlichen Fe²⁺-Zulaufkonzentrationen wurde eine lineare Abhängigkeit zur Oxidationsrate beobachtet. Ab einer Fe²⁺-Zulaufkonzentration von 4,5 kg/(m³·h) bleibt die Oxidationsleistung konstant bei 3,8 kg/(m³·h). Während des kontinuierlichen Betriebs mit unterschiedlichen Fe²⁺-Zulaufkonzentrationen wurde aber ein Rückgang der Oxidationsleistung beobachtet. Dieser Rückgang wurde als Leistungsverlust durch Verstopfung der Poren mit Fe³⁺-Ausfällungen gedeutet. Durch diese Verstopfungen ist die Versorgung mit Substrat und Nährstoffen, vor allem Sauerstoff und Kohlendioxid, zurückgegangen. Trotzdem konnte eine konstante Oxidationsrate erreicht werden. MESA et al. (2002b) fanden heraus, dass ein über 100 Tage kontinuierlich betriebener, mit einer Fe²⁺-Zulaufkonzentration von 3,2 kg/(m³·h) beaufschlagter Reaktor ungefähr 2.000 kg Fe³⁺-Ausfällungen akkumuliert. Ohne Gegenmaßnahmen, wie teilweiser Austausch oder Reinigung des Filterbettes, können diese Ausfällungen den Betrieb des Bioreaktors ernsthaft beeinträchtigen.

Eine ebenfalls erfolgversprechende Versuchsanordnung beschreiben EBRAHIMI et al. (2004). Dabei wurde ein schon von TIJHUIS et al. (1994) beschriebener Schwebebett-Laborreaktor mit einem Reaktorvolumen von 3,0 L benutzt. Am Boden des Reaktors wurde mittels eines Teflonverteilers mit zwölf Löchern ($\varnothing = 0,5$ mm) Luft eingeblasen. Eine Luftverteilung mittels eines gesinterten Glassteins hatte sich aufgrund einer Verstopfung der Poren als problematisch erwiesen. Die Belüftungsrate bewegte sich zwischen 5 und 10 L/min (entspricht einer Einblasgeschwindigkeit von 0,06 bis 0,12 m/s). Als Start-Biomasseträger wurden kleine Basaltteilchen ($\varnothing = 0,28$ mm) mit einer Dichte von 3 kg/L und einer Absetzgeschwindigkeit von 50 m/h benutzt. Die Basaltteilchen hatten eine raue Oberfläche und waren damit gut für eine Biofilmbildung geeignet. Die Startkonzentration der Basaltteilchen betrug 80 g/L (2,7 Vol.%). Unter diesen Bedingungen verteilte sich der Biomasseträger gleichmäßig im Reaktor. Die eisenoxidierenden Mikroorganismen bestanden anfänglich aus einer definierten Mischkultur mit *Acidithiobacillus ferrooxidans* und *Leptospirillum ferrooxidans*. Nach den Untersuchungen von EBRAHIMI et al. bei niedrigen pH-Werten (ca. 2,0) und steigenden Fe²⁺-Konzentrationen blieb am Ende eine von *Leptospirillum ferrooxidans* hoch angereicherte und

von Acidithiobacillus ferrooxidans freie Bakterienkultur zurück. In den Versuchen von Ebrahimi et al. wurde die Prozessrelevanz unterschiedlicher Biomasseträgermaterialien untersucht. Außer Basalt wurden Jarositniederschläge und Schlammkörnchen als Aufwuchsmaterial untersucht, wobei erstere die besten Ergebnisse erzielten. Bei einer Zulaufrate von 400 mol $Fe^{2+}/(m^3 \cdot h)$ wurde eine maximale Oxidationsrate von 145 mol $Fe^{2+}/(m^3 \cdot h)$ erreicht (entspricht einer Umwandlung von 36 %).

In anderen Versuchen wurden Trägermaterialien wie Quarzsand (WOOD et al., 2001), Aktivkohle (GRISHIN & TUOVINEN, 1988) und Siliziumsteinchen (MAZUELOS et al., 2000), Kalziummalignaten (LANCY & TUOVINEN, 1984), Glaskugeln und -ringe (GRISHIN & TUOVINEN, 1988, HALFMEIER et al., 1993), Ionenaustauscherharze (GRISHIN und TUOVINEN, 1988) und verschiedene Kunststoffe verwendet.

4.10 Schlammrückführung

Über eine Schlammrückführung im herkömmlichen Sinne konnten in der Literatur keine Berichte gefunden werden. In einigen Untersuchungen wird der Einfluss von Fe^{3+} -haltigem Niederschlag auf die Bakterien und die Prozessleistung beschrieben. Dabei ist der Einfluss von Fe^{3+} -haltigen Niederschlägen in Biofiltern, gleich welchen Filterbettmaterials, negativ. NEMATI et al. (1998) beschreiben die Wirkung Fe^{3+} -haltiger Niederschläge folgendermaßen:

- Schaffung von kinetischen Barrieren, da Substrat und Produkt langsamer durch die Niederschlagszonen diffundieren
- Verblockung von Pumpen, Rohren, Ventilen usw.

Positive Effekte von Fe^{3+} -haltigen Niederschlägen beschreiben EBRAHIMI et al. (2004), die an einem „Biofilm Airliftreactor“ unterschiedliche Trägermaterialien für die Biomasse untersuchten. Dabei erwiesen sich die in der Anlage entstandenen Jarositniederschläge als sehr gute Biomasseträger, die sehr schnell von den eisenoxidierenden Mikroorganismen besiedelt werden konnten.

5 AUFBAU UND FUNKTION DER PILOTANLAGE ZUR MIKROBIOLOGISCHEN EISENOXIDATION

5.1 Versuchsanordnung Oxidationsbecken

Nach Beginn des Projektes im Mai 2005 stellte sich heraus, dass der geplante Neubau einer Pilotanlage zur mikrobiologischen Eisenoxidation eine Reihe von Vorarbeiten wie Standortsuche, Baugrunduntersuchungen, Baugrundverdichtung, Betriebsgenehmigungen und verschiedene bautechnische und verfahrenstechnische Planungen erfordert, die einen längeren Zeitraum (geplant ca. 12 Monate) erfordern. Diese Arbeiten (außer der verfahrenstechnischen Planung) wurden von unserem Partner, der Vattenfall Europe Mining AG, und von ihr beauftragten Fremdfirmen durchgeführt. Um in der Zwischenzeit bis zur Inbetriebnahme der neuen Pilotanlage mit den Arbeiten beginnen zu können und den anderen Partnern im Verbundvorhaben Wasserproben aus mikrobiologischen Oxidationsstufe und Produkt (Eisenhydroxisulfat: EHS) zur Verfügung stellen zu können, wurde der Versuchsbetrieb mit einem einfachen Oxidationsbecken, welches aus einem anderem Projekt zur Verfügung stand, begonnen.

Vor Beginn des Pilotbetriebes mit diesem Becken war ein Umbau des aus Stahl bestehenden Behälters mit einer Verbesserung des Korrosionsschutzes nötig, da bei der mikrobiologischen Eisenoxidation pH-Werte zwischen 2,5 und 3,0 erwartet wurden. Der Behälter wurde daher entkernt und mit einem glasfaserverstärktem Kunststoff ausgekleidet, mit einer mittigen Trennwand versehen und mit einem Fuchs-Wendelbelüfter zum Sauerstoffeintrag ausgerüstet. Der Aufbau der so entstandenen Versuchseinrichtung ist in Abbildung 1 dargestellt. In dieser Versuchsanordnung stand ein Volumen von 23,8 m³ für die Fe(II)-Oxidation und ein Volumen von 7,9 m³ für die nachträgliche Sedimentation der gebildeten EHS-Schlämme zur Verfügung. Der Wasserumlauf in dem Becken wurde durch die hydraulische Rückstoßwirkung des Wendelbelüfters und zusätzlich durch eine Umwälzpumpe mit einer Förderleistung von ca. 30 m³/h realisiert.

Diese Versuchsanordnung wurde im Zeitraum von November 2005 bis Oktober 2006 kontinuierlich mit Wasser aus dem Hochkippenbrunnen 1 (HK1) betrieben. Dadurch war eine relativ konstante Wasserqualität gewährleistet.

Die mit der Versuchsanordnung erzielten Ergebnisse werden im Kapitel 6.1 beschrieben. Die während des knapp 1-jährigen Dauerbetriebes gesammelten Betriebserfahrungen wurden bei der Planung der neuen Versuchsanlage berücksichtigt.

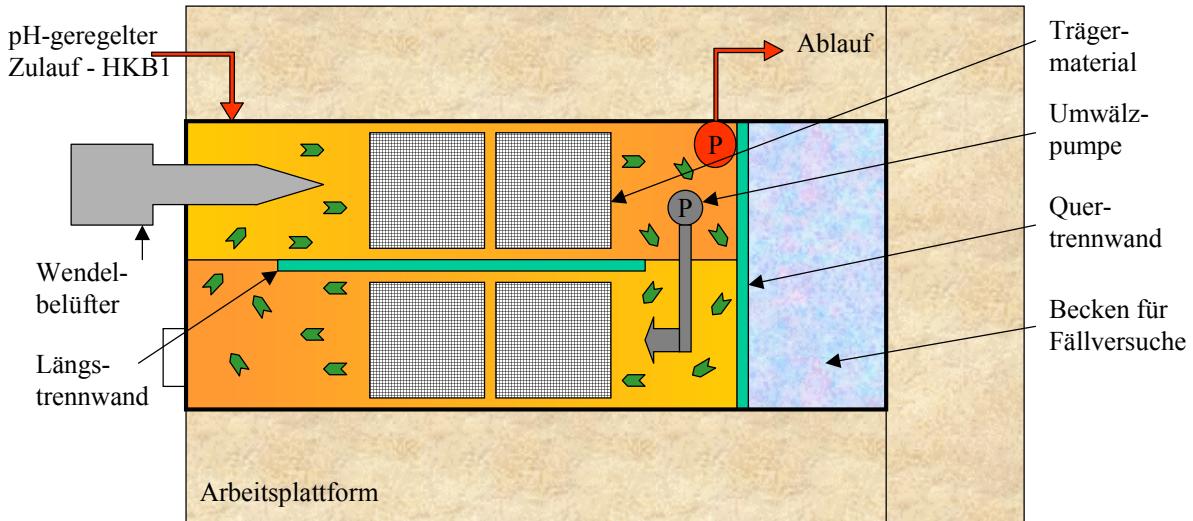


Abbildung 3: Prinzipschema der Versuchsanlage zur biologischen Oxidation von zweiwertigem Eisen und zur Ausfällung von Eisenhydroxisulfaten



Abbildung 4: Links: Oxidationsbecken mit Wendelbelüfter und Umläzpumpe. Rechts: Einbau des Trägermaterials

Die Versuchsanordnung des Oxidationsbeckens besaß folgende Nachteile:

- Keine Möglichkeit zur Schlammentnahme im kontinuierlichen Betrieb
- Abnahme des freien Reaktorvolumens durch Schlammsedimentation und damit Verkürzung der Verweilzeit

- Sinken der Durchsatzleistung durch Abnahme des freien Reaktorvolumens
- Keine Einflussnahme auf Biomassekonzentration (z. B. durch Schlammrückführung)

Diese Nachteile wurden durch die verfahrenstechnische Konzeption der neuen Pilotanlage (Kapitel 5.2) weitgehend überwunden. Sie mussten zunächst jedoch in Kauf genommen werden, um möglichst schnell Eisenhydroxisulfat in der Versuchsanordnung des Oxidationsbeckens produzieren zu können.

5.2 Neubau einer verfahrenstechnisch verbesserten Pilotanlage

5.2.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Mit dem Neubau einer verbesserten Pilotanlage sollten in der Hauptsache die verfahrenstechnischen Nachteile der Versuchsanordnung des Oxidationsbeckens überwunden werden und es sollte eine bessere Steuerbarkeit des Oxidationsprozesses erreicht werden. Der Aufbau der Versuchsanlage ist in den Abbildungen 5 bis 8 dargestellt.

Bei der Konzipierung der Pilotanlage mussten folgende Anforderungen an die Funktionalität berücksichtigt werden:

- Die Pilotanlage soll für einen kontinuierlichen Betrieb geeignet sein.
- In der Anlage müssen Aufwuchsflächen vorhanden sein, an denen sich ein Biofilm ausbilden kann und an denen sich die Eisenhydroxisulfat- bzw. Schwertmannitkristalle anheften und wachsen können.
- Die Aufwuchsflächen müssen regenerierbar sein und die Größe der Aufwuchsflächen soll variierbar sein (z. B. durch herausnehmbare Rahmen), um den Einfluss der Aufwuchsflächen auf die Oxidationsleistung untersuchen zu können.
- Im Oxidationsbecken muss eine kontinuierliche Schlammräumung bzw. eine Schlammräumung in kurzen Zeitintervallen möglich sein, damit sich der Sedimentationsraum in Laufe der Betriebszeit nicht verkleinert.
- Die Anlage soll mit weiteren Funktionalitäten ausgestattet sein: Schlammrückführung, Nährstoffdosierung, pH-Regelung.

- Das gebildete Produkt Eisenhydroxisulfat/Schwertmannit soll aus dem Wasser abgetrennt und in weitgehend entwässerter Form den anderen Projektpartnern zur Verfügung gestellt werden.
- Das Wasser muss ausreichend belüftet werden, um den für die Eisenoxidation erforderlichen Sauerstoff einzutragen.
- Die Verweilzeit im Oxidationsbecken soll in einem großen Bereich von 2 bis 20 Stunden einstellbar sein.
- Es soll nicht das Wasser eines speziellen Hochkippenbrunnens behandelt werden, sondern eine charakteristische Mischung von Sümpfungswässern aus dem Kippengebiet des Tagebaus Nohken.

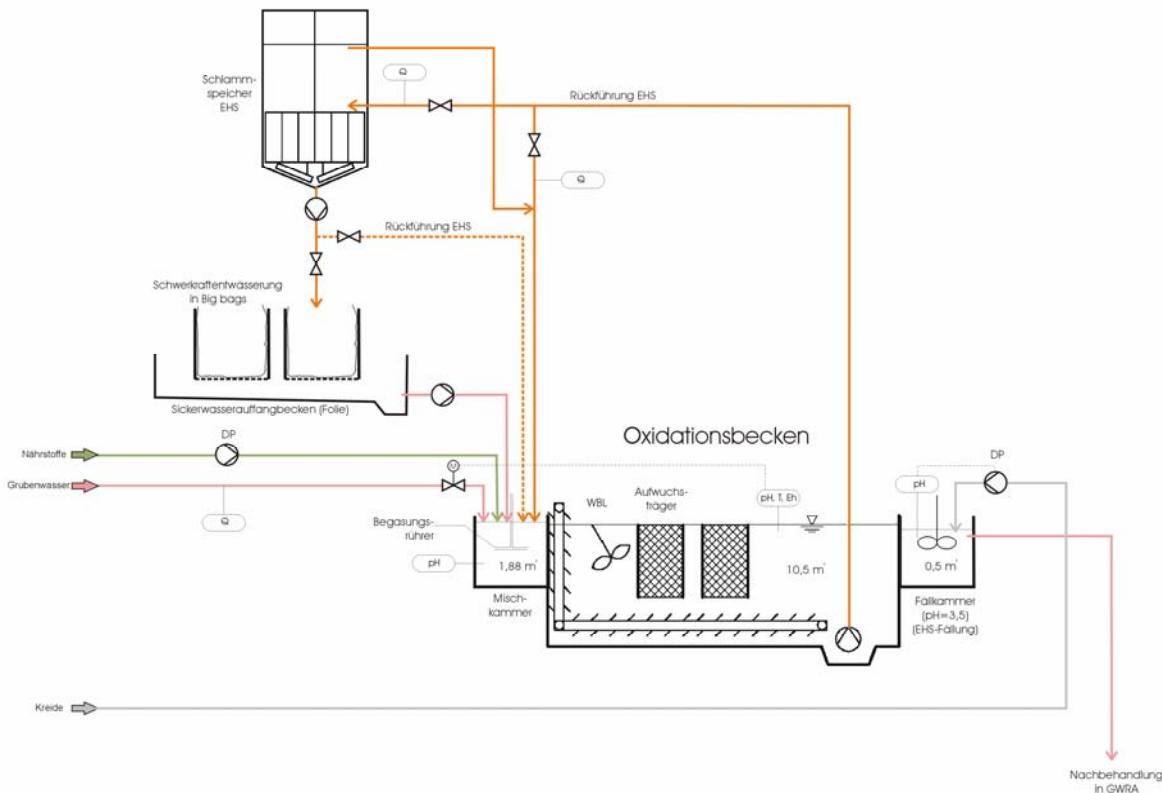


Abbildung 5: Verfahrensschema der Pilotanlage

Diese Anforderungen wurden in der Pilotanlage wie folgt realisiert:

Die Pilotanlage wurde auf dem Gelände der großtechnischen Grubenwasserreinigungsanlage (GWRA) Tzschen errichtet, weil hier stark eisen- und sulfathaltigen Sümpfungswässern aus dem Tagebau Nohken zusammengeführt und gereinigt werden.

Die Pilotanlage wurde im Bypass zur großtechnischen GWRA angeordnet. Das Sümpfungswasser wird aus dem Zulauf der GWRA Tzschen entnommen und gelangt zunächst in das Belüftungsbecken der Pilotanlage. Hier wird das Rohwasser mit einem Centrox-Belüfter der Fa. Fuchs- Gas und Wassertechnik belüftet. In dieses Becken wird gleichzeitig mit einer Umwälzpumpe Wasser aus dem Oxidationsbecken zurückgeführt (siehe Abbildung 6). Der innere Umwälzvolumenstrom in der Anlage beträgt etwa 30 m³/h. Damit werden niedrige Gradienten der Prozessparameter im Oxidationsbecken garantiert.

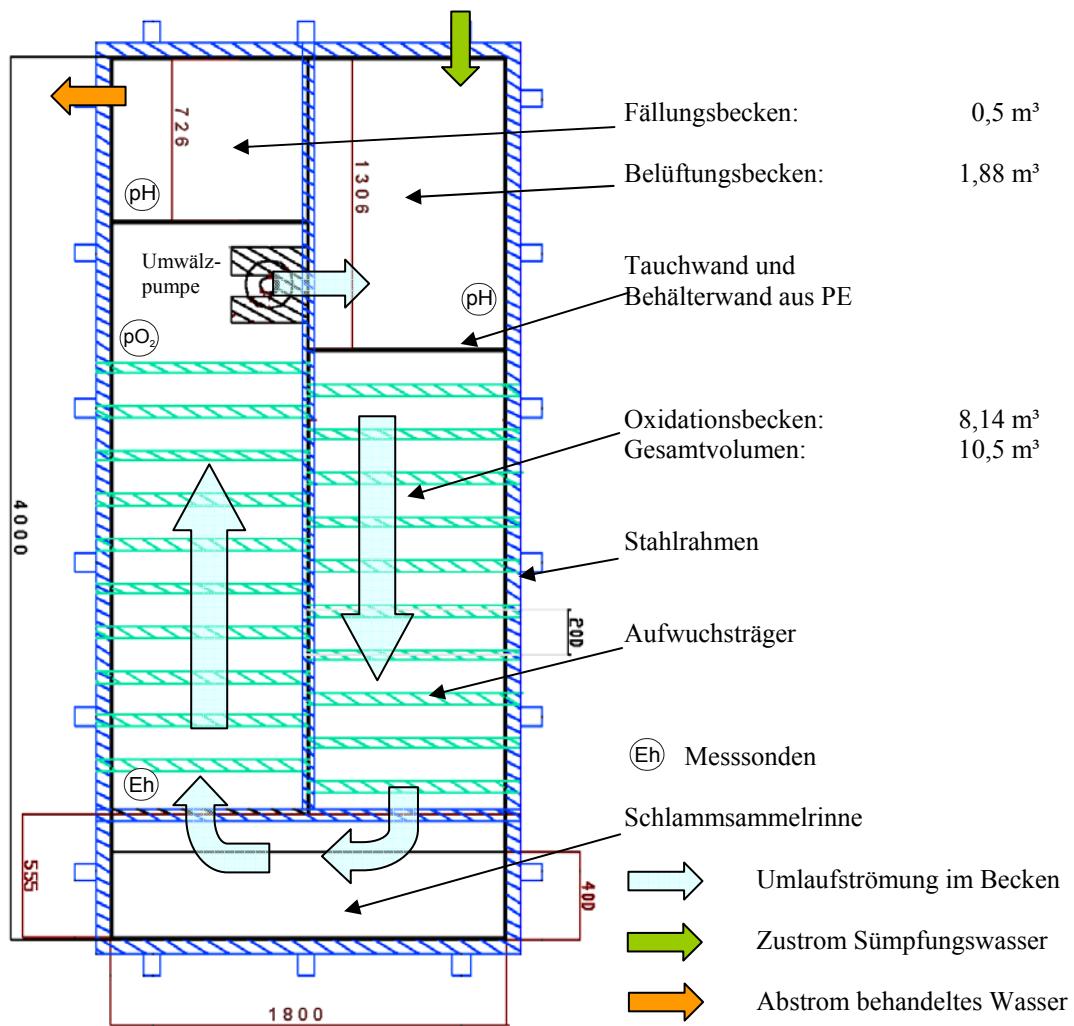


Abbildung 6: Grundriss des Oxidationsbeckens

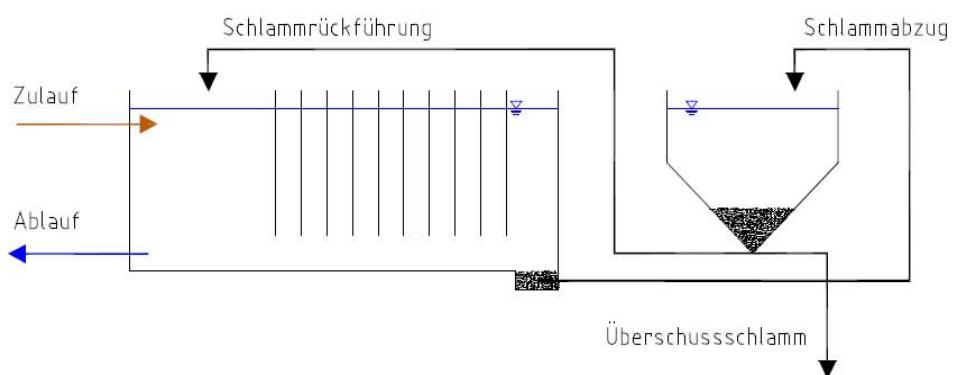
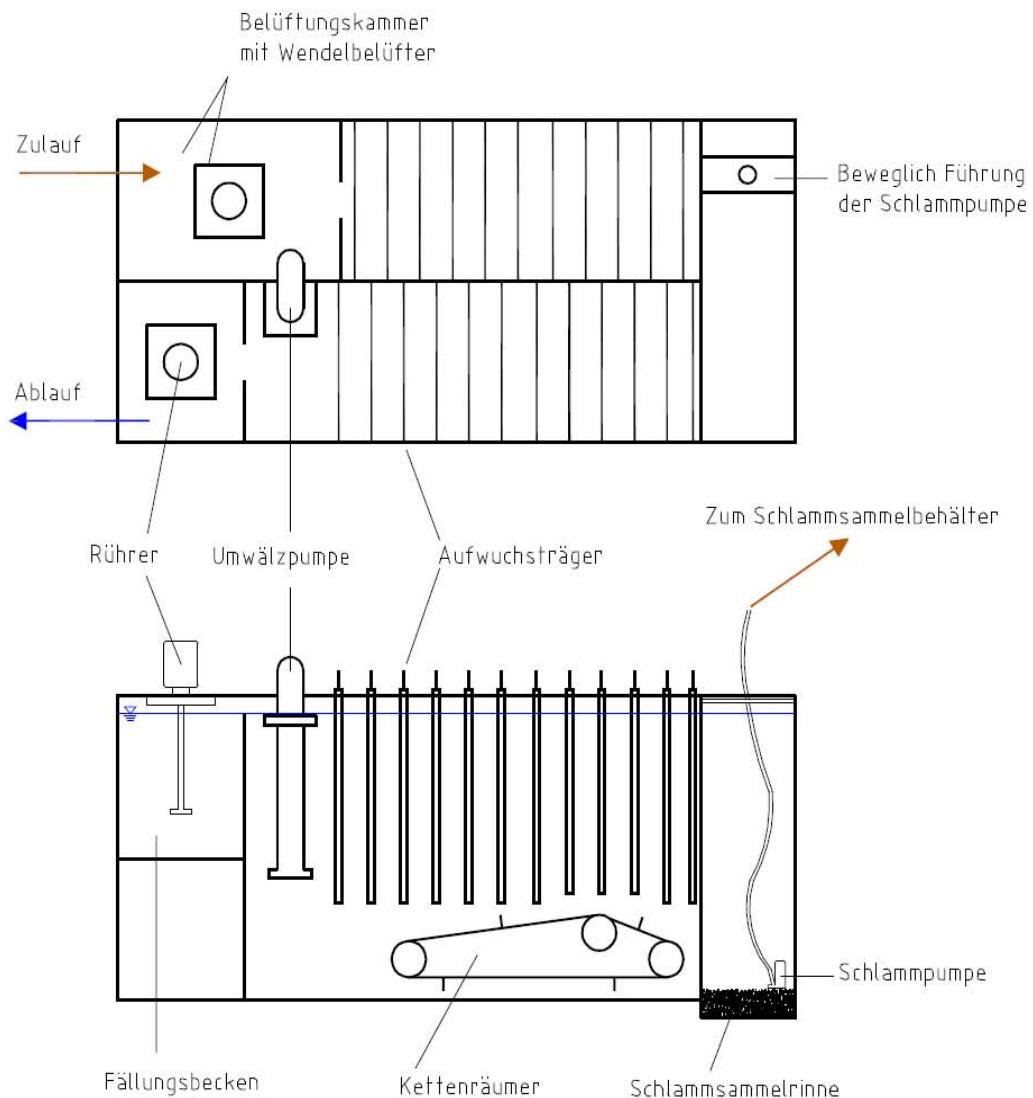


Abbildung 7: Schematische Darstellung von Oxidationsbecken und Schlammkreislauf

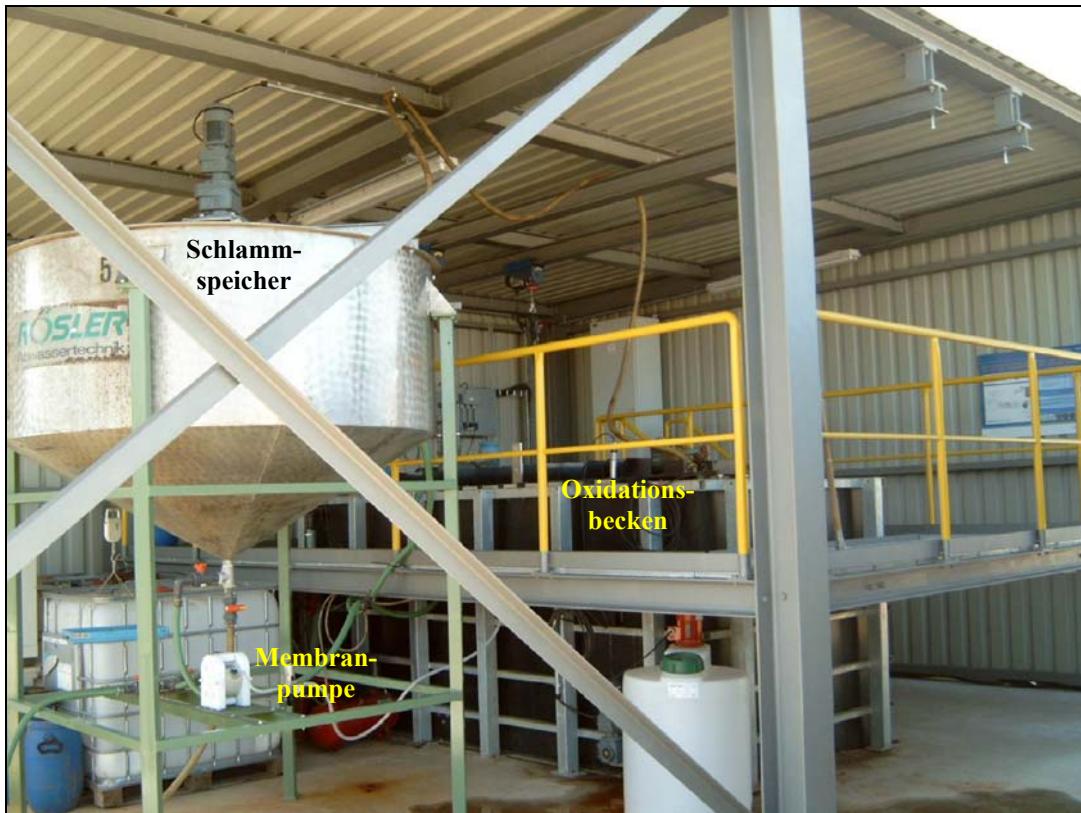


Abbildung 8: Pilotanlage zur mikrobiologischen Eisenoxidation auf der Kippe des Tagebaus Nochten

Das Belüftungsbecken ist durch eine Tauchwand vom Oxidationsbecken getrennt. Das Oxidationsbecken weist ein Volumen von $8,14 \text{ m}^3$ auf. In dem Becken befinden sich insgesamt 23 Aufwuchsträger mit jeweils 5 Sessilbändern. Die Aufwuchsträger sind jeder einzeln herausnehmbar, so dass der Zuwachs an Eisenhydroxisulfat kontrolliert werden kann. Die Sessilbänder sind 3 cm breit und tauchen zwischen 90 und 100 cm tief in das Becken ein. Die Sessilbänder sind leicht vorgespannt. Die gesamte, im Becken zur Verfügung stehende Aufwuchsfläche an den Sessilbändern beträgt ca. $6,83 \text{ m}^2$. Zusätzlich tragen die Aufwuchsbügel mit einer Fläche von $10,04 \text{ m}^2$ zur gesamten Aufwuchsfläche bei. Mit zusätzlichen $22,5 \text{ m}^2$ an Trenn- und Beckenwand ergeben sich in Summe $39,37 \text{ m}^2$ Aufwuchsfläche im Becken. Vernachlässigt werden potenzielle Oberflächen zur mikrobiologischen Besiedlung an verschiedenen Einbauten bzw. Geräten, wie z. B. der Umwälzpumpe, dem Wendelbelüfter oder den Messsonden.

Unter den Aufwuchsträgern befindet sich am Boden des Oxidationsbeckens ein Kettenräumer, der das von den Aufwuchsträgern bzw. den Behälterwandungen herabfallende Eisenhydroxisulfat-Produkt in eine Schlammsammelrinne befördert (Abbildung 7). Von hier

aus wird das Schlamm-Wasser-Gemisch diskontinuierlich in einen Sedimentationsbehälter gepumpt. Der EHS-Schlamm kann in diesem Behälter eindicken, das überschüssige Klarwasser wird in das Oxidationsbecken zurückgeführt. Der eingedickte Schlamm kann mit Hilfe einer Membranpumpe (Abbildung 8) entweder in das Belüftungsbecken zurück gepumpt werden oder als Überschussschlamm zur Schwerkraftentwässerung in Big bags geleitet werden.

Der Ablauf aus der Beckeneinheit befindet sich innerhalb der Füllungskammer. Diese dient zur nachträglichen pH-Wertkorrektur, um oxidiertes, aber noch in Lösung befindliches dreiwertiges Eisen auszufällen.

In der Anlage war eine Steuerung der Zulaufmenge über den pH-Wert vorgesehen. Dabei wurde das Absinken des pH-Wertes in Folge Eisenoxidation und -hydrolyse als Messsignal genutzt. Das Zulaufwasser hatte in der Regel einen pH-Wert > 4 , der durch die Eisenhydrolyse während des mikrobiologischen Oxidationsprozesses absinkt. Übersteigt der pH-Wert in der Belüftungskammer durch einen zu hohen Zustrom von Sümpfungswasser einen festgelegten oberen Grenzwert (z. B. pH = 3,0), wird der Zulauf zur Anlage solange abgestellt, bis durch die im Reaktor ablaufende Reaktion ein festgelegter unterer Grenzwert (z. B. pH = 2,9) erreicht wird. Dann wird der Zulauf mit einer manuell eingestellten Zulaufrate wieder zugeschaltet. Auf diese Weise war es möglich, den pH-Wert in der Anlage immer in einem für den mikrobiologischen Prozesse günstigen Bereich zu halten. Ein Anstieg der Oxidationsraten hat sich bei dieser Fahrweise der Anlage in einem Anstieg der Durchsatzmenge bemerkbar gemacht. Voraussetzung für das Funktionieren dieser Art der Steuerung ist die Vorgabe einer signifikant höheren Zulaufrate als die vom Prozess zu diesem Zeitpunkt erreichte Oxidationsgeschwindigkeit, da sonst der pH-Wert im Reaktor nicht konstant gehalten werden kann.

Diese Art der Steuerung wurde aber nicht durchgängig angewendet, weil sie bei niedrigen Zulauf-pH-Werten nicht funktionierte und weil das Versuchsprogramm auch teilweise davon abweichende Einstellungen erforderte.

5.2.2 Reaktortyp

Die unter 5.2.1 beschriebene Beckeneinheit (Belüftungsbecken und Oxidationsbecken) als mikrobiologischer Reaktor entspricht einer Mischform verschiedener Reaktortypen. Die am Oxidationsprozess beteiligten Mikroorganismen befinden sich in zwei Zustandsformen. Einen

Bestandteil stellen die an den Sessilbändern und Wandflächen immobilisierten Bakterien dar. Die sich in freier Suspension befindenden Mikroorganismen sind der andere Bestandteil, der Anteil am Oxidationsprozess hat. Durch die Konzentrationen beider Zustandsformen der Mikroorganismen wird der Oxidationsprozess beeinflusst. Diese Unterteilung findet sich auch in der Literatur.

Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse kann der Reaktor nur als Ganzes betrachtet werden, da eine Standortaufschlüsselung der eisenoxidierenden Mikroorganismen messtechnisch nicht möglich ist. Die getroffene Unterteilung in suspendierte und immobilisierte Biomasse sollte bei der Interpretation von Versuchsergebnissen aber immer berücksichtigt werden.

Kenntnisse über den Anteil der immobilisierten bzw. frei suspendierten Biomasse am Gesamtumsatz sind wichtig für die weitere Optimierung des Prozesses bzw. für die Ermittlung der Leistungsgrenzen.

5.2.3 Versorgung des Reaktors mit Sauerstoff und Kohlendioxid

Da die bekannten eisenoxidierenden Bakterien aerob und chemoautotroph sind, spielt eine ausreichende Versorgung mit Sauerstoff und anorganischem Kohlenstoff eine wichtige Rolle. In der Belüftungskammer wird der Zulauf zur Anlage durch den Wendelbelüfter nahezu mit Sauerstoff gesättigt. Gleichzeitig wird aber auch vorhandenes CO₂ aus dem Wasser ausgetragen. Im Zulauf vorhandene Kohlensäure wird bei dem in der Anlage vorhandenen pH-Wert von ca. 3,0 verdrängt und als CO₂ ausgetragen.

Für eine überschlägige Bilanz wird vereinfachend angenommen, dass in der Belüftungskammer ein vollständiger Gasaustausch stattfindet. Sauerstoffmessungen in der Belüftungskammer bei verschiedenen Temperaturen berechtigen zu dieser Annahme. Aus der stöchiometrischen Betrachtung geht hervor, dass bei der Oxidation von 200 mg/L Fe²⁺ 28,6 mg/L Sauerstoff benötigt werden. Der Bedarf an anorganischem Kohlenstoff der Mikroorganismen für diese Menge oxidierten Eisens liegt, für die Annahme der verlustfreien Biosynthese, bei 6,71 mg/L. Für einen Wirkungsgrad von 0,3 besteht ein Bedarf von 0,84 mg/L. Bei vollständigem Gasaustausch können bei 10 bzw. 25 °C 0,81 bzw. 0,52 mg/L CO₂ im Wasser gelöst werden. Bei einer Aufenthaltszeit von ca. vier bis zehn Stunden und einem Förderstrom der Umwälzpumpe von ca. 30 m³/h sollte mehr als ausreichend CO₂ vorhanden sein.

5.2.4 Biofilm in der Pilotanlage

In der Pilotanlage kommt es im Wesentlichen an zwei Stellen zur Biofilmbildung: An den Aufwuchsträgern und an den Reaktorwänden. Hier kommt es aber gleichzeitig zur Auskristallisation und zum Wachstum von Schwermannit. Dieser bildet im Laufe der Zeit bis zu 5 cm dicke Krusten. Es wird angenommen, dass nicht die gesamte Schicht dieser Ablagerungen als Biofilm wirksam ist, sondern nur die obersten 1 bis 2 mm. Die Anordnung der Aufwuchsträger ist so konzipiert, dass sich der Biofilm immer wieder selbst regeneriert, weil die lockeren Schwermannitkrusten ab einer Schichtdicke von 3 – 5 cm bei geringer mechanischer Erschütterung (z.B. durch Rütteln) abfallen und somit eine Besiedlung mit Mikroorganismen und das Wachstum der Schwermannitkrusten von neuem beginnen kann.

6 ERGEBNISSE AUS DEM BETRIEB DER PILOTANLAGE

6.1 Bindungsformen des Eisens im Oxidationsbecken sowie Bilanz- und Umsatzkennzahlen

Für die Auswertung und Bilanzierung der Stoffumwandlungsprozesse im mikrobiologischen Oxidationsbecken ist es sinnvoll, zwischen 4 verschiedenen Bindungsformen des Eisens zu unterscheiden (Abbildung 9).

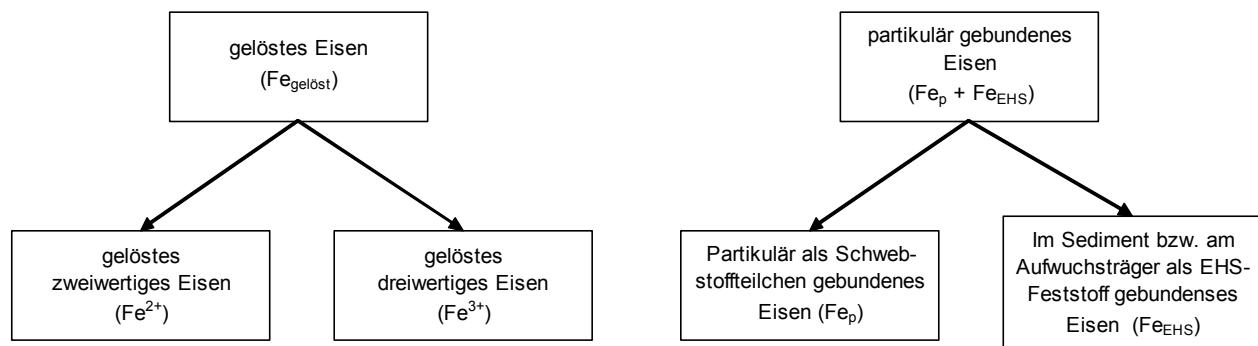


Abbildung 9: Unterschiedliche Bindungsformen des Eisens im Oxidationsbecken

Auf dieser Basis können folgende Prozessgrößen definiert werden:

$$[\text{Fe}_{\text{ges}}] \quad \text{Im Wasser vorhandene Gesamteisenkonzentration} \\ [\text{Fe}_{\text{ges.}}] = [\text{Fe}_p] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] \quad (6.1)$$

$[\text{Fe}^{3+}]$ Konzentration an gelöstem dreiwertigem Eisen

$[\text{Fe}^{2+}]$ Konzentration an gelöstem zweiwertigem Eisen

$$[\text{Fe}_{\text{gelöst}}] \quad \text{Konzentration an gelöstem zwei- und dreiwertigem Eisen} \\ [\text{Fe}_{\text{gelöst}}] = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] \quad (6.2)$$

$[\text{Fe}_p]$ Konzentration des partikülär in Schwebstoffteilchen gebundenen Eisens

$$[\text{Fe}_p] = [\text{Fe}_{\text{ges.}}] - [\text{Fe}_{\text{gelöst}}] \quad (6.3)$$

$[\text{Fe}_{\text{zu}}]$ Im Zulauf vorhandene Gesamteisenkonzentration. Diese ist in der Regel gleich der Konzentration von Fe^{2+} im Zulauf, da das gesamte Eisen im Zulauf noch in zweiwertiger Form vorliegt.

Fe_{EHS} Im Feststoff EHS gebundenes Eisen (sedimentiert oder am Aufwuchsträger immobilisiert); Einheit [g/L]; entspricht der je Volumeneinheit des zugeführten Wassers gebildeten Menge EHS.

$\text{Fe}(\text{III})_{\text{ges}}$ gesamte, zu dreiwertigem Eisen oxidierte Eisenmenge (gelöst als Fe^{3+} und partikülär gebundenes und sedimentiertes EHS); Einheit [g/L]; entspricht der je Volumeneinheit des zugeführten Wassers oxidierten Eisenmenge, unabhängig von der Bindungsform.

Aus diesen Daten wurden weitere Prozessdaten für die Auswertung abgeleitet:

Die im Wasser in der Anlage vorhandene Fe^{3+} -Konzentration:

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}_{\text{gelöst}}] - [\text{Fe}^{2+}] \quad (6.4)$$

Die je Volumeneinheit des zugeführten Wassers als EHS ausgefallene/abgeschiedene Eisenmenge Fe_{EHS} :

$$\text{Fe}_{\text{EHS}} = [\text{Fe}_{\text{zu}}] - [\text{Fe}_{\text{ges}}] \quad (6.5)$$

Diese Menge repräsentiert das sich an den Aufwuchsträgern und weiteren Oberflächen im Reaktor wachsende und teilweise sedimentierende EHS.

Die je Volumeneinheit des zugeführten Wassers gesamte zu Fe(III) oxidierte Eisenmenge $\text{Fe(III)}_{\text{ges}}$:

$$\text{Fe(III)}_{\text{ges}} = \text{Fe}_{\text{EHS}} + [\text{Fe}_p] + [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}_{\text{zu}}] - [\text{Fe}^{2+}] \quad (6.6)$$

In den Bindungsformen Fe_p und Fe_{EHS} kommt nur dreiwertiges Eisen vor, weil das zweiwertige Eisen unter den im Oxidationsbecken vorherrschenden pH- und Eh-Bedingungen keine festen Phasen bildet. Alles in den partikulären Bindungsformen auftretende Eisen muss also zuvor im mikrobiologischen Prozess oxidiert worden sein.

Mit den Größen

V_R	Reaktorvolumen	$[\text{m}^3]$
V_{zu}	Volumen des behandelten Wassers	$[\text{m}^3]$
Q_{zu}	Zulaufvolumenstrom	$[\text{m}^3/\text{h}]$
	$Q_{\text{zu}} = V_{\text{zu}} / \Delta t$	
A_F	Größe der im Reaktor zur Verfügung stehenden Aufwuchsflächen	$[\text{m}^2]$

werden weitere Kennwerte zur Prozesscharakterisierung abgeleitet:

- Die Wasserverweilzeit τ in Stunden:

$$\tau = V_R / Q_{\text{zu}} \quad [\text{h}] \quad (6.7)$$

- Die volumenbezogene spezifische Oxidationsgeschwindigkeit v_{Ox}

$$v_{\text{Ox}} = \frac{\text{Fe(III)}_{\text{ges}}}{\tau} = v_{\text{Ox-F}} \cdot \frac{A_F}{V_R} + v_{\text{Ox,} A_F=0} \quad \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}} \right] \quad (6.8)$$

Die spezifische Oxidationsgeschwindigkeit v_{Ox} gibt die pro Zeiteinheit in einem bestimmten Reaktorvolumen gebildete Menge dreiwertigen Eisens an.

$v_{Ox,A_F=0}$ ist die Oxidationsgeschwindigkeit im freien Reaktorvolumen, ohne Berücksichtigung des Anteils des Biofilms am Oxidationsgeschehen ($A_F=0$).

- Die Oxidationsleistung OL :

$$OL = Fe(III)_{ges} \cdot Q_{zu} = v_{Ox} \cdot V_R \quad [\text{g/h}] \quad (6.9)$$

Die Oxidationsleistung gibt an, welche Menge dreiwertigen Eisens (bei einem bestimmten Volumenstrom) im Oxidationsbecken je Zeiteinheit gebildet wird.

- Die normierte Oxidationsleistung OL_n

$$OL_n = \frac{Fe(III)_{ges} \cdot Q_{zu}}{V_{zu}} = \frac{Fe(III)_{ges}}{\Delta t} \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}} \right] \quad (6.10)$$

Die normierte Oxidationsleistung wird erhalten, wenn man die Oxidationsleistung auf das Volumen des in einem bestimmten Zeitintervall zugeflossenen Wassers bezieht.

- Die flächenbezogene spezifische Oxidationsgeschwindigkeit v_{Ox-F}

$$v_{Ox-F} = \frac{OL}{A_F} = v_{Ox} \cdot \frac{V_R}{A_F} \quad \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (6.11)$$

Die flächenbezogene spezifische Oxidationsgeschwindigkeit v_{Ox-F} gibt die pro Zeiteinheit an den Aufwuchsflächen gebildete Menge dreiwertigen Eisens an.

6.2 Ergebnisse mit der Versuchsanordnung Oxidationsbecken

6.2.1 Versuchsperiode November 2005 bis Juni 2006

Am 15.11.2005 wurde die Versuchsanordnung des Oxidationsbeckens mit ca. 7 m³ Kippenwasser befüllt und mit einer im Labor angezüchteten *Acidithiobazillus*-Impfkultur beimpft. Das Wasser besaß die in der Tabelle 8 dargestellte Zusammensetzung. Der Sulfatgehalt im Kippenwasser betrug anfänglich (Nov. 20005 – Jan. 2006. 2006) 2700 mg/L und sank im Laufe des Jahres 2006 auf Werte zwischen 1900 und 2100 mg/L Sulfat im Zulauf (siehe Abbildungen 19 und 29). Beim Eisen war in der hier betrachteten Versuchsperiode ein Rückgang der Zulaufkonzentration [Fe²⁺] von anfänglich 570 mg/L auf etwa 480 mg/L zu verzeichnen.

Tabelle 8: Zusammensetzung und charakteristische Daten des Kippenwassers (Hochkippenbrunnen HK1)

[Fe _{ges}]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	[SO ₄ ²⁻]	pH	Redox ¹⁾	Temperatur
[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	mg/L		[mV]	[°C]
577	551	26	2720	4,58	174	13

¹⁾ Redoxpotenzial gegenüber Ag/AgCl-Referenzelektrode

Nach einer diskontinuierlichen Anfahrphase wurde im November 2005 der kontinuierliche Betrieb aufgenommen. Die Prozesszustände wurden durch die Analyse von pH, Eh, Temperatur sowie die Wasserzusammensetzung durch [Fe_{ges}], [Fe_{gelöst}], [Fe²⁺] sowie [SO₄²⁻] im Zulauf und in der Anlage erfasst und ausgewertet. Weiterhin wurde die in einer Zeiteinheit zugeführte Wassermenge Q_{zu} ermittelt.

Einflussgrößen auf den Oxidationsprozess sind:

Die Temperatur, das Redoxpotenzial, der pH-Wert, die Mikroorganismenkonzentration, die Wasserverweilzeit, der Sauerstoffgehalt (pO₂) und die Nährsalzkonzentrationen.

Als Nährsalzkonzentration müssen vor allem Stickstoff und Phosphat berücksichtigt werden. Da als Kohlenstoffquelle das CO₂ genutzt wird, ist die Konzentration der im Wasser gelösten Kohlensäure (H₂CO₃*) ebenfalls von Bedeutung.

Für die in einer Zeiteinheit durchgeführte Eisenoxidation kann deshalb angesetzt werden:

$$d[Fe^{2+}]/dt = f(T, pH, Eh, \tau, pO_2, NS, X, \dots) \quad (6.12)$$

wobei X die Mikroorganismenkonzentration und NS die Nährsalze und der Kohlenstoff sind.

Bedingt durch die Vermehrung der eisenoxidierenden Mikroorganismen sinkt der pH-Wert und die Fe²⁺-Konzentrationen nehmen ab. Gleichzeitig steigt die Fe³⁺-Konzentration und das Redoxpotenzial erhöht sich.

Durch den sinkenden pH-Wert, das stetig steigende Redoxpotenzial sowie die Zunahme an Mikroorganismen beschleunigt sich wiederum der Oxidationsprozess ähnlich den Vorgängen bei einer autokatalytischen Reaktion.

Die Abbildung 10 zeigt die Veränderungen der wichtigsten durch die mikrobiologische Reaktion beeinflussten und die Reaktion beeinflussenden Prozessparameter Redoxpotenzial, pH-Wert und Temperatur während der gesamten Versuchsperiode bis zum Juni 2006. In Abbildung 11 ist gesondert der Verlauf des pH-Wertes in einem anderen Maßstab gezeigt.

Aus den Abbildungen werden die Zunahme des Redoxpotenzials und die Abnahme des pH-Wertes beim Beginn des Versuchsbetriebes sichtbar sowie der sich anschließend einstellende stationäre Betrieb des Prozesses in der Anlage. Ein Sinken des pH-Wertes auf Werte kleiner 3 fand in der Regel immer dann statt, wenn es zu einer Unterbrechung des Betriebes und damit zu einem Sinken der zugeführten Wassermenge oder einem Abstellen der Wasserzufuhr kam. Der Grund für diese Abnahme ist die weitere Oxidation des noch vorhandenen Fe^{2+} und die Hydrolyse des gebildeten dreiwertigen Eisens. Das Redoxpotenzial steigt, wenn die Fe^{3+} -Konzentration erhöht wird und sinkt, wenn die Fe^{2+} -Konzentration im Wasser zunimmt oder die Fe^{3+} -Konzentration gesenkt wird. Das vereinzelt aufgetretene starke Ansteigen der Redoxwerte war in der Regel durch eine Reduzierung oder einem Abstellen der Wasserzufuhr verursacht, da das als Folge eine Abnahme der Fe^{2+} -Konzentration und ein Ansteigen der Fe^{3+} -Konzentration hat.

Es ist besonders bemerkenswert, dass der Oxidationsprozess auch bei sehr tiefen Temperaturen im Wasser, die bei ca. 4 °C gelegen haben, stattfindet. Das Kippenwasser hat in der Regel eine Temperatur von ca. 12 - 15°C. Bedingt durch die langen Aufenthaltszeiten in dem Reaktor und den herrschenden tiefen Außentemperaturen im Winter fand aber eine beträchtliche Abkühlung des Wassers statt.

Dadurch kann bei einer Anwendung des Oxidationsprozesses in einer Wasserbehandlungs-technologie mit Sicherheit auch ein Betrieb während der Winterzeit durchgeführt werden.

Die Abbildung 12 zeigt die Veränderungen der Eisenkonzentrationen im zufließenden Kippenwasser und im Reaktor. Die Abbildung enthält die Fe^{2+} -Konzentrationen und die Fe^{3+} -Konzentration im Wasser sowie die sich aus der Summe ergebende gesamte Eisenkonzentration im Wasser und die sich aus der Differenz zum Eisengehalt im zufließenden Wasser ergebende Menge an ausgefallenem EHS.

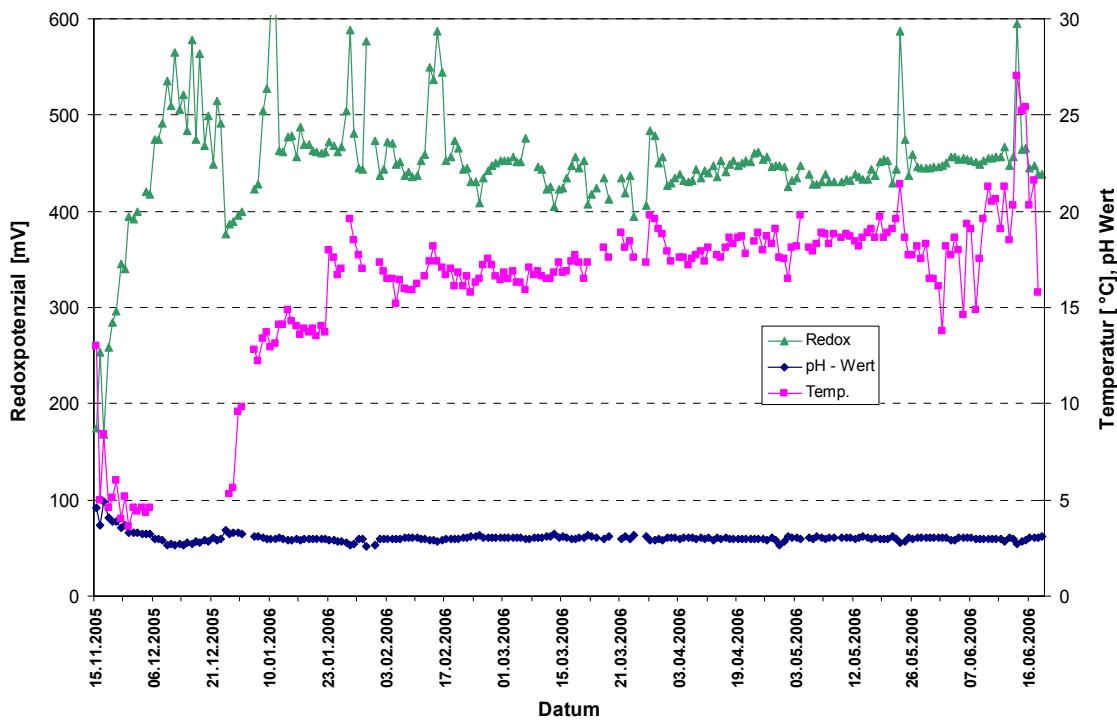


Abbildung 10: Veränderung der Prozessparameter pH, Eh und Temperatur während des Prozessverlaufes

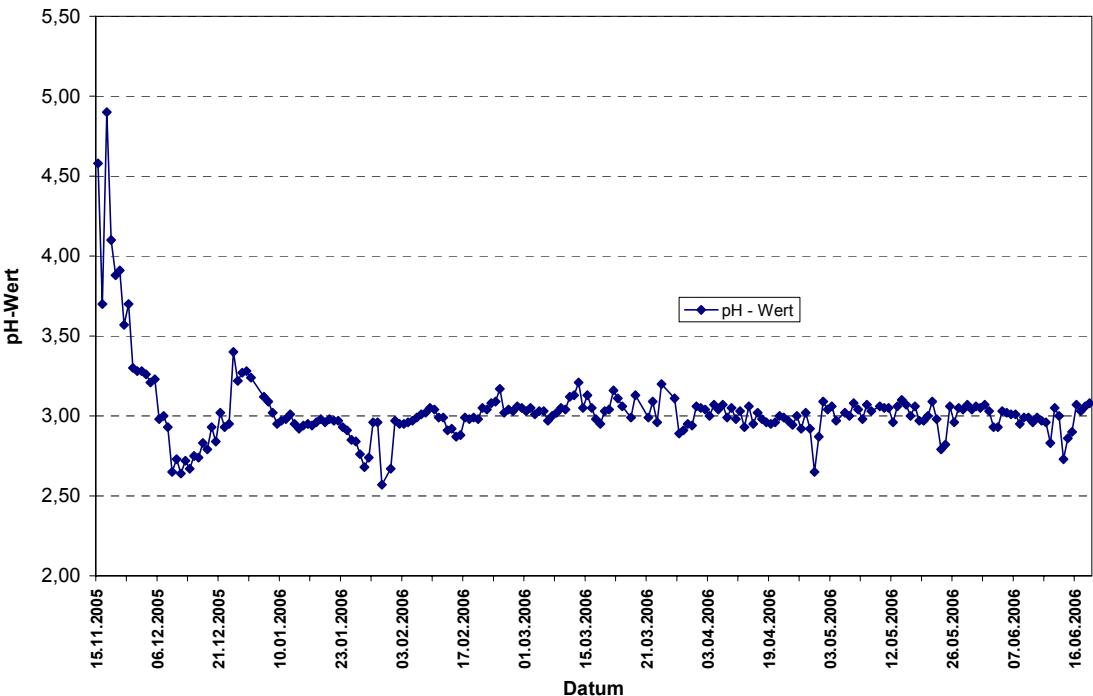


Abbildung 11: pH-Wertveränderung im Oxidationsbecken

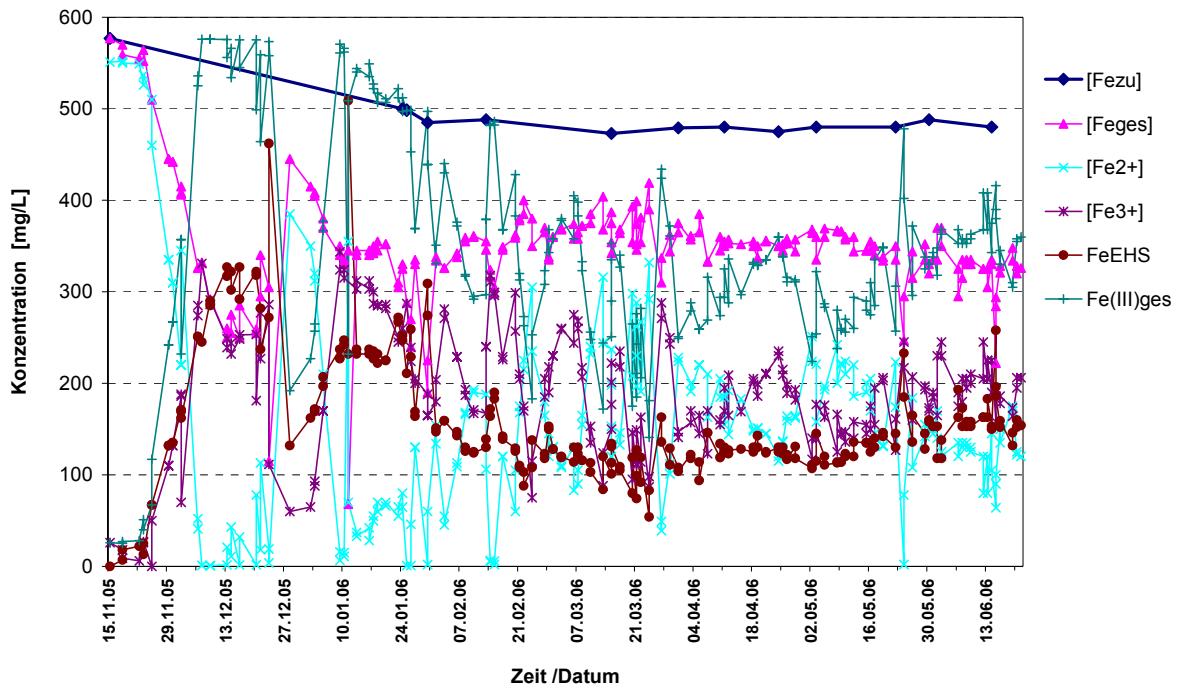


Abbildung 12: Veränderung der Eisenkonzentrationen in Abhängigkeit von der Prozesszeit

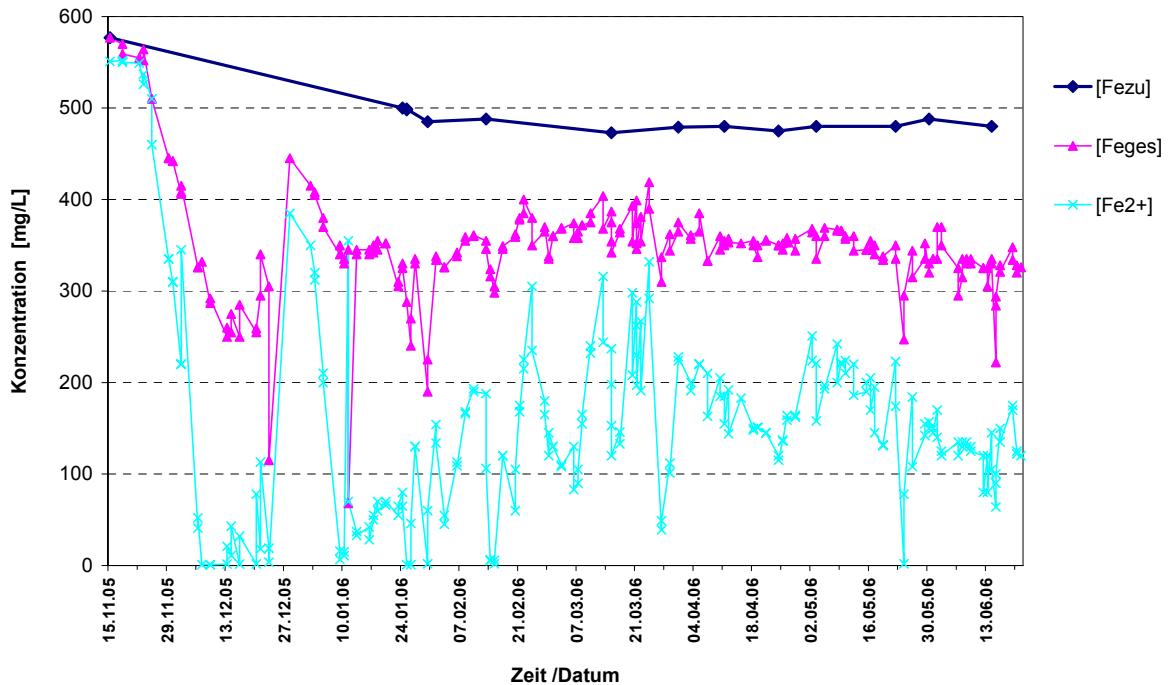


Abbildung 13: Veränderung der Fe^{2+} -Konzentration und der im Wasser vorhanden gesamten Eisenkonzentration ($\text{Fe}_{\text{gelöst}}$) während der Prozesszeit

Aus der Abbildung ist zu sehen, dass der Eisengehalt im Kippenwasser, d.h. im Zulauf der Anlage, auf Werte um 480 mg/L zurückgegangen ist. Das gesamte Eisen befindet sich aber auch weiterhin vollkommen im zweiwertigen Zustand.

Die Abbildung 12 zeigt sehr deutlich die immer schneller werdende Abnahme des Fe^{2+} und die steigende Menge an gebildetem Fe^{3+} , die in dem Wasser Konzentrationen von ca. 300 mg/L erreicht bis zum Zeitraum Februar. Sie zeigt aber auch, dass die gebildete Fe^{3+} -Menge nicht mit der oxidierten und damit geringer gewordenen Fe^{2+} -Menge korrespondiert. So erreichen die Fe^{2+} -Gehalte in diesem Zeitraum Konzentrationen, die nahe 0 mg/L liegen, während die Fe^{3+} -Konzentrationen nur Werte zwischen 300 und 400 mg/L und nicht 500 – 600 mg/L erreichen. Das deutet auf eine zusätzliche Prozessgröße, die für die Fällung von EHS verantwortlich ist. Das ist mit hoher Sicherheit der pH-Wert.

Die Abbildung 13 enthält deshalb neben den Eisenkonzentrationen im Zulauf die gesamte im Wasser gelöste Eisenkonzentration $[\text{Fe}_{\text{gelöst}}]$ und den Anteil an Eisen der davon aus zweiwertigem Eisen $[\text{Fe}^{2+}]$ besteht. Die Fe^{2+} -Konzentration besitzt dabei bis zum Zeitpunkt Februar März Werte, die zum Teil bei 0 liegen aber auch bedeutend höhere Werte, während im Anschluss ab März die Werte bei ca. ≤ 200 mg/L liegen. Dagegen befinden sich die Werte für das gesamte im Wasser vorhandene Eisen $[\text{Fe}_{\text{ges}}]$ bei durchschnittlich 350 mg/L.

Die Abbildung 14 zeigt die im Wasser vorhanden Fe^{3+} -Konzentration $[\text{Fe}^{3+}]$, die als EHS ausgefallene Eisenmenge Fe_{EHS} und die sich aus beiden Werten ergebende nach Gl. (6.6) berechnete gesamte oxidierte Eisenmenge $\text{Fe(III)}_{\text{ges}}$. Aus der Abbildung ist sehr gut zu sehen, dass bis zum Zeitraum März die gesamte oxidierte Eisenmenge abnimmt und in einem Bereich von 550 - 350 mg/L liegt. Ab März ist ein leichter Anstieg bis zum Juni vorhanden. Die Werte steigen von ca. 250 auf 350 mg/L. In diesem Zeitraum kann ein durchschnittlicher Wert für die oxidierte Eisenmenge von ca. 72 % angesetzt werden.

In der ersten Hälfte des Versuchszeitraumes kann ein solcher Wert mit ca. 60 % angesetzt werden. In diesem Zeitraum liegen aber die gebildeten EHS-Mengen Fe_{EHS} mit 200 – 300 mg/L bedeutend höher, während in der zweiten Versuchshälfte die EHS-Mengen bei ca. 130 mg/L liegen. Das kann eventuell auf die in der ersten Hälfte geringfügig höher liegenden pH-Werte zurückgeführt werden.

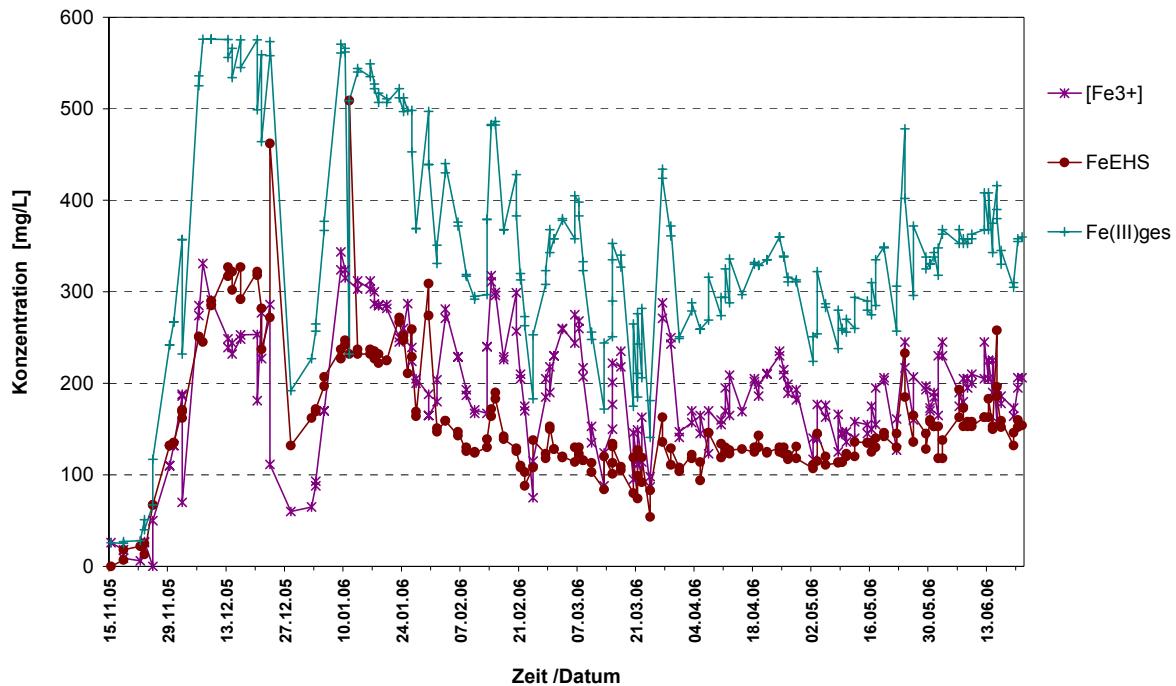


Abbildung 14: Zusammenhang zwischen Fe^{3+} -Konzentration $[\text{Fe}^{3+}]$ und gebildetem EHS Fe_{EHS}

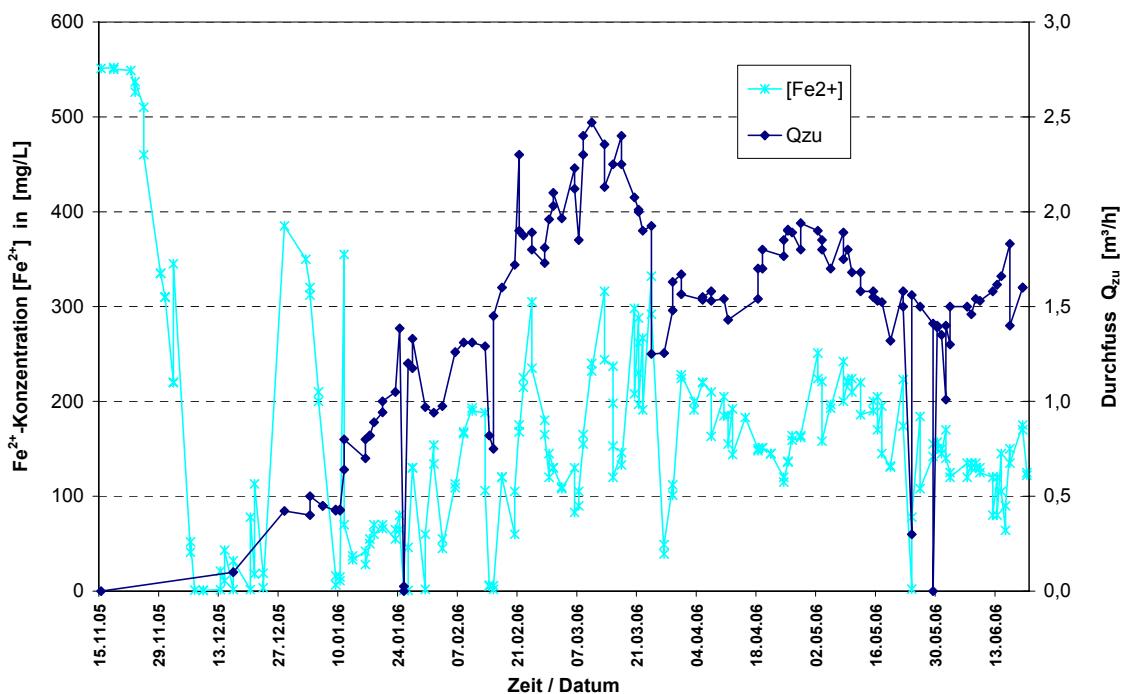


Abbildung 15: Zusammenhang zwischen $[\text{Fe}^{2+}]$ im Oxidationsbecken und Durchfluss

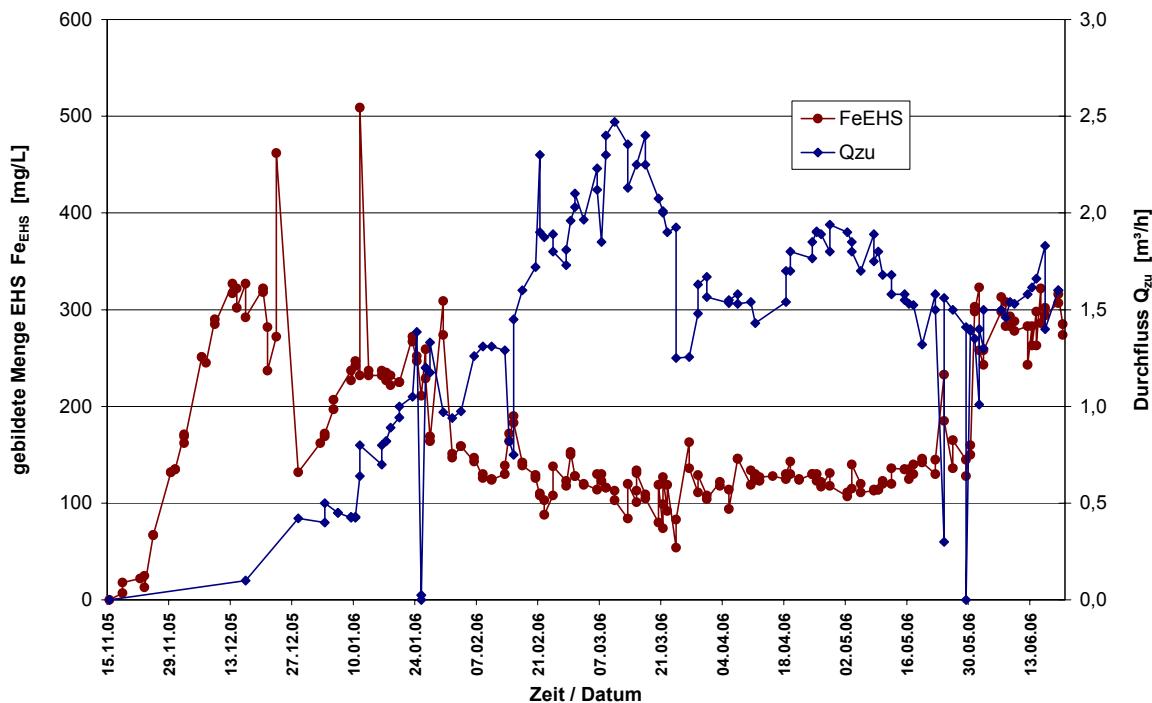


Abbildung 16: Zusammenhang zwischen EHS-Bildung Fe_{EHS} und Durchsatz

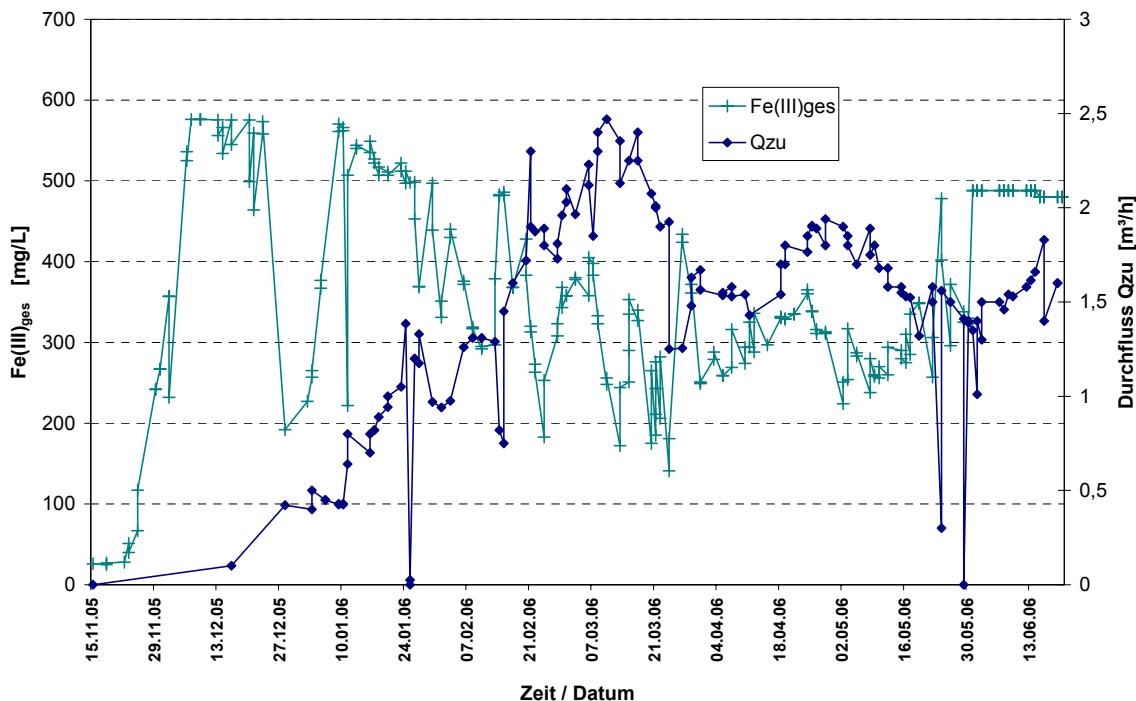


Abbildung 17: Zusammenhang zwischen Fe^{3+} -Konzentration $[Fe^{3+}]$ und Durchsatz

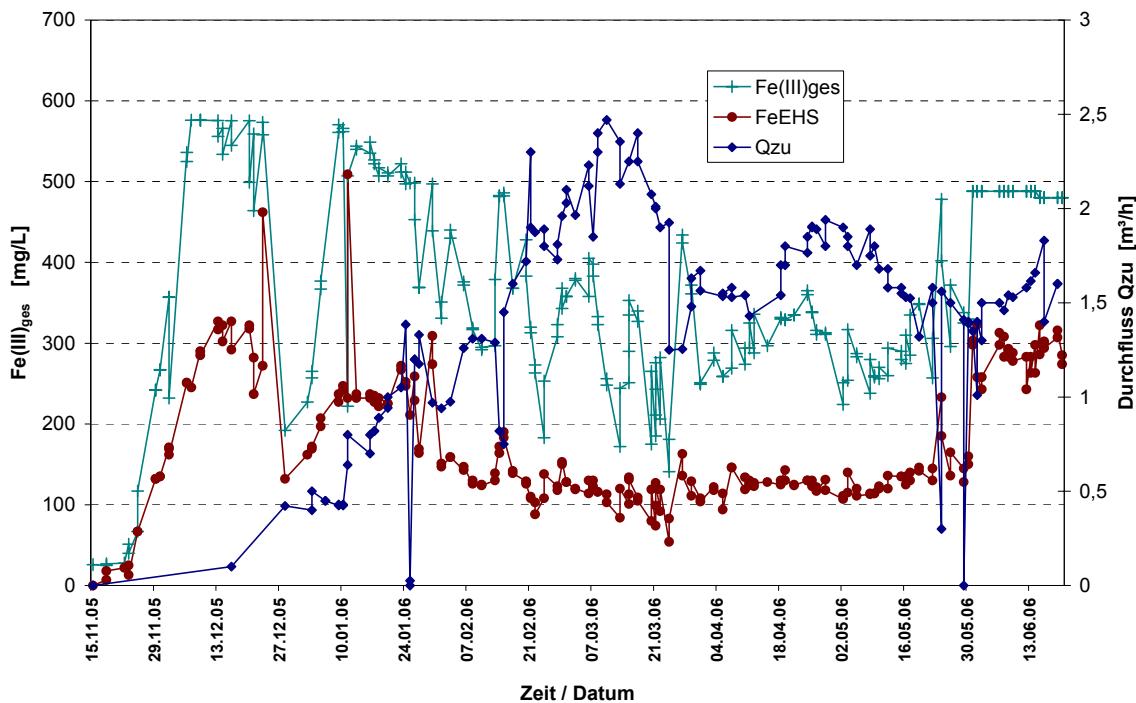


Abbildung 18: Gesamtmenge oxidiertes Eisen ($\text{Fe(III)}_{\text{ges}}$), EHS-Menge (Fe_{EHS}) und Durchsatz (Q_{zu})

Abbildung 15 zeigt den Zusammenhang zwischen der Fe^{2+} -Konzentration $[\text{Fe}^{2+}]$ im Wasser und der Menge an zugeführtem Kippenwasser (Q_{zu}). Aus der Abbildung ist zu sehen, dass bis zum Zeitpunkt März die Menge an zugeführtem Kippenwasser stetig erhöht worden ist und eine maximale Menge von ca. $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ erreicht hatte. Nach der anfänglichen Abnahme der Fe^{2+} -Werte bis auf 0 mg/L stieg die Fe^{2+} -Konzentration im behandelten Wasser stetig an und erreichte Durchschnittswerte um 200 mg/L . Nach der Einführung einer kontinuierlichen Prozessführung mit einer Wassermenge von ca. $1,5 - 2 \text{ m}^3/\text{h}$ lag der Wert für die Fe^{2+} -Konzentration zwischen 100 und 200 mg/L .

Die Abbildungen 16 bis 18 enthalten den Zusammenhang zwischen der Konzentration $[\text{Fe}^{3+}]$, der EHS-Menge Fe_{EHS} und dem Wasserdurchsatz. Dabei ist zu sehen, dass die EHS-Menge erst wieder gegen Versuchsende auf Werte um 300 mg/L steigt. Es ist weiterhin zu sehen, dass die gebildete EHS-Menge also die aus dem Wasser ausgefallene Menge an dreiwertigem Eisen etwa nur 50% der gebildeten Eisen(III)-Menge $\text{Fe(III)}_{\text{ges}}$ beträgt.

Die Abbildung 19 und die Abbildung 20 zeigen die Differenz im Sulfatgehalt zwischen den Konzentrationen im zugeführten Kippenwasser und dem behandelten Kippenwasser. Aus den Abbildungen gehen durchschnittliche Werte, die bei 300 mg/L Sulfat liegen und Maximal-

werte die bei 500 mg/L Sulfat liegen hervor. Aus der Abbildung 20 kann dabei auf einen Zusammenhang zwischen dem Durchsatz und der abgetrennten Sulfatmenge geschlossen werden.

In der Tabelle 9 sind Prozessdaten und Konzentrationen zusammengestellt, die in der Versuchszeit erreicht worden sind. Tabelle 10 enthält Prozessdaten, die als kinetische Größen anzusehen sind.

Da die Eisenbestimmung in dem Wasser bis Juni 2006 ohne eine vorgeschaltete Mikrofiltration und nach einer Ansäuerung des Wassers durchgeführt worden ist, wird angenommen, dass diese Werte zu hoch sind. Die Werte enthalten vermutlich noch diejenigen Anteile an Eisen die in gebildeten Mikrokristallen von EHS enthalten sind und noch nicht sedimentieren konnten (Fe_p). Der bestimmte Fe(III)-Wert im Wasser ($Fe(III)_{Wasser}$) besteht demnach aus Fe^{3+} (gelöst) und Fe_p der als Schweb im Wasser enthaltenen EHS-Partikel.

$$[Fe(III)_{Wasser}] = [Fe^{3+}] + [Fe_p] \quad (6.13)$$

Deshalb wurde ab Ende Juni zusätzlich die Analyse des gesamten Fe-Gehaltes im Wasser nach einer Mikrofiltration durchgeführt um den als EHS gebundenen Teil (Fe_p) zu erfassen.

Die Darstellung der durchgesetzten Wassermenge und der ausgefallenen EHS-Mengen lassen Rückschlüsse über die Veränderung des Reaktorvolumens und der Verweilzeit des Wassers in der Anlage zu (Abbildung 16).

Die im Zeitraum Januar bis Juni ausgefallene EHS-Menge beträgt ca. 1.170 kg Fe bzw. 7.850 kg EHS trocken. Wenn dieses EHS mit ca. 50 % Wasser angesetzt wird, dann liegt der Volumenanteil des EHS bei Werten $> 10 m^3$.

Die gesamte in der Anlage vorhandene Wassermenge betrug aber bei Beginn des Versuchsbetriebes ca. 25 m³. Da zunächst ein Wasserzufluss von ca. 0,5 m³/h eingestellt wurde, betrug die korrespondierende Verweilzeit ca. 40 h. Sie verringerte sich durch die Durchsatzerhöhung und Volumenreduzierung bis auf Werte, die bei ca. 4 - 5 h liegen. Diese Werte können aus der Volumenverringerung abgeleitet werden.

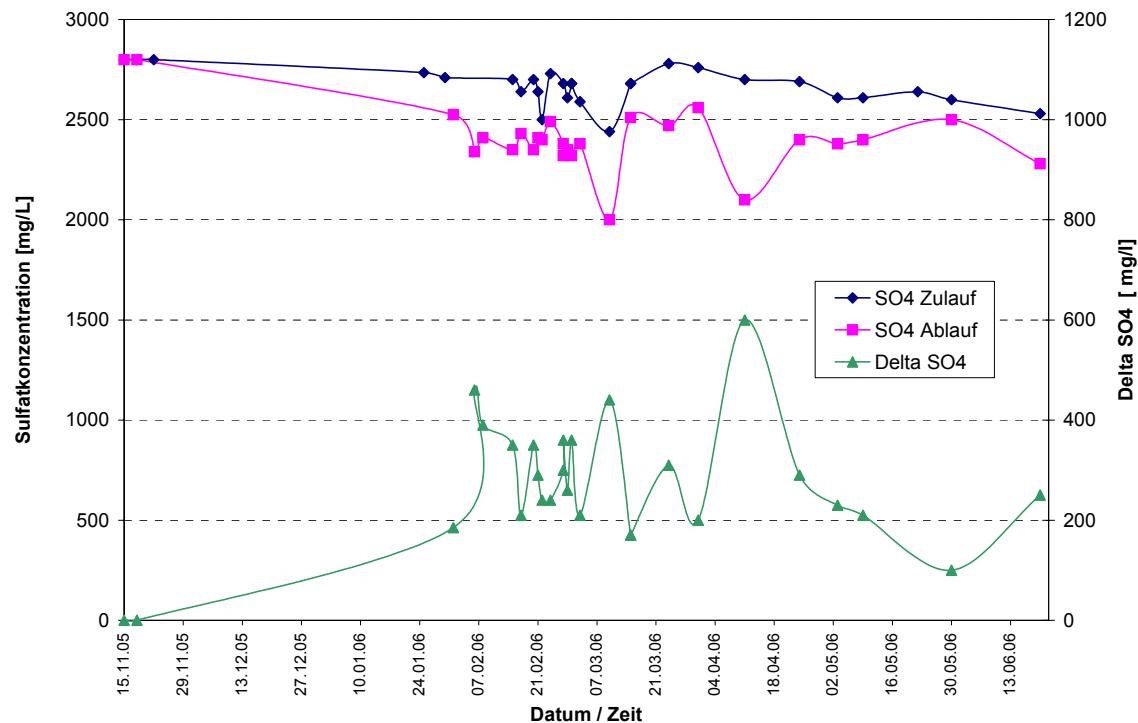


Abbildung 19: Vergleich der Sulfatkonzentrationen im Zu- und Ablauf des Oxidationsbeckens

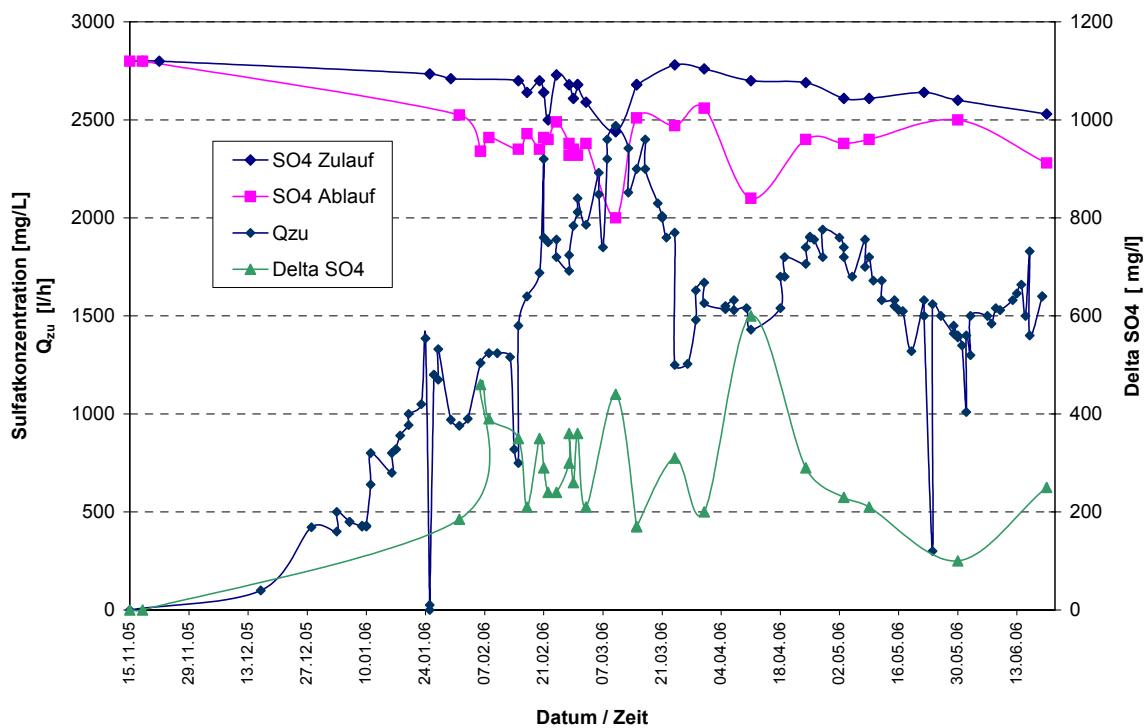


Abbildung 20: Zusammenhang zwischen Sulfatabtrennung und Wasserdurchsatz

Tabelle 9: Zusammenstellung von Prozessdaten

Parameter / Prozessgröße	Dimension	Betrag
<i>Durchgesetzte Wassermenge:</i>		
- maximal	m ³ /h	2,5
- Durchschnitt	m ³ /h	1,5
- gesamt 15.11.05 - 20.06.06	m ³	7812
<i>EHS Bildung:</i>		
- abgetrennte Eisenmenge	kg	1170
- abgetrennte EHS-Menge	kg	7850
<i>Pro Volumeneinheit aus dem Wasser als EHS abgetrennte Fe-Menge (Fe_{EHS}):</i>		
- minimale Menge	mg/L	100
- maximale Menge	mg/L	300
- Durchschnitt	mg/L	150
<i>Sulfatabtrennung:</i>		
- minimale Menge	mg/L	100
- maximale Menge	mg/L	500
- Durchschnitt	mg/L	300
<i>Fe-Gehalt im Wasser [Fe_{gelöst}]:</i>		
- mittlerer Fe ³⁺ -Gehalt	mg/L	200
- mittlerer Fe ²⁺ -Gehalt	mg/L	150
<i>Gesamte gebildete Menge Fe(III)_{ges}:</i>	mg/L	350

Aus der mittleren angenommenen Verweilzeit von 7 – 8 h und der oxidierten Eisenmenge von 350 g/m³ kann eine durchschnittliche Oxidationsleistung im gesamten Becken von 525 g/h bei einem Durchsatz von 1,5 m³/h abgeleitet werden. Die maximale Oxidationsleistung von 875 g Fe/h wurde bei einem Durchsatz von 2,5 m³/h erreicht. Die auf eine Volumeneinheit des Zuflusses und Zeiteinheit normierte Oxidationsleistung OL_n liegt bei 350 mg/(L·h).

Wenn die im Oxidationsbecken durch die Wände und auf den Aufwuchsträgern zur Verfügung stehende Oberfläche mit 134 m² geschätzt wird, dann können die Oxidationsgeschwindigkeiten auf die zur Verfügung stehende Oberfläche bezogen werden.

Diese spezifischen Geschwindigkeiten liegen in der ersten Näherung bei 3,9 g/(m²·h) (Tabelle 10). Dabei besteht die Oberfläche aus 43,8 m² Wand- und Bodenfläche, 27,6 m² beruhend auf den verwendeten Holzgestellen und ca. 62,8 m² durch die 400 eingezogenen Sessil-Bänder.

Tabelle 10: Zusammenstellung von Prozessgrößen

Prozessgröße	Dimension	Betrag
<i>Verweilzeit:</i>		
mitlere Verweilzeit Versuchsanfang	h	15
minimale Verweilzeit	h	4
Durchschnitt		7 - 8
<i>Oxidationsleistung im Becken (OL):</i>		
Durchschnitt (bei $Q_{zu}=1,5 \text{ m}^3/\text{h}$)	g/h	525
Maximum (bei $Q_{zu}=2,5 \text{ m}^3/\text{h}$)	g/h	875
normierte Oxidationsleistung ¹⁾ (Durchschnitt)	g/(\text{m}^3·h)	350
spezifische Oxidationsgeschwindigkeit (Durchschnitt), v_{Ox}	g/(\text{m}^3·h)	35
spezifische Oxidationsgeschwindigkeit (Durchschnitt), flächenbezogen	g/(\text{m}^2·h)	3,9

¹⁾ Die normierte Oxidationsleistung wird erhalten, wenn man die Oxidationsleistung (OL) auf das Volumen zugeflossenen Wassers bezieht ($OL_n = OL / V_{zu}$). Diese Größe darf nicht mit der spezifischen Oxidationsgeschwindigkeit (v_{Ox}) verwechselt werden, die die gleiche Einheit hat und angibt, wie viel Fe^{2+} je Zeiteinheit und Volumeneinheit Reaktorvolumen oxidiert wird.



Abbildung 21: Mit EHS bewachsener Aufwuchsträger des Oxidationsbeckens

Abbildung 21 zeigt einen bewachsenen Aufwuchsträger der alten Pilotanlage nach dem Entfernen aus dem Oxidationsreaktor. Aus der Größe und einem mittleren geschätzten Durch-

messer der eingebauten Schnüre ist auf die gesamte Oberfläche geschlossen worden um eine orientierende Größe über die zur Verfügung stehende Oberfläche zu haben.

Aus der geschätzten Oberfläche kann auch auf die abgelagerte Menge des gebildeten EHS geschlossen werden. Wenn diese Oberfläche von 134 m² mit einer 1 cm dicken Schicht belegt ist, dann sind das 1,34 m³ und bei 3,0 cm 4,03 m³. Diese Zahlen korrespondieren nicht mit der durchschnittlichen abgetrennten EHS-Menge, die ein weit größeres Volumen besitzen muss. Das bedeutet aber auch, dass ein Teil des gebildeten EHS entweder als schwebende Partikel aus der Anlage abgeführt wird oder sich am Boden der Pilotanlage abgesetzt hat.

6.2.2 Versuchsperiode Juli 2006 bis Oktober 2006

Die Abbildung 21 zeigt einen Aufwuchsträger nach Ausbau aus dem Oxidationsbecken im Mai 2006. Nach Reinigung wurden die Aufwuchsträger wieder eingebaut und anschließend ohne Entfernung des gebildeten Schwertmannit bis Mitte Oktober 2006 weiter betrieben. Die Anlagenzustände sowie die sich dabei eingestellten Eisenkonzentrationen sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

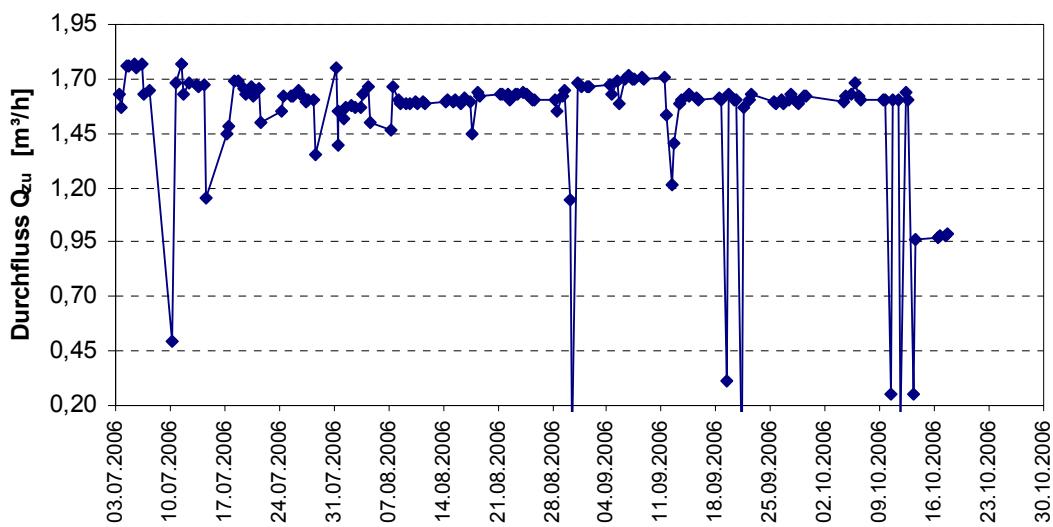


Abbildung 22: Durchsatz von Brunnenwasser (HK1) durch die Pilotanlage im Zeitraum Juli 2006 bis Oktober 2006

Der Durchsatz wurde während des gesamten Betriebszeitraumes im zweiten Halbjahr 2006 bis zur Außerbetriebnahme der alten Anlage annähernd konstant zwischen 1,5 und 1,7 m³/h

gehalten. Durch Stromausfall kam es an einzelnen Tagen zu einem geringeren Wasserdurchsatz.

Der pH-Wert und das Redoxpotenzial im Oxidationsbecken sind in der nächsten Abbildung dargestellt. Bis Mitte September ist an Hand dieser Werte ein stabiler Prozessverlauf zu erkennen. Während sich der pH-Wert im Bereich zwischen 2,9 und 3,1 bewegt, liegt das Redoxpotenzial auch relativ stabil bei Werten um +450 mV. Dies sind aus den bisherigen Betriebserfahrungen Werte, die auf eine stabile mikrobiologische Oxidation schließen lassen.

Ab Mitte September steigt bei konstant gehaltenem Durchsatz der pH-Wert langsam an und das Redoxpotenzial fällt ab. Dies lässt vermuten, dass die Fe^{2+} -Konzentrationen im Reaktor ansteigen und die Oxidationsleistung langsam abnimmt. Diese Vermutung wird durch die analysierten Fe^{2+} -Konzentrationen bestätigt. In Abbildung 24 ist zu erkennen, dass die Fe^{2+} -Konzentrationen zunehmen. Dementsprechend wird ab diesem Zeitpunkt die gebildete Menge $\text{Fe(III)}_{\text{ges}}$ geringer (Abbildung 28).

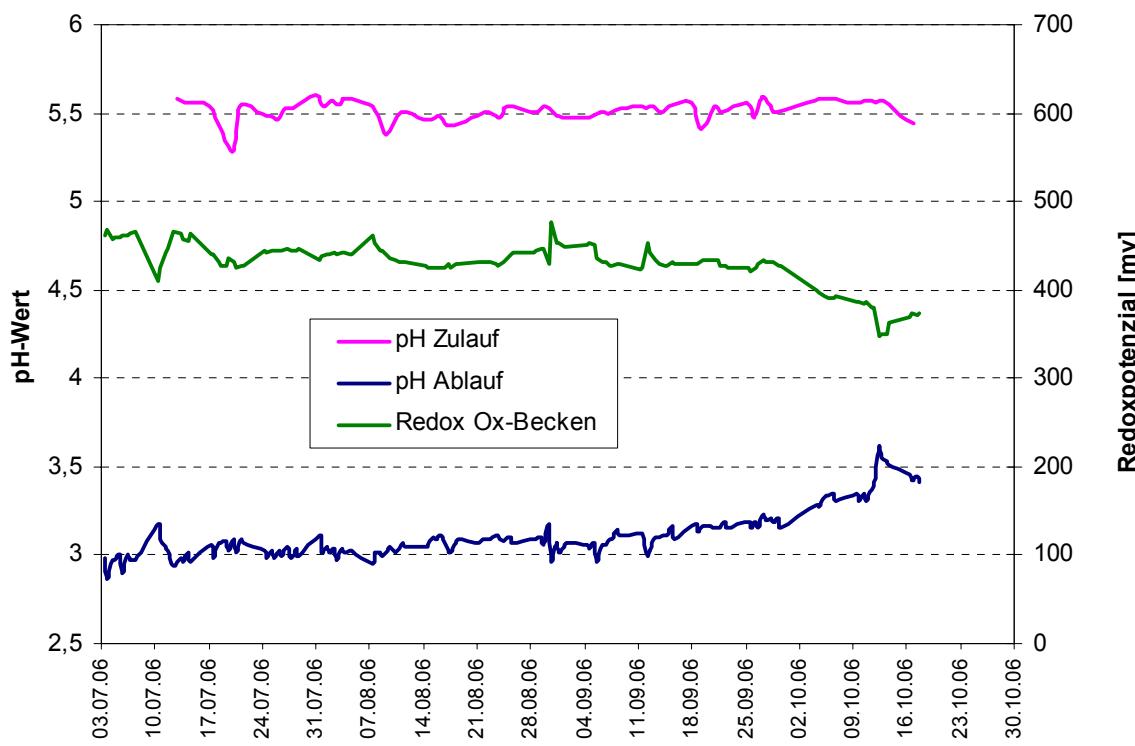


Abbildung 23: pH-Werte im Zu- und Ablauf der alten Pilotanlage sowie Redoxpotenzial im Oxidationsbecken

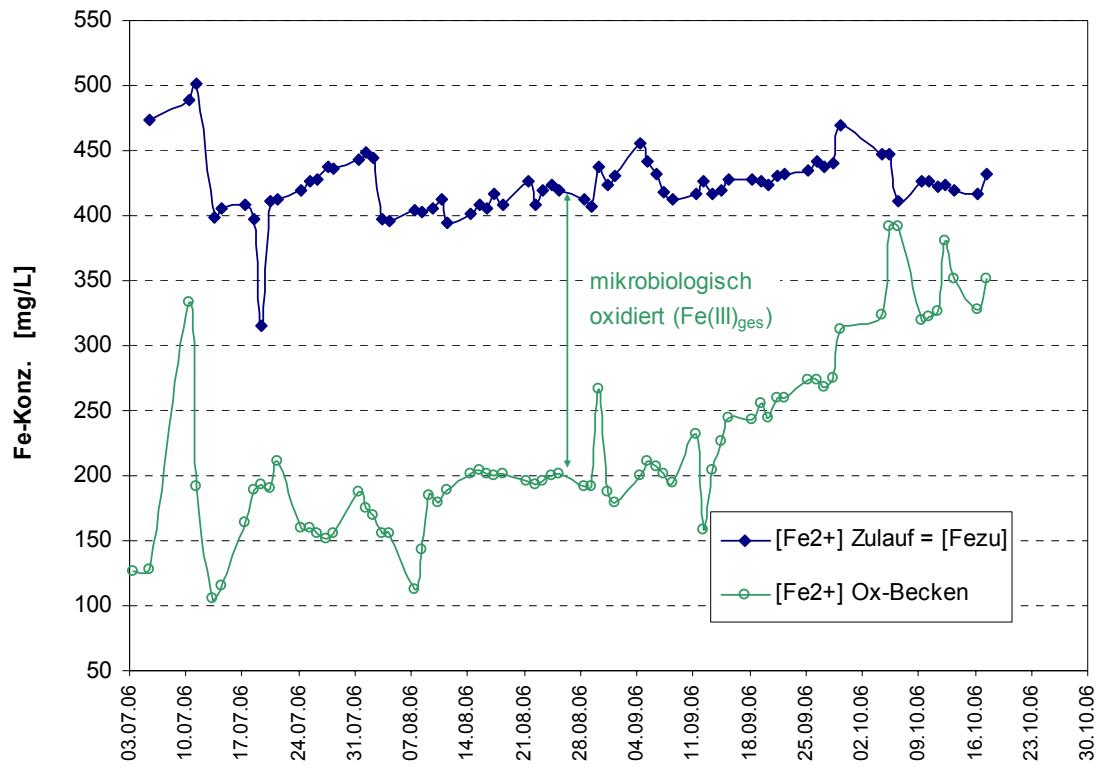


Abbildung 24: Fe^{2+} -Konzentrationen im Zulauf und im Oxidationsbecken

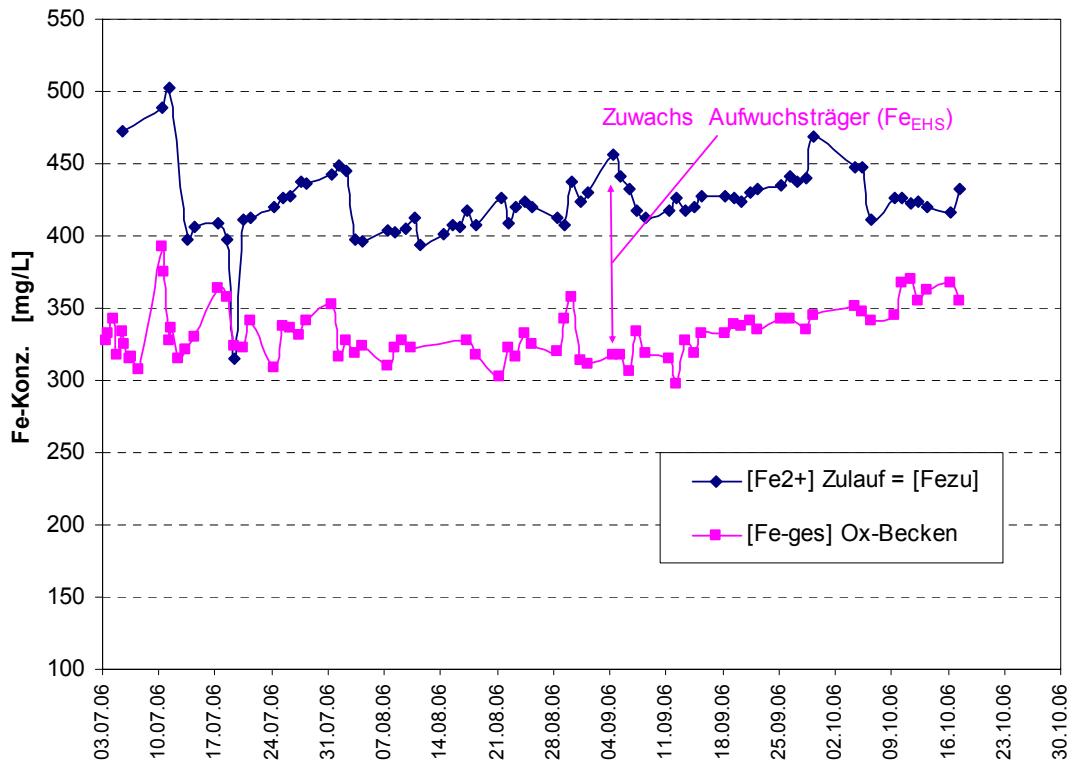


Abbildung 25: Eisenkonzentration im Zulauf $[\text{Fe}_{\text{zu}}]$ und im Gesamteisenkonzentration $[\text{Fe}_{\text{ges}}]$ Oxidationsbecken

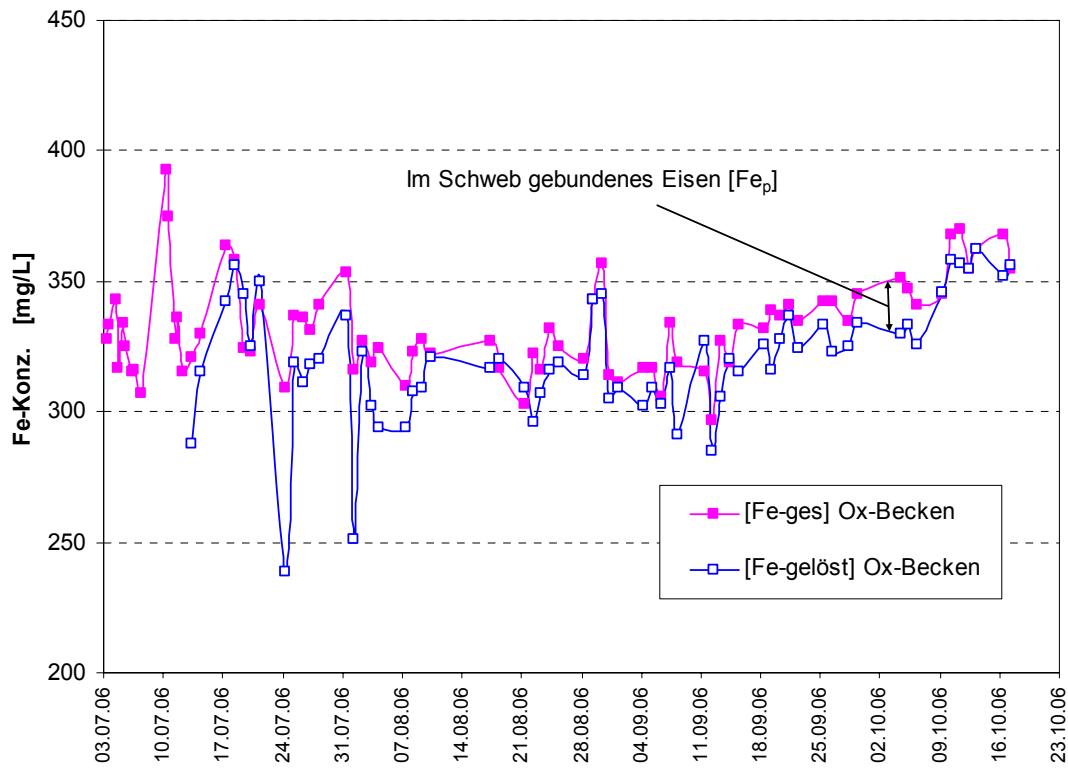


Abbildung 26: Gelöstes Eisen und Gesamteisenkonzentration im Oxidationsbecken

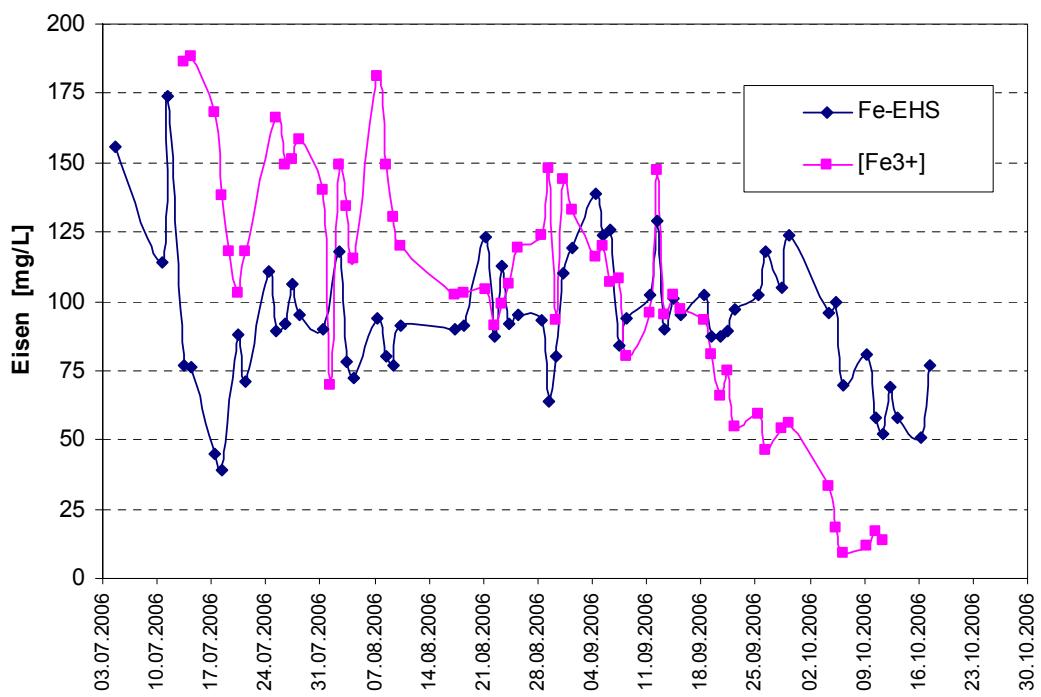


Abbildung 27: Als EHS ausgefallene Eisenmenge und Fe³⁺-Konzentration im Oxidationsbecken



Abbildung 28: Gesamte gebildete Eisen(III)-Menge (Fe(III)ges) in der alten Pilotanlage

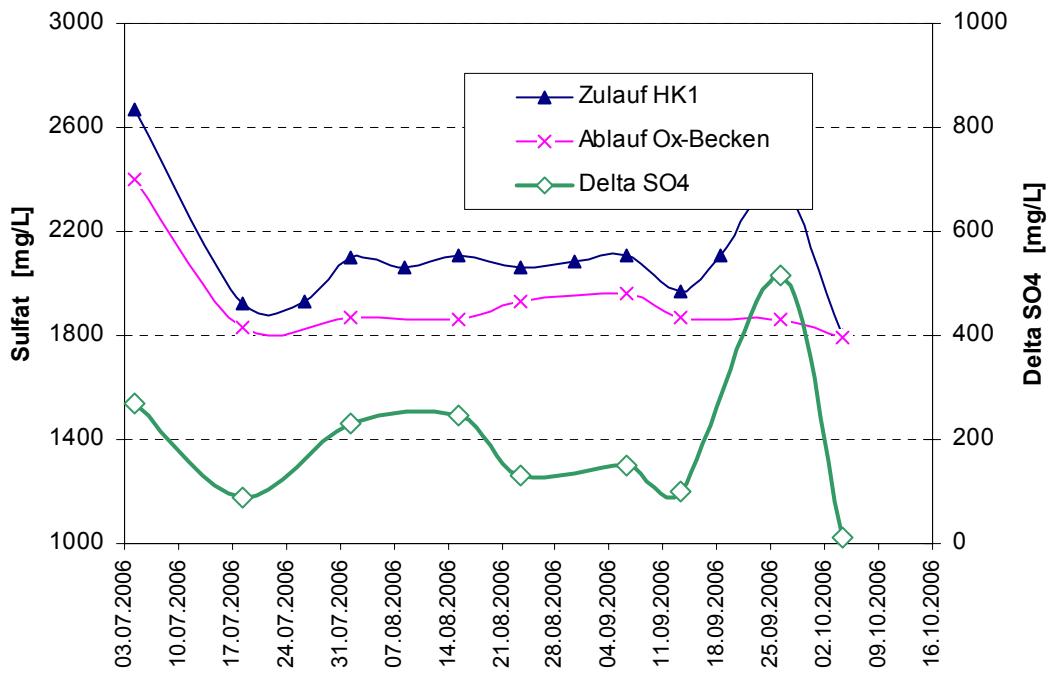


Abbildung 29: Sulfatgehalte im Zulauf und im Oxidationsbecken der alten Pilotanlage und abgetrennte Sulfatmenge (Delta SO4)



Abbildung 30: Aufnahmen aus dem Oxidationsbecken nach Stilllegung der Versuchsanordnung Anfang November 2006
Der gesamte Oxidationsraum ist sehr stark zugewachsen.

Die gebildete Menge EHS (Fe_{EHS}) bleibt trotz sinkender $Fe(III)_{ges}$ -Werte auf einem Niveau zwischen 80 und 125 mg/L. Erst am Ende der Betriebsphase ab Oktober 2006 sinken auch die Werte für Fe_{EHS} . Diese Verzögerung beim Absinken der Fe_{EHS} -Werte wird offensichtlich durch die sinkende Löslichkeit des EHS bei steigendem pH-Wert verursacht. Bei steigendem pH-Wert verbessert sich die Ausfällung des EHS, wodurch die Werte an gelöstem Fe^{3+} im Wasser zurückgehen. Erst wenn dieser Vorrat an gelöstem dreiwertigem Eisen im Wasser aufgebraucht ist, verringert sich auch die Bildung von EHS.

Die sinkende Oxidationsleitung ab Mitte September ist zweifelsfrei wieder auf die Reduzierung des Beckenvolumens durch das gebildete EHS zurückzuführen. Abbildung 30 zeigt einige Fotos aus dem Oxidationsbecken nach Stilllegung der alten Pilotanlage Anfang November 2006. Es ist zu erkennen, dass das Becken in noch stärkerem Maße als im Mai 2006 mit EHS zugewachsen ist. Schätzungsweise stand diesmal nur noch 1/3 des ursprünglichen Reaktorvo-

lumens zur Verfügung. Dadurch ist die Verweilzeit des Wassers im Oxidationsbecken von 13,75 h (Anfang Juli 2006) auf knapp 4,7 h (Mitte Oktober 2006) zurückgegangen.

Aus der Verweilzeit und der gesamten oxidierten Eisenmenge $Fe(III)_{ges}$ ergeben sich folgende spezifische Oxidationsgeschwindigkeiten:

$$\text{Juli 2006: } v_{Ox} = \frac{Fe(III)_{ges}}{\tau} = \frac{350}{13,75} \frac{g}{m^3 \cdot h} = 25,5 \frac{g}{m^3 \cdot h}$$

$$\text{Oktober 2006: } v_{Ox} = \frac{Fe(III)_{ges}}{\tau} = \frac{125}{4,7} \frac{g}{m^3 \cdot h} = 26,6 \frac{g}{m^3 \cdot h}$$

Es zeigt sich, dass sich die spezifische Oxidationsgeschwindigkeit (Gramm oxidiertes Eisen je m^3 (freies) Beckenvolumen und Stunde) kaum verändert hat. Dies kann so interpretiert werden, dass die biologische Aktivität in dem gesamten Betriebszeitraum von Juli bis Oktober 2006 annähernd konstant geblieben ist.

Durch die Verringerung des freien Beckenvolumens ist allerdings die Oxidationsleistung abgesunken:

$$\text{Juli 2006: } OL = Fe(III)_{ges} \cdot Q_{zu} = 350 \text{ g/m}^3 \cdot 1,6 \text{ m}^3/\text{h} = 560 \text{ g/h}$$

$$\text{Oktober 2006: } OL = Fe(III)_{ges} \cdot Q_{zu} = 125 \text{ g/m}^3 \cdot 1,6 \text{ m}^3/\text{h} = 200 \text{ g/h}$$

6.2.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen aus dem Betrieb mit der Versuchsanordnung „Oxidationsbecken“

- Die alte Pilotanlage war als einfaches Oxidationsbecken mit Umwälzpumpe, Belüftung und Aufwuchsträgern konzipiert. Eine Entnahme des gebildeten EHS war nur diskontinuierlich nach Entleerung und Entfernung der Aufwuchsträger möglich.
- Auf Grund dieser Bauweise kommt es durch die Bildung des EHS im Oxidationsbecken im Laufe der Betriebszeit zu einer Verringerung des freien Beckenvolumens.
- Nach Animpfen konnte der mikrobiologische Eisenoxidationsprozess auch bei tiefen Wassertemperaturen (im Bereich von 4 bis 8°C) gestartet werden.

- Während des gesamten fast einjährigen Versuchsbetriebs mit der Anlage konnte der mikrobiologische Eisenoxidationsprozess stabil aufrechterhalten werden.
- Die erreichten spezifischen Fe(II)-Oxidationsgeschwindigkeiten lagen im Bereich zwischen 25 und 35 g/(m³·h). Bezogen auf das freie Beckenvolumen bleiben diese Oxidationsgeschwindigkeiten annähernd konstant.
- Durch die Verringerung des Beckenvolumens sinkt die Oxidationsleistung der Anlage. Es wurden Oxidationsleistungen zwischen 200 g/h (bei stark zugewachsenem Becken) und 875 g/h (bei freiem Becken) erreicht. Im Mittel betrug die Oxidationsleistung etwa 500 g/h.
- Für eine kontinuierliche Prozessgestaltung und die Aufrechterhaltung einer hohen Oxidationsleistung ist eine regelmäßige Entfernung des gebildeten EHS aus dem Oxidationsbecken erforderlich. Dies ist mit der neu gebauten Pilotanlage möglich.
- Durch den Prozess der Schwertmannitausfällung wurde eine mittlere Sulfatabtrennung von etwa 200 mg/L erreicht. Das entspricht einer Verminderung des Sulfatgehaltes im behandelten Wasser von etwa 10 %.

6.3 Ergebnisse mit der Pilotanlage

6.3.1 Zulaufwasserqualität

Das Zulaufwasser für die Pilotanlage wurde wie bereits unter 5.2.1 erwähnt im Bypass aus dem Zulaufgerinne der GWRA Tzschenln entnommen. Gegenüber der Wasserqualität des Hochkippenbrunnens 1 (HK1), der für die Versuchsanordnung Oxidationsbecken genutzt wurde, ergaben sich folgende Veränderungen:

- Die durchschnittlichen Eisen- und Sulfatgehalte des Zulaufwassers der GWRA Tzschenln liegen deutlich unter denen des HK 1.
- Die Zulaufkonzentration des zweiwertigen Eisens $[Fe^{2+}]$ in der neuen Pilotanlage betrug durchschnittlich 348 mg/L. Die durchschnittliche Sulfatkonzentration lag bei 1655 mg/L.
- Die Schwankungsbreite der Werte ist in Tabelle 11 dargestellt. Diese ist deutlich höher als am Hochkippenbrunnen HK1. Die Schwankungen resultieren hauptsächlich aus unterschiedlichen Anteilen von Wässern aus den verschiedenen Herkunftsbereichen des Tagebaus. Bei Starkniederschlägen waren teilweise erhebliche Anteile Oberflächenwasser aus dem Tagebau im Zulauf enthalten, welches Kohlepartikel und Huminstoffe mit sich führte und ein starkes Absinken der Eisen- und Sulfatkonzentration bewirkte.
- Teilweise wurde die Zulaufwasserqualität auch durch so genanntes „alkalisches Eisenhydroxidwasser“ beeinflusst, weil im Tagebau Eisenhydroxidschlämme eingespült werden.
- Die Zuführungsleitungen zur GWRA Tzschenln werden in regelmäßigen Intervallen von ca. 4 Wochen gereinigt („gemolcht“). Dabei werden die in der Rohrleitung gebildeten Verkrustungen von Schwertmannit entfernt. In derartigen Situationen ist das Wasser sehr trübstoffreich und weist Fe-Gesamtgehalte auf, die bis zum 2fachen der Fe^{2+} -Konzentration betragen können.

In Tabelle 12 ist eine für den Zulauf typische Wasserqualität dargestellt.

Tabelle 11: Schwankungsbreite der Eisen(II)- und der Sulfatkonzentration im Zulauf der Pilotanlage

	[Fe ²⁺] [mg/L]	[SO ₄ ²⁻] [mg/L]
Mittelwert	349	1655
minimal	290	703
maximal	424	2673
10%-Quantil	328	1234
90%-Quantil	372	2075

Tabelle 12: Exemplarische Analyse der Zulaufwasserqualität (Probe vom 04.07.2007 aus dem Zulauf der Pilotanlage)

Untersuchungsparameter	Analysenwert	Dimension	Analysenmethode
pH-Wert	5,30		DIN 38404-C4
elektr. Leitfähigkeit (25°C)	2930	µS/cm	DIN 38404-C5
Redox-Spannung	378	mV	DIN 38404-C5
Sauerstoff, gelöst	5,6	mg/L	DIN EN 25814
Trübung	>200	NTU	DIN EN ISO 7027
Abfiltrierbare Stoffe	15	mg/L	DIN 38409-H2-2
Chlorid	34	mg/L	DIN EN ISO 10304-2
Sulfat	1970	mg/L	DIN EN ISO 10304-2
Eisen, gesamt	382	mg/L	DIN EN ISO 11885
Eisen, gelöst	324	mg/L	DIN EN ISO 11885
Eisen-II, gelöst	324	mg/L	DIN 38406-E1
Säurekapazität KS 4,3	0,48	mmol/L	DIN 38409-H7
Basekapazität KB 8,2	14,0	mmol/L	DIN 38409-H7
Härte	13,8	mmol/L	DIN 38409-H6
CSB	59	mg/L	DIN 38409-H41

6.3.2 Einfahrbetrieb und erste Versuchphase von Oktober 2006 bis Dezember 2006

Die neue Pilotanlage wurde am 07.10.2006 in Betrieb genommen. Zur Funktions- und Dichtheitsprüfung war die Anlage zuvor mit eisenfreiem Brauchwasser gefüllt worden. Am 07.10.2006 begann die Beschickung mit Grubenwasser mit einer Menge von 1 m³/h. Noch vor dem vollständigen Austausch des Brauchwassers durch das Grubenwasser setzte die Eisenoxidation ein, was an dem Absinken des pH-Wertes erkennbar ist (Abbildung 31). In einem Anfahrzeitraum von etwa 8 Tagen stellt sich dann ein stabiler pH-Wert im Bereich zwi-

schen 3,1 und 3,3 ein. Bemerkenswert ist, dass die biologische Eisenoxidation ohne Impfmaterial und ohne Nährstoffdosierung angesprungen ist. Offenbar sind so viele eisenoxidierende Bakterien in dem Grubenwasser, dass der Prozess selbsttätig anspringt.

Nach der Anfahrphase wurde der Wasserdurchsatz zunächst auf 1,2 m³/h und später dann (ab 12.12.2006) auf 1,9 m³/h angehoben. Die erzielten Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

Von Mitte Oktober bis Mitte Dezember nahm die Menge des mikrobiologisch oxidierten Eisens ($\text{Fe(III)}_{\text{ges}}$) und die Menge des als EHS ausgefällten Eisens (Fe_{EHS}) kontinuierlich zu (Abbildung 34 und Abbildung 35). Mitte Dezember betrug die oxidierte Eisenmenge 300 g/m³ bei einer Verweilzeit von 6,75 h. Daraus ergibt sich eine spezifische Oxidationsgeschwindigkeit von 44,4 g/(m³·h). Dieser Wert liegt höher als mit der alten Pilotanlage, wobei in der neuen Anlage noch keinerlei Maßnahmen zur Prozessoptimierung wie Schlammrückführung oder Nährstoffdosierung durchgeführt wurden.

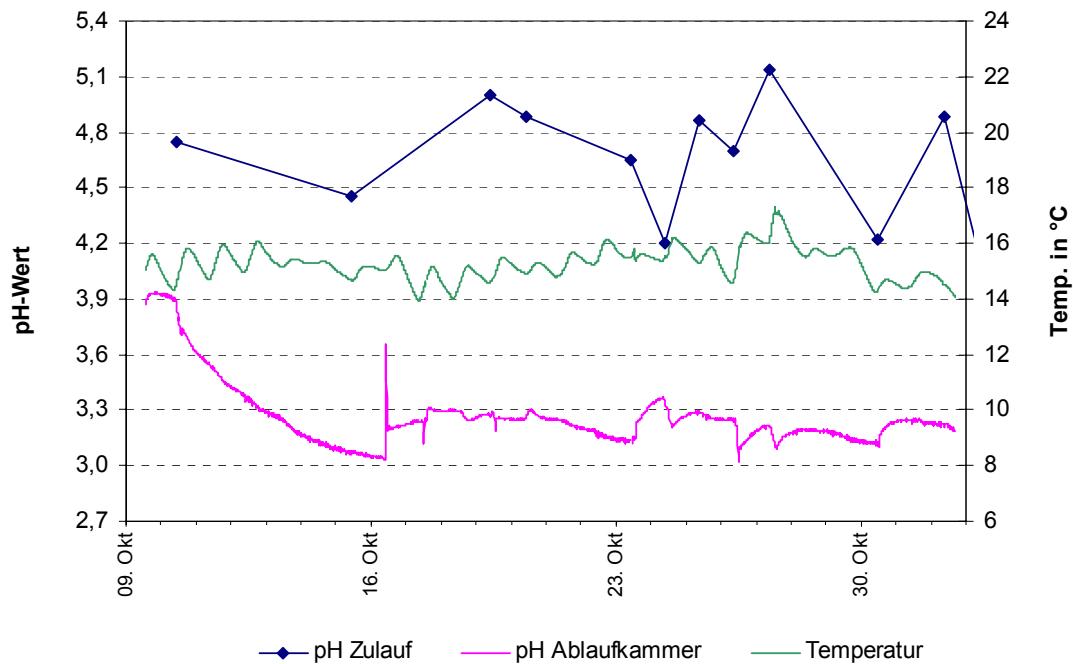


Abbildung 31: pH-Wert im Zu- und Ablauf während der Startphase der neuen Pilotanlage

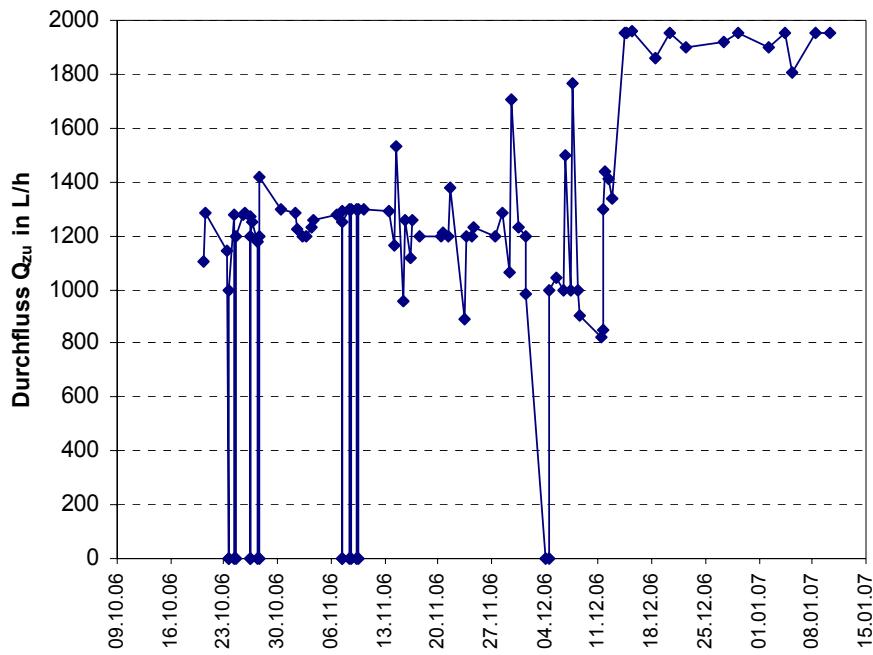


Abbildung 32: Wasserdurchsatz neue Pilotanlage

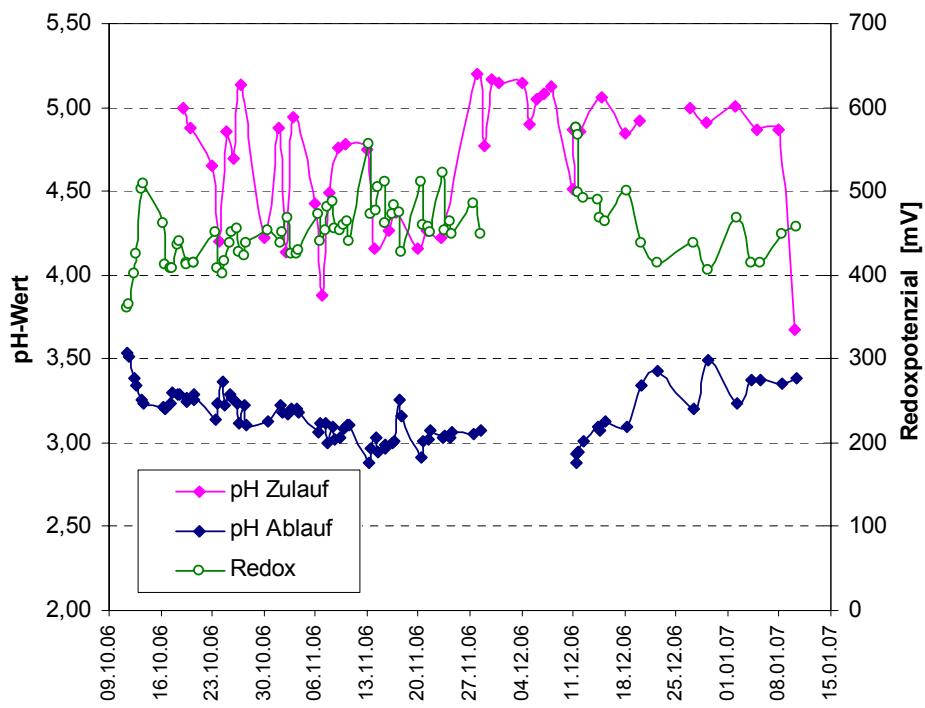


Abbildung 33: pH-Wert im Zu- und Ablauf der neuen Pilotanlage sowie Redoxpotenzial im Oxidationsbecken

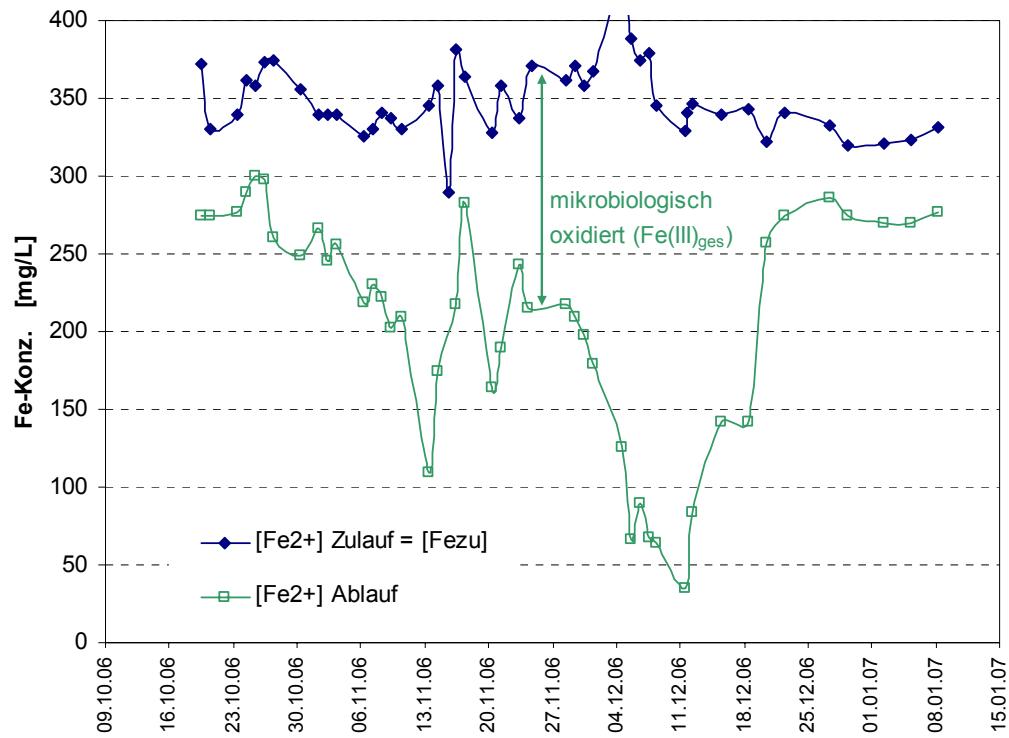


Abbildung 34: Eisen(II)-Konzentrationen im Zu- und Ablauf

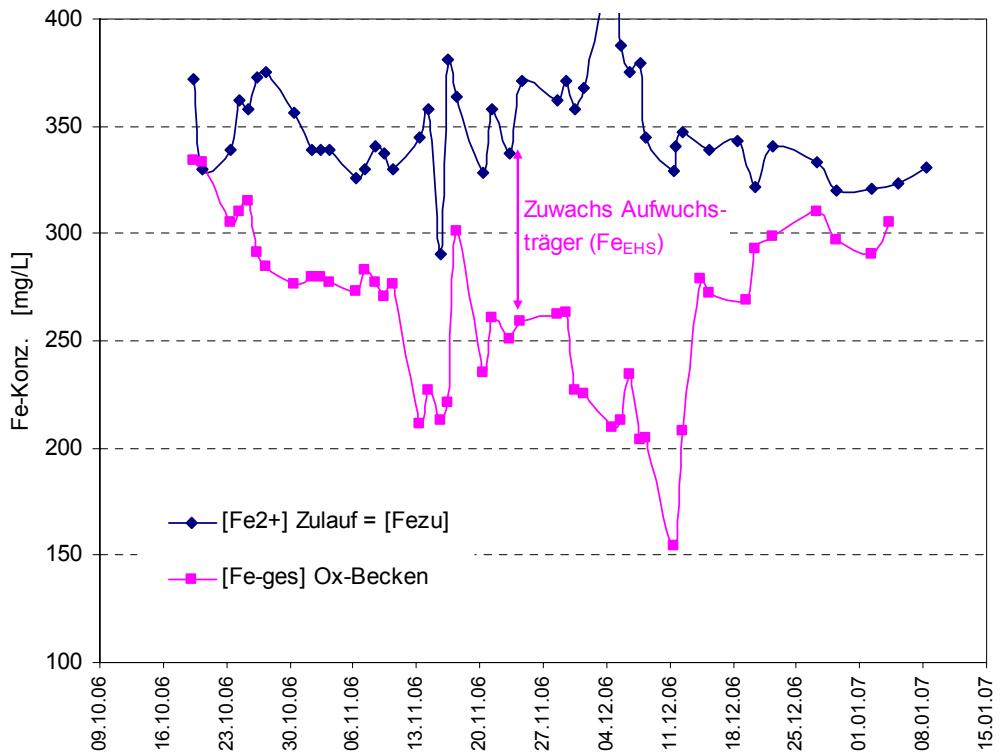


Abbildung 35: Eisen-Gesamtkonzentration im Zulauf und im Oxidationsbecken

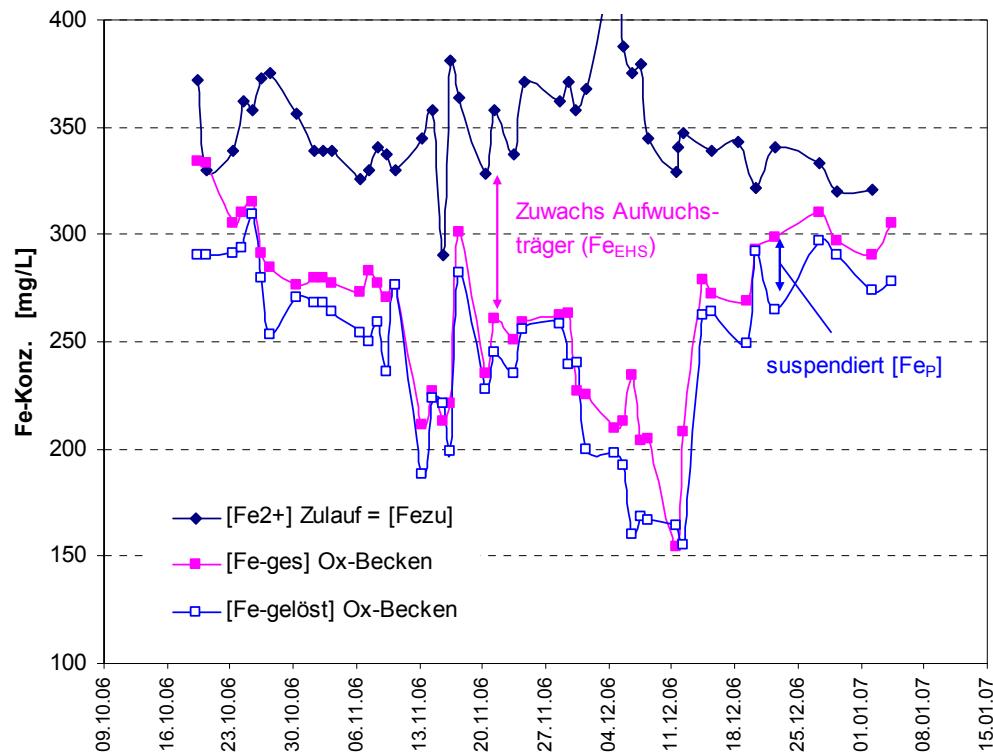


Abbildung 36: Eisen-Gesamtkonzentration im Zulauf und im Oxidationsbecken sowie gelöstes Eisen im Oxidationsbecken

6.3.3 Versuchsbetrieb von Januar 2007 bis Juli 2007

In Abbildung 37 ist der Wasserdurchsatz der Anlage als gleitender Mittelwert von jeweils 6 Tagen dargestellt. In den Monaten November bis Anfang Dezember 2006 wurde ein Durchsatz von 1.200 L/h erreicht bei abnehmenden Fe(II)-Konzentrationen im Oxidationsbecken (Abbildung 39). Dabei erreichte die spezifische Oxidationsgeschwindigkeit v_{Ox} Werte bis 35 g/(m³·h). Auf Grund der günstigen Ergebnisse wurde am 12.12.2006 der Durchsatz von 1,2 m³/h auf 1,9 m³/h erhöht. Dabei zeigte sich, dass innerhalb eines Zeitraumes von zwei Wochen die oxidierte Eisenmenge stark zurückging und infolge dessen ein Anstieg des pH-Wertes von 2,9 auf ca. 3,4 bis 3,5 erfolgte. Bis Anfang Januar 2007 war dann die spezifische Oxidationsgeschwindigkeit bis auf 10 g/(m³·h) gesunken. Gleichzeitig war in diesem Zeitraum der Zuwachs am Aufwuchsträger ($\text{Fe}_{\text{EHS}} = [\text{Fe}_{\text{zu}}] - [\text{Fe}_{\text{ges}}]$) ebenfalls stark zurückgegangen (Abbildung 40).

Nach Reduzierung des Durchsatzes ist die Oxidationsleistung wieder gestiegen. Der Rückgang der Oxidationsleistung ist offenbar auf den nicht idealen pH-Wert (3,4 bis 3,5) und

auf den Rückgang der mikrobiologischen Aktivität (Abbildung 42) unter diesen Bedingungen zurückzuführen. Bei dem hohen Durchsatz wird offensichtlich ein Teil der partikelgebundenen Biomasse, die nicht an den Aufwuchsträgern fixiert ist, aus dem Oxidationsbecken ausgetragen. Bei Verweilzeiten im Oxidationsbecken, die kleiner sind als die Verdopplungszeit der Mikroorganismen, kommt es zu einer „Verdünnung“ der Biomassekonzentration im Reaktor. Dies ist die vermutliche Hauptursache für den Rückgang der Oxidationsleistung bei der Durchsatzerhöhung im Zeitraum Dez. 2006 bis Jan. 2007 gewesen. Untersuchungen zum Anteil der an Aufwuchsträgern fixierten und der frei suspendierten Biomasse an der Oxidationsleitung der Anlage bestätigten diese Vermutung (siehe Kapitel 6.3.4.3). Die nach der MPN-Methode ermittelten Keimzahlen im Oxidationsbecken (Abbildung 42) bestätigen, dass in diesem Zeitraum die Konzentration der frei beweglichen Mikroorganismen im Oxidationsbecken viel geringer war, was sich ebenfalls als Verdünnungseffekt deuten lässt.

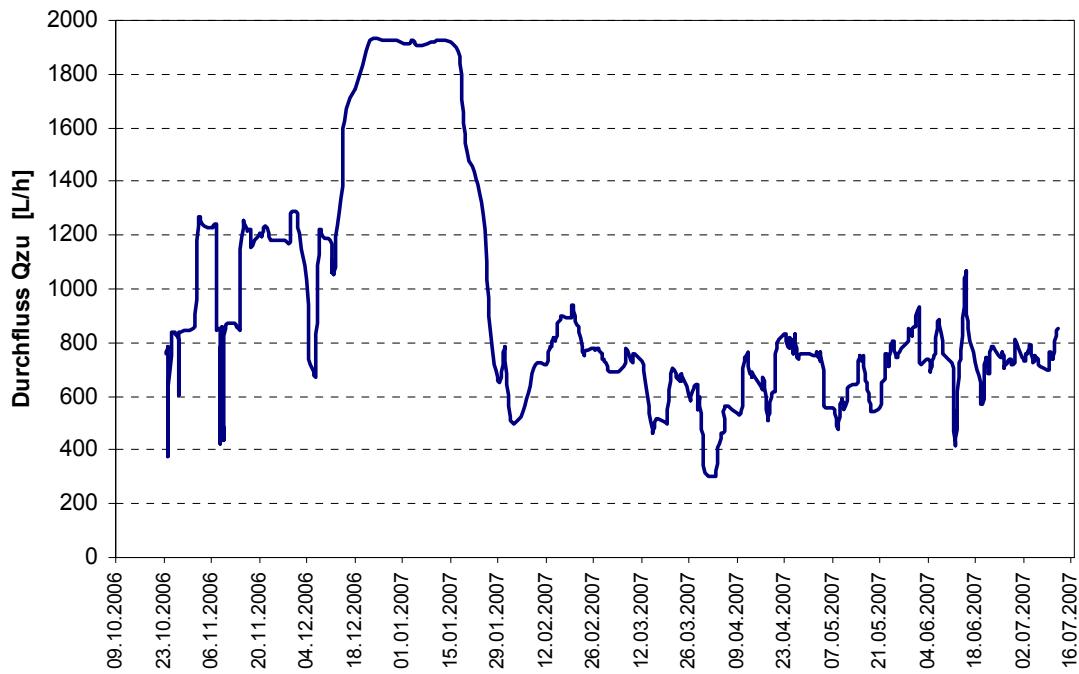


Abbildung 37: Durchsatz der Pilotanlage

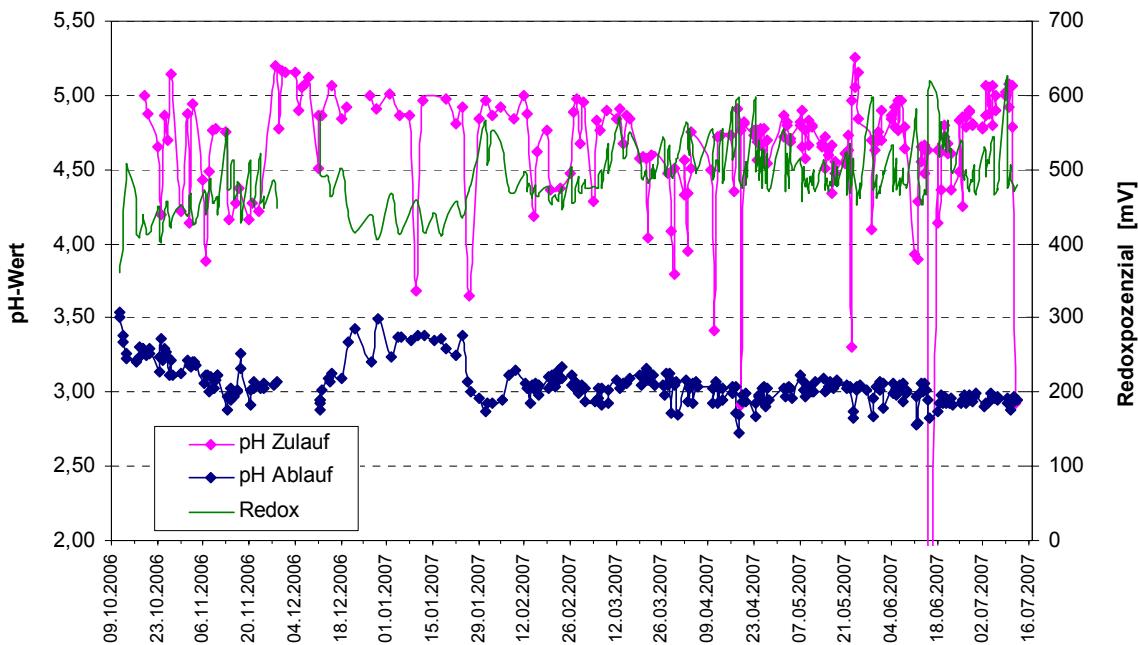


Abbildung 38: pH-Wert im Zu- und Ablauf der Pilotanlage

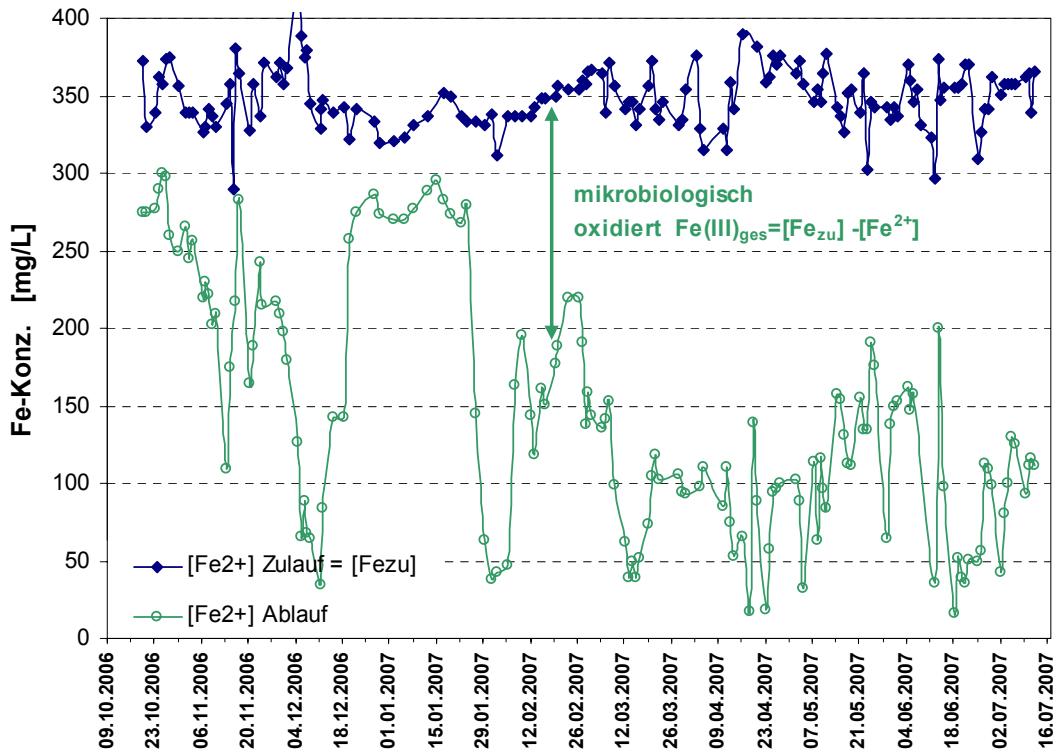


Abbildung 39: Vergleich der Fe(II)-Konzentration im Zu- und Ablauf der Anlage

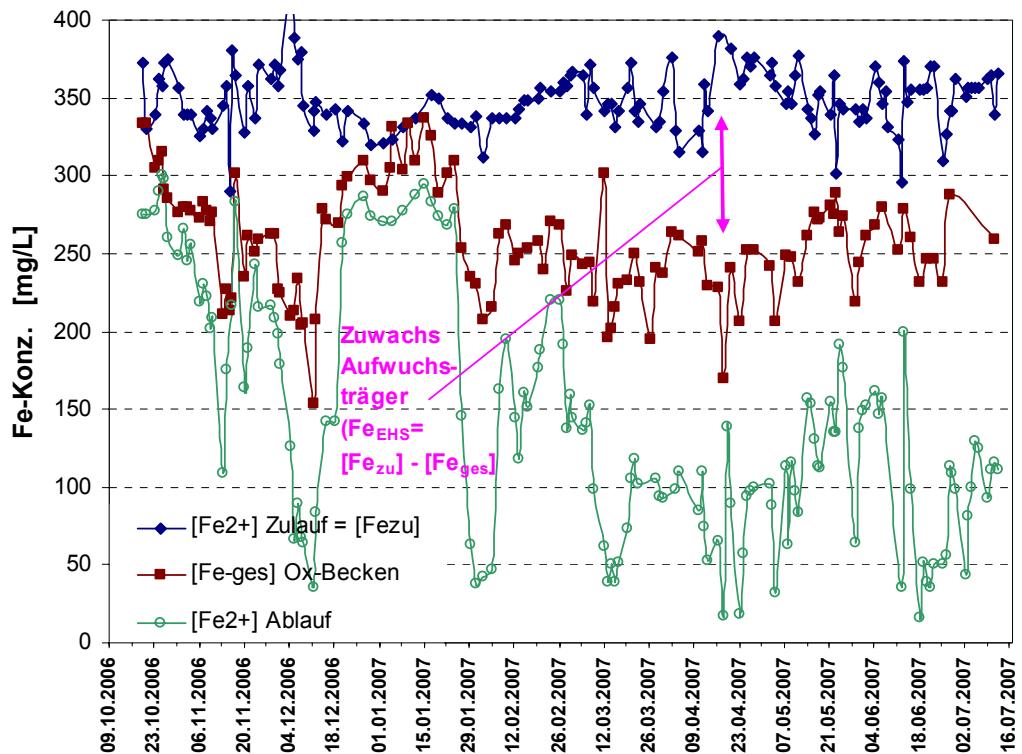


Abbildung 40: Fe-ges im Zulauf und im Oxidationsbecken

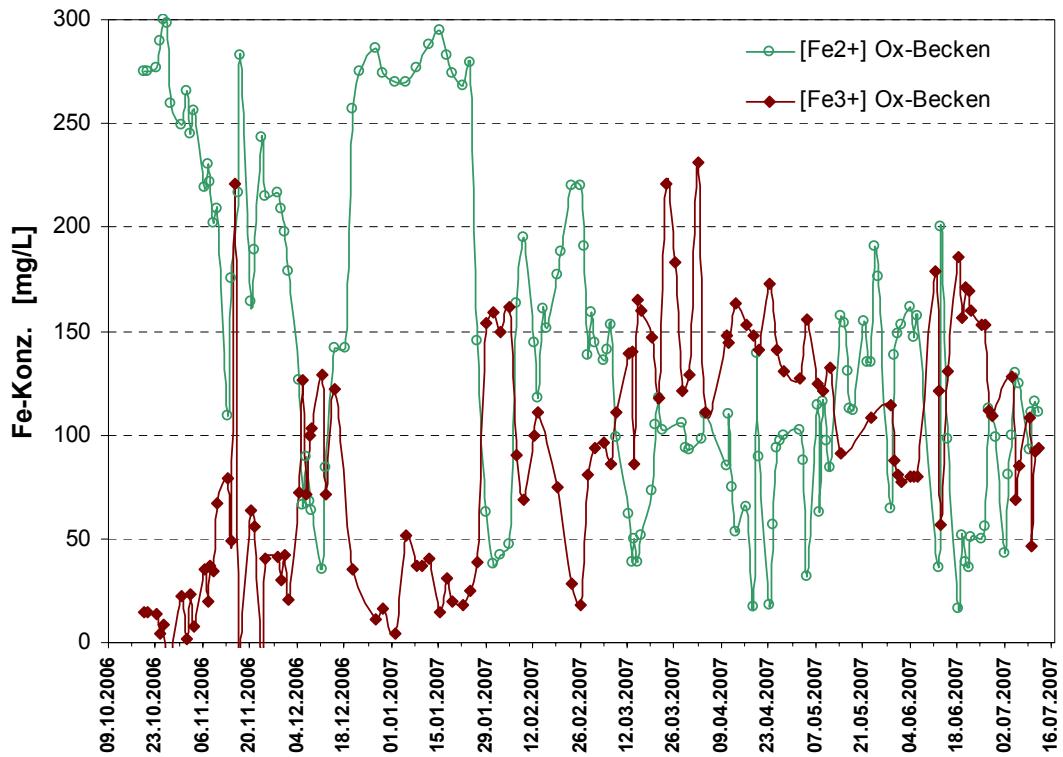


Abbildung 41: Konzentrationen von Fe^{2+} und Fe^{3+} im Oxidationsbecken

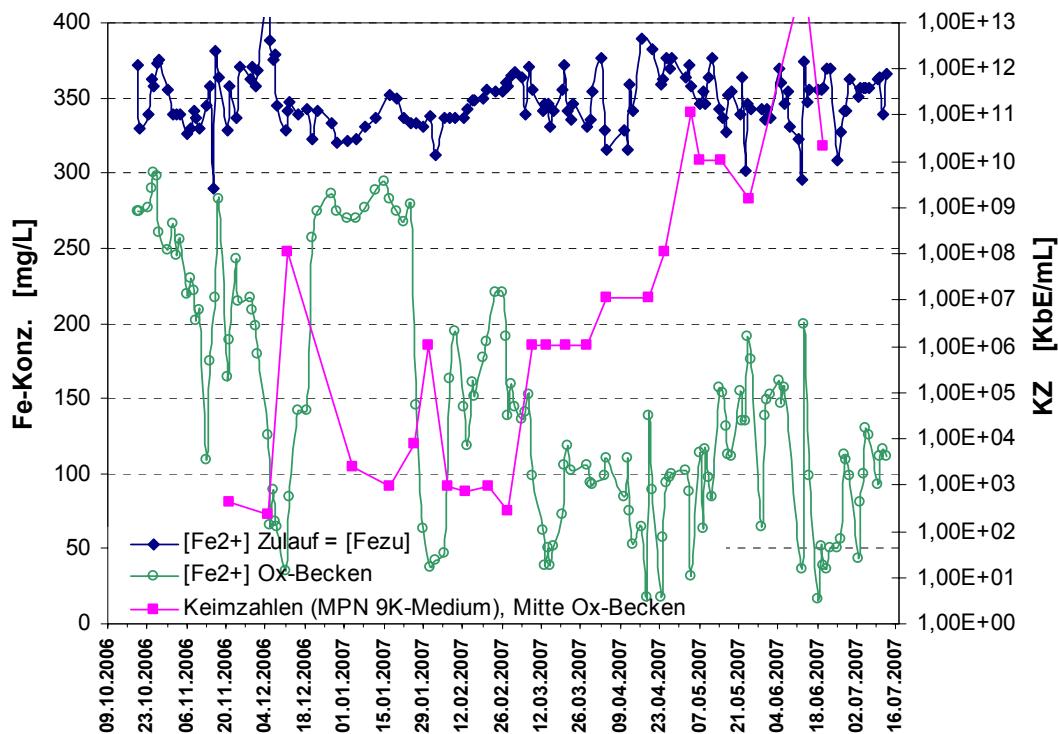


Abbildung 42: Eisenkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Anlage im Vergleich zu den Keimzahlen (MPN-Methode)

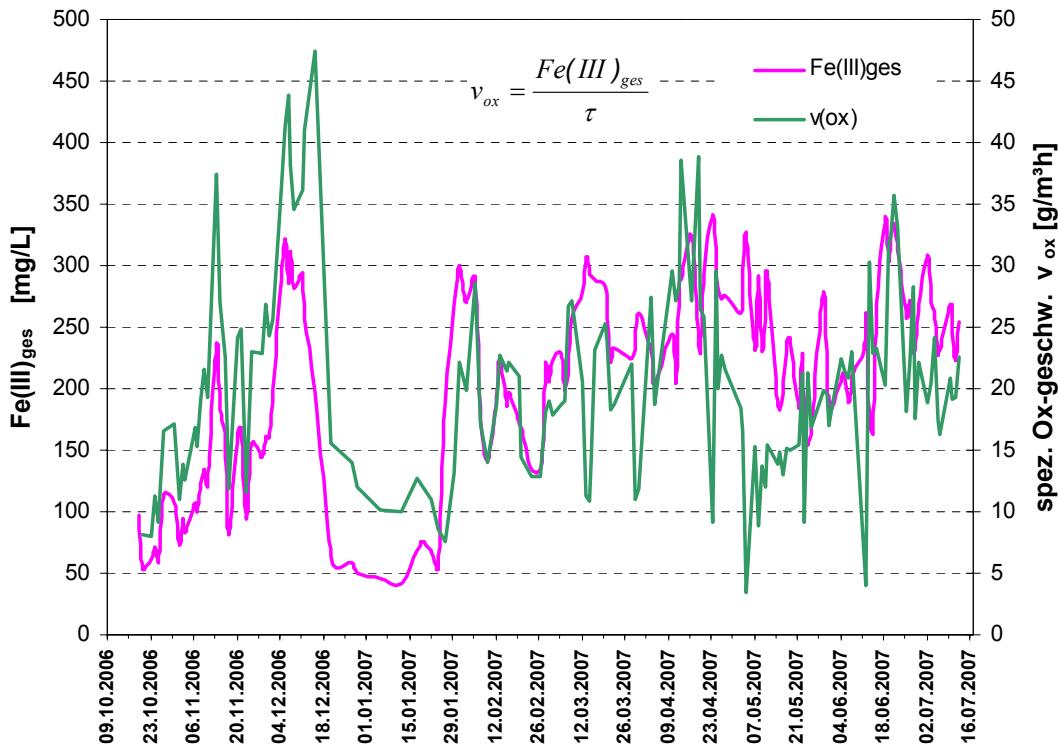


Abbildung 43: Menge des oxidierten Eisens ($\text{Fe(III)}_{\text{ges}}$) und spezifische Oxidationsgeschwindigkeit

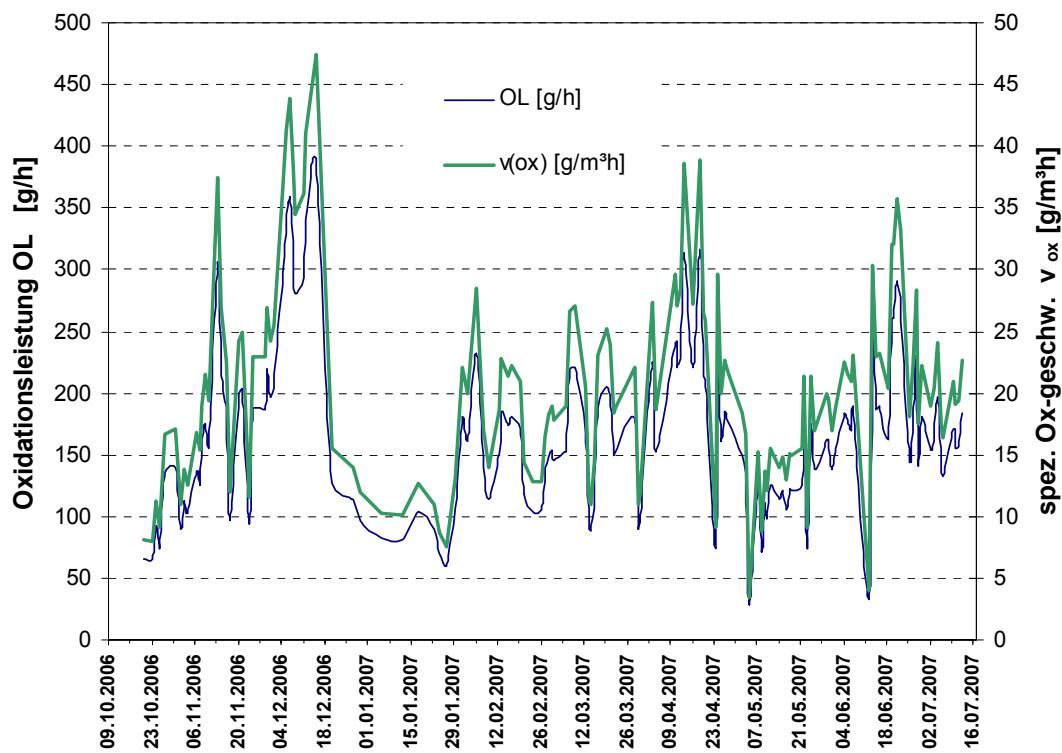


Abbildung 44: Oxidationsleistung und spezifische Oxidationsgeschwindigkeit

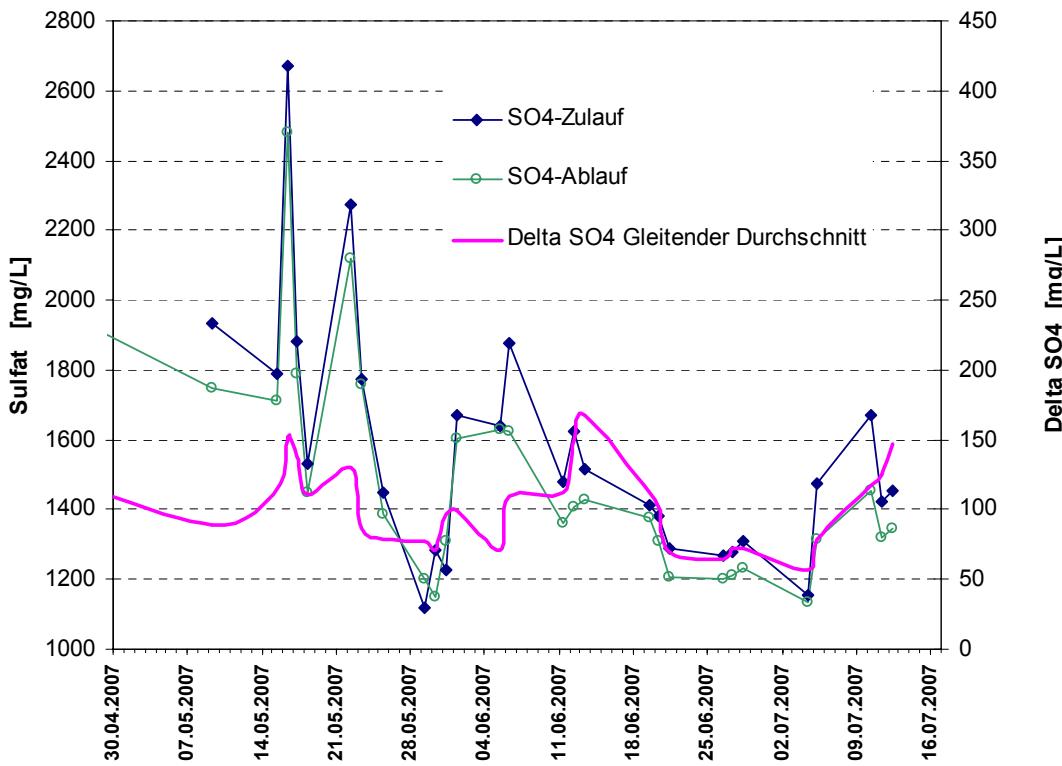


Abbildung 45: Differenz der Sulfatgehalte zwischen Zu- und Ablauf der Pilotanlage

Die Sulfatgehalte im Rohwasser sind seit April durch einen erhöhten Anteil von Oberflächenwasser infolge von Starkniederschlägen gesunken (Abbildung 45). Die niedrigsten Sulfatgehalte im Rohwasser lagen in diesem Zeitraum bei ungefähr 1200 mg/L. Trotzdem wurde durch die Ausfällung des Eisenhydroxisulfates eine Sulfatentfernung zwischen 50 und 150 mg/L aus dem Wasser erreicht. Dies entspricht dem theoretisch möglichen Wert.

6.3.4 Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Prozessparameter

Um Erkenntnisse zu einer möglichen Optimierung des mikrobiologischen Oxidationsprozesses zu erlangen, sollten Untersuchungen zum Einfluss der Nährstoffversorgung, zur Wirksamkeit der Aufwuchsflächen und zum Einfluss der Schlammrückführung durchgeführt werden.

Nachdem in den Monaten Oktober 2006 bis April 2007 die kontinuierliche Fahrweise der Anlage getestet und Betriebserfahrungen gesammelt werden konnten, kam es in dem darauf folgenden Versuchsabschnitt nicht so sehr auf eine kontinuierliche Fahrweise zur EHS-Produktion an, sondern es wurden verschiedene Anlageneinstellungen zur Ermittlung der o.g. Einflussgrößen getestet. Diese Versuche wurden im Zeitraum von Mai bis Oktober 2007 durchgeführt.

6.3.4.1 Einfluss der Nährstoffdosierung

Aus den bioenergetischen Betrachtungen in Kapitel 4.3.2 kann auf den Ammonium- bzw. Phosphatverbrauch geschlossen werden. Stöchiometrisch wird für die Synthese von 1 g Biomasse der Formel $C_{1.4}H_{0.4}O_{0.2}N_{0.2}$ 0,124 g Stickstoff verbraucht. Für die Synthese von 1 g Biomasse müssen, unter Vernachlässigung sämtlicher Verluste, ca. 1 mol Eisen oxidiert werden.

Ziel der Pilotanlage ist es, bei einer Ausgangskonzentration von ca. 350 mg Fe^{2+}/L eine Oxidation von ca. 200 mg Fe^{2+}/L zu erreichen. Das würde einer Oxidationsleistung von 57 % entsprechen. Aus dieser Menge oxidierten Eisens würden, bei Vernachlässigung aller Transferverluste, ca. 3,4 mg Biomasse entstehen, was einem Stickstoffbedarf von 0,42 mg/L entspricht.

Ziel der Nährstoffdosierung war es, ein stärkeres Biomassewachstum zu initiieren. Durch eine erhöhte Zellkonzentration kann auch eine erhöhte Abbauleistung erreicht werden. Diese würde eine stärkere Versäuerung nach sich ziehen. Da der Versuch unter pH-Wert-gesteuerten

Bedingungen stattfand, wurde ebenfalls untersucht, ob eine höhere Zellzahl unter diesen Bedingungen eine Durchflussteigerung erzeugen kann.

Die Nährstoffmengen im Rohwasser liegen bei 5 bis 10 mg/L NH₄-N und > 0,02 mg/L Phosphor. Das bedeutet ein ca. 12- bis 19-faches Überangebot an Stickstoff bei den oben getroffenen Annahmen.

Der Versuch zur Nährstoffdosierung begann am 15.05.2007 und dauerte insgesamt 5 Wochen an, wobei aber nur 18 Versuchstage wegen technischer Störungen (defekte Durchflussmessung und Zulaufstörungen) auswertbar waren.

Die Nährlösung bestand aus einer Lösung mit 90 g NH₄Cl/L und 30 g (NH₄)₂HPO₄/L. Das bedeutet, dass je Liter Nährlösung ca. 29,9 g Stickstoff und 7,1 g Phosphor enthalten waren. Die Dosiermenge der Nährlösung wurde je im Abstand von einer Woche angehoben. Die sich dabei im Reaktor eingestellten Nährstoffverhältnisse sind in Abbildung 46 dargestellt.

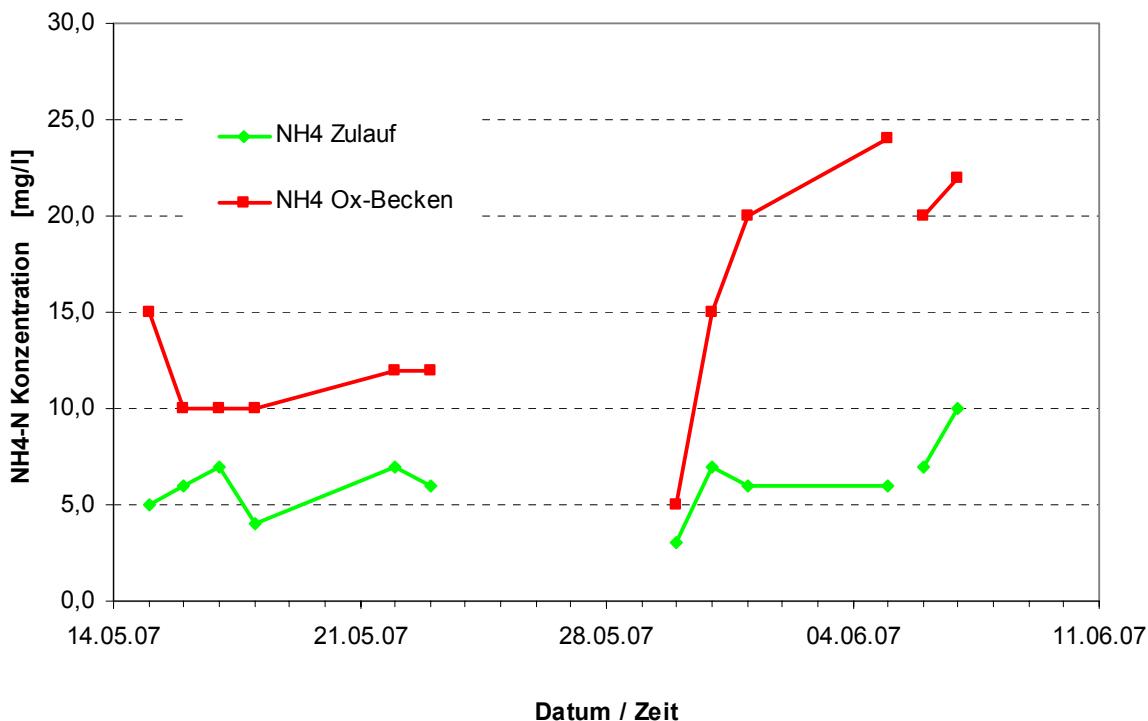


Abbildung 46: NH₄-N Konzentration im Zulaufwasser und im Reaktor

Die Ergebnisse des Versuches zur Nährstoffdosierung sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Innerhalb des Versuchszeitraumes lässt sich eine leichte Steigerung der Oxidationsgeschwindigkeit erkennen. Insgesamt ist der Einfluss aber gering. Im Vergleichzeitraum ohne Nährstoffdosierung wurde eine fast gleich hohe Oxidationsgeschwindigkeit gemessen als bei ma-

ximaler Nährstoffdosierung. Mit einer zusätzlichen Nährstoffdosierung ergibt sich somit kein signifikanter Einfluss auf die Oxidationsgeschwindigkeit. Daraus ist zu schließen, dass unter den Bedingungen der Pilotanlage im Tagebau Nochten das Nährstoffangebot im Zulauf ausreichend ist und keine Nährstofflimitierung auftritt.

Tabelle 13: Dosiermengen von Ammonium und Hydrogenphosphat

Woche	Dosiermengen		Durchsatz	Oxidationsgeschwindigkeit
	NH ₄ ⁺	HPO ₄ ²⁻		
1	[mg/L]	[mg/L]	[L/h]	[g/m ³ ·h]
1	2,3	1,3	573	16,1
2	5,4	3,1	806	19,2
3	9,2	5,3	892	22
Vergleichszeitraum	0,0	0,0	656	20,9

Trotzdem sei an dieser Stelle auf eine Arbeit von TUOVINEN (1971) verwiesen, der bei Langzeitversuchen mit Nährstoffdosierungen in einer großtechnischen Anlage zur Biolaugung eine Steigerung der Zellzahlen, und zwar vorrangig von *Acidithiobacillus ferrooxidans*, erreichen konnte. TUOVINEN nutzte Ammoniumkonzentrationen von 17 mg/L und Phosphatkonzentrationen von 50 mg/L. Eine Adaption an die Nährstoffe erfolgte erst nach ca. 15 Tagen. Bis zum Ende des Versuches stieg die Zellkonzentration kontinuierlich an und erreichte keinen stetigen Zustand. Neben der Nährstoffdosierung vermutet TUOVINEN als Ursache für die Zunahme der Zellkonzentrationen die Anhaftung der Bakterien an Erzpartikel oder leichte Schwankungen der Umweltbedingungen. Versuche zur Nährstoffdosierung sollten deshalb als Mittel zur Leistungssteigerung eines biologischen Eisenoxidationsreaktors grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden.

Mit dem Versuch wurde aber nachgewiesen, dass der Prozess der mikrobiologischen Eisenoxidation in der Pilotanlage Tzschelln ohne Nährstoffdosierung durchgeführt werden kann, was im Sinne einer Kosteneinsparung und der Vermeidung einer zusätzlichen Wasserbelastung von Vorteil ist.

6.3.4.2 Einfluss der Schlammrückführung

Ziel der Versuche zur Schlammrückführung war es, den Einfluss des Schlammes auf die Durchsatz- und Oxidationsleistung der Pilotanlage zu ermitteln. Die Versuche wurden in zwei Perioden durchgeführt. In der ersten Versuchsperiode erfolgte eine diskontinuierliche

Schlammrückführung und in der zweiten Versuchsperiode wurde kontinuierlich EHS-Schlamm aus dem Sammelbehälter zurückgeführt.

Diskontinuierliche Schlammrückführung:

Der rückgeführte Schlamm wurde mit Hilfe der druckluftgetriebenen Membranpumpe (siehe Abbildung 8, S. 41) vom unteren Ablass des EHS-Speichers in die Belüftungskammer dosiert. Dadurch wird eine gute Durchmischung mit dem Zulauf und dem Strom der Umwälzpumpe gewährleistet. Um einen möglichst gut abgesetzten Schlamm mit hohem Trockensubstanzgehalt rückführen zu können, wurde nach jeder Schlammrückführung abgesetzter Schlamm aus der Schlammsammelrinne aus dem Reaktor in den EHS-Speicher gefördert.

Das Rücklaufvolumen des Schlamms in dieser ersten Versuchsreihe konnte durch Ablesen der Wasserstände im Schlammsammelbehälter immer genau quantifiziert werden. Zusätzlich wurden Trockensubstanzgehalt, pH-Wert und Temperatur des zurückgeführten Schlamms bestimmt. In Abbildung 47 sind das rückgeführte Schlammvolumen und der Durchsatz der Pilotanlage im Versuchszeitraum (26.6. bis 13.07.2007) dargestellt.

Die Ergebnisse aus diesem Versuchzeitraum wurden mit Daten aus dem Zeitraum 26.01.2007 bis 03.05.2007 verglichen, in dem keine Schlammrückführung und keine Nährstoffdosierung erfolgten. Die in beiden Zeiträumen erzielten Ergebnisse (als Durchschnittswerte) sind in Tabelle 14 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen einen um 7,9 % erhöhten Zulauf bei einer Steigerung der Oxidationsgeschwindigkeit um 16,3 %.

Tabelle 14: Ablaufkonzentration Fe^{2+} und Leistungsparameter für Vergleichs- und Versuchszeitraum

Parameter	Einheit	Vergleichszeitraum	Versuchszeitraum
$[\text{Fe}^{2+}]$ Ablauf	mg/L	107	98
Durchfluss Q_{zu}	L/h	656	708
spezifische Oxidationsgeschwindigkeit v_{Ox}	$\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$	19,0	22,1

Abbildung 47 gibt den Verlauf des Durchflusses über der Versuchszeit und das Volumen sowie den Zeitpunkt der Schlammrückführungen wieder. Es ist zu erkennen dass, an Tagen an denen Schlamm zurückgeführt wurde, meistens ein geringer Anstieg des Durchflusses erfolgte. Der pH-Wert des Schlamms im Sammelbehälter blieb weitestgehend gleich bei einem durchschnittlichen Wert von 2,64, also noch deutlich unter dem pH-Wert im Oxidationsbe-

cken, der zwischen 2,9 und 3,0 lag. Daraus kann geschlossen werden, dass im Schlammsammelbehälter die mikrobiologische Eisenoxidation weiter stattfindet und der Schlamm auch von Mikroorganismen besiedelt ist. Der Schlammspeicher kann daher für eine Vergrößerung des Reaktionsraumes genutzt werden. Dies ist insbesondere bei den Versuchen zur kontinuierlichen Schlammkreislaufführung zu berücksichtigen.

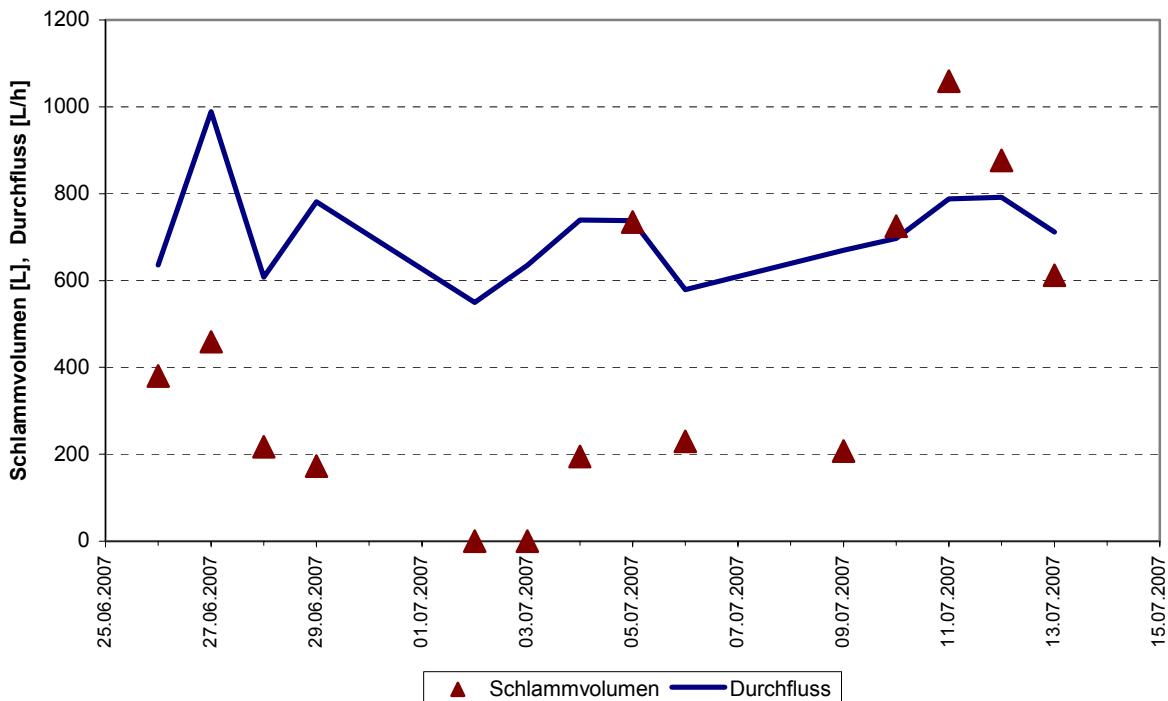


Abbildung 47: Rückgeführtes Schlammvolumen und Durchfluss für die erste Versuchsperiode mit diskontinuierlicher Schlammrückführung

Kontinuierliche Schlammrückführung:

Im Zeitraum vom 16.07.2007 bis 30.07.2007 wurde die Anlage mit kontinuierlicher Schlammrückführung betrieben. Die kontinuierliche Schlammrückführung bewirkte eine beachtliche Durchsatzsteigerung, allerdings kam es während des Versuchszeitraumes zu Durchsatzschwankungen (Abbildung 48), die auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sind. Hauptproblem während des Versuches war eine durch Niederschlagsereignisse und Schlammeinbrüche im Wasserfassungssystem bedingte veränderte Wasserqualität. Am 18.07.2007 wurde z. B. durch die pH-geregelte Zulaufsteuerung der Zulauf abgeriegelt, weil der pH-Wert größer 3 betrug. Die Fe^{2+} -Konzentration war zu diesem Zeitpunkt bereits bis auf 6 mg/L im Anlagenablauf gesunken. Offensichtlich reichte die Versauerungswirkung durch die Eisenhydrolyse nicht aus, um den pH-Wert stabil zwischen 2,9 und 3,0 zu halten. Deshalb

wurde im weiteren Versuchsablauf die pH-geregelte Zulaufsteuerung außer Betrieb gesetzt und der Zulauf manuell eingestellt.

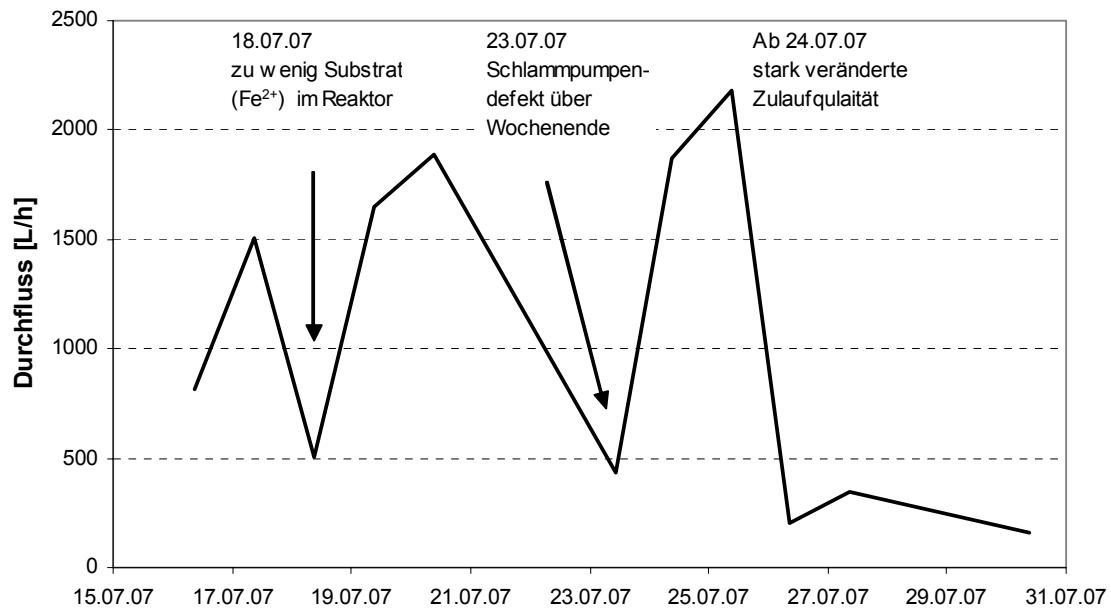


Abbildung 48: Durchfluss in der Pilotanlage während des Zeitraumes der kontinuierlichen Schlammrückführung

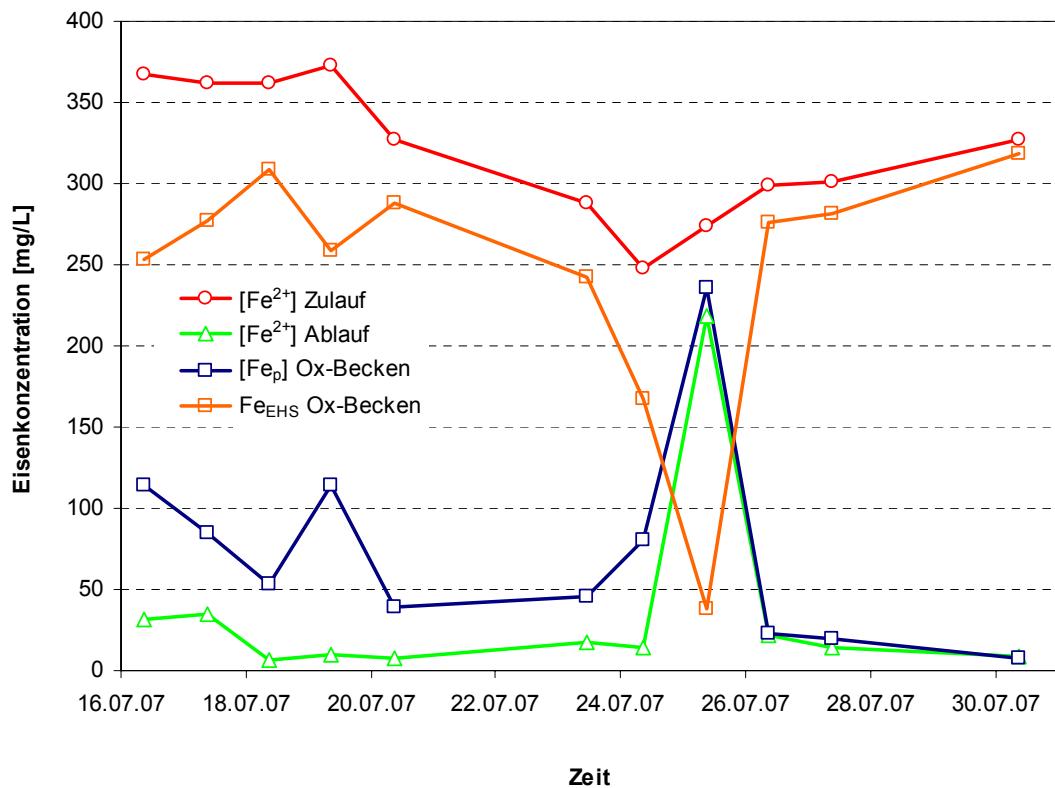


Abbildung 49: Verlauf der Eisenkonzentrationen während der kontinuierlichen Schlammrückführung

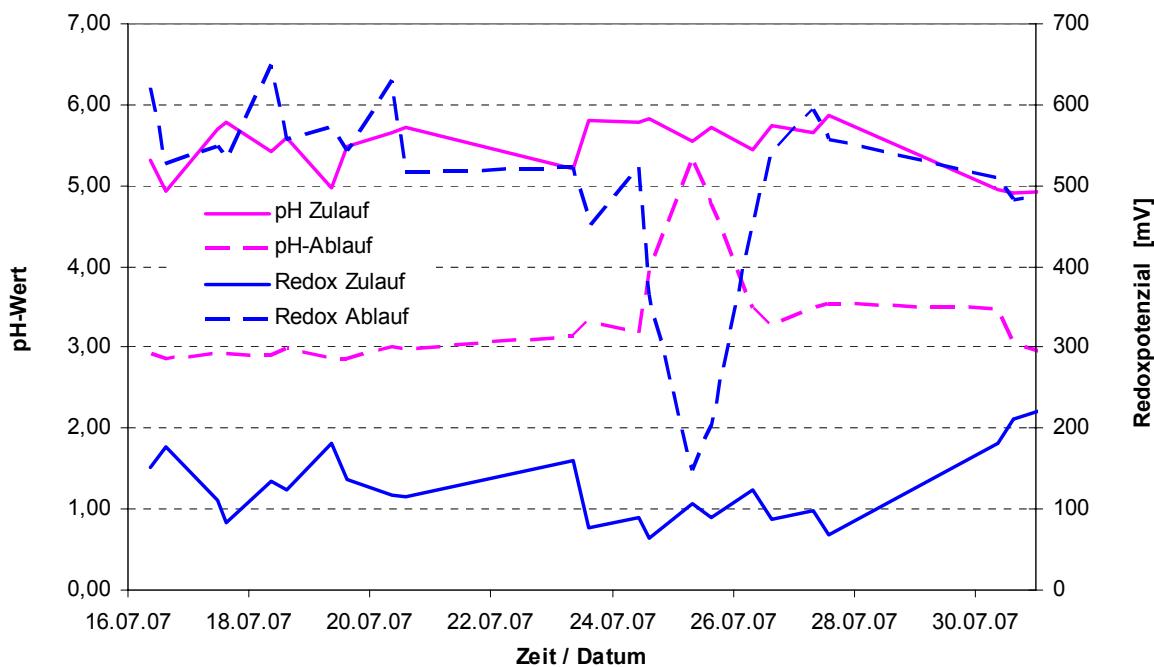


Abbildung 50: pH-Wert und Redoxpotenzial im Zu- und Ablauf der Pilotanlage während der Dauer des Versuches mit kontinuierlicher Schlammrückführung

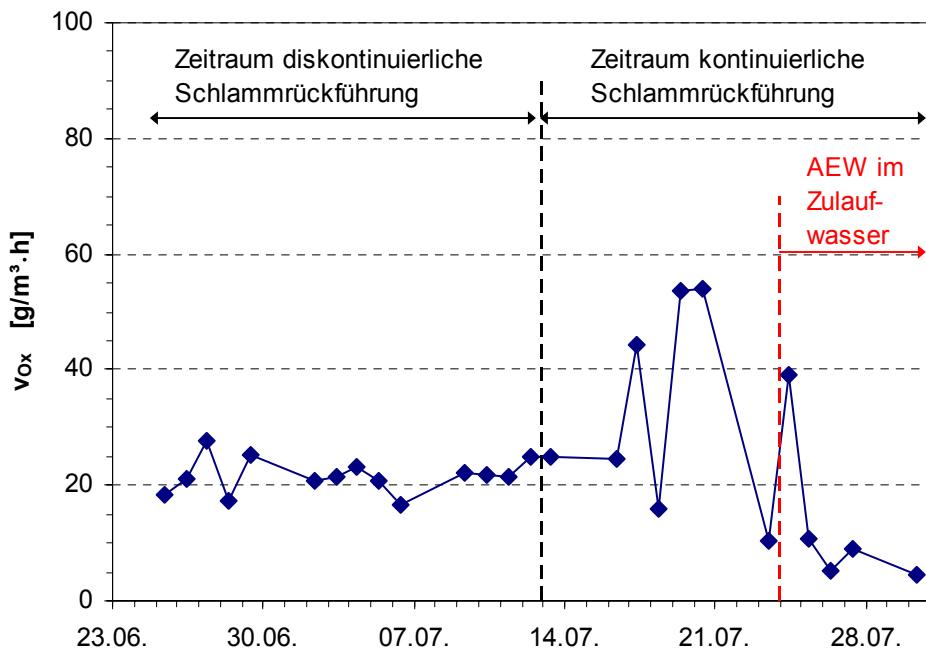


Abbildung 51: Spezifische Eisen(II)-Oxidationsgeschwindigkeit im Versuchszeitraum mit diskontinuierlicher und kontinuierlicher Schlammrückführung

Bemerkenswert ist, dass fast im gesamten Versuchszeitraum die Fe(II)-Konzentration im Ablauf der Pilotanlage < 30 mg/L (teilweise unter 10 mg/L) gelegen hat (Abbildung 49). Daraus wird deutlich, dass die Leistungsgrenze der Anlage noch nicht erreicht war. Der Durchsatz hätte bis zu einem Ansteigen der Fe(II)-Konzentration im Ablauf weiter gesteigert werden müssen. Dies war auch beabsichtigt, wurde aber durch das plötzliche Auftreten von AEW¹-Schlamm im Zulauf der GWRA ab dem 24.07.2007 verhindert. Ursache war ein Dammbruch im Tagebau Nocken, in Folge dessen eisenhydroxidhaltiges Wasser in den Zulauf der GWRA gelangte. Dadurch wurde dass Pufferungsvermögen des Wassers stark erhöht und der pH-Wert in der Pilotanlage stieg bis auf einen Wert von 5,35 an, während der pH-Wert des Zulaufes 5,45 betrug. Die Eisenoxidation wurde durch diesen pH-Wertanstieg stark verringert. Daraufhin musste der Anlagendurchsatz wieder gedrosselt werden.

In Abbildung 51 ist die Eisen(II)-Oxidationsgeschwindigkeit in beiden Versuchszeiträumen mit diskontinuierlicher und kontinuierlicher Schlammrückführung dargestellt. Im Zeitraum mit kontinuierlicher Schlammrückführung wurden Spitzenwerte der Eisen(II)-Oxidationsgeschwindigkeit von 55 g/(m³·h) registriert. Hierbei ist die Vergrößerung des Reaktorvolumens von 10,0 m³ auf 13,06 m³ durch Einbeziehung des Schlammspeichers als Reaktionsvolumen berücksichtigt.

Tabelle 15: Zusammenstellung der Ergebnisse bei kontinuierlicher Schlammrückführung

Para-meter	Dimen-sion	Kontinuierliche Schlammrückführung			Ohne Schlammrückführung Vergleichszeitraum (26.01.07 bis 03.05.07)
		Ges. Versuchs-zeitraum	Tage ohne Störung	Beste erreichte Werte	
Q _{zu}	[m ³ /h]	1,023	1,653	2,400	0,656
τ	[h]	12,8	7,9	5,4	13,8
v _{Ox}	[g/(m ³ ·h)]	24,7	37,8	55	19,0
OL	[g/h]	323	494	718	155

Die Ergebnisse aus dem Versuchzeitraum mit kontinuierlicher Schlammrückführung wurden mit Daten aus dem Zeitraum 26.01.07 bis 03.05.07 verglichen, in dem keine Schlammrückführung und keine Nährstoffdosierung erfolgten. Die in beiden Zeiträumen erzielten Ergebnisse (als Durchschnittswerte) sind in Tabelle 15 dargestellt.

¹ AEW: alkalisches Eisenhydroxidwasser

Die leistungssteigernde Wirkung der Schlammrückführung ist an Hand der Parameter Oxidationsgeschwindigkeit und Oxidationsleistung eindeutig erkennbar. Während des Versuches traten Spitzenwerte in der Oxidationsleistung > 700 g/h auf.

Ein Wiederholungsversuch zur Bestätigung der positiven Ergebnisse bei der kontinuierlichen Schlammrückführung im November 2007 verlief leider nicht erfolgreich und brachte gegenüber der Fahrweise ohne Schlammrückführung keine deutliche Leistungssteigung. Nachdem die Ursache für dieses abweichende Ergebnis zunächst ungeklärt blieb, wurde nach Abschluss des Projektes bei einer Inspektion des Oxidationsbeckens festgestellt, dass eine Antriebskette des Räumers gerissen war und so der gesamte zurückgeführte Schlamm am Boden des Oxidationsbeckens liegen geblieben war. Eine Bestätigung der hohen Umsatzraten bei kontinuierlicher Schlammrückführung muss deshalb weiterführenden Arbeiten vorbehalten bleiben.

6.3.4.3 Einfluss zur Wirksamkeit von Aufwuchsflächen

Bei dieser Versuchsreihe sollte der Einfluss der Aufwuchsfläche auf den Prozess der biologischen Eisenoxidation untersucht werden. Dazu wurde die zur Verfügung stehende Aufwuchsfläche im Reaktor variiert.

Der Versuch wurde in vier Abschnitten durchgeführt:

Abschnitt (1): Betrieb ohne Aufwuchsträger (mit Schlammrückführung)

Abschnitt (2): Betrieb ohne Aufwuchsträger

Abschnitt (3): Betrieb mit der Hälfte der Aufwuchsträger

Abschnitt (4): Betrieb mit der vollständigen Anzahl der Aufwuchsträger.

Der erste Versuchsabschnitt erfolgte mit Schlammrückführung, aber ohne Aufwuchsträger. Daher mussten in der Auswertung (Tabelle 17) bei diesem Versuchsabschnitt das Reaktorvolumen und die Wandflächen des Schlammspeichers berücksichtigt werden.

Tabelle 16 gibt einen Überblick über die Größe der in den Versuchsabschnitten zur Verfügung stehenden Aufwuchsflächen und Reaktorvolumina. Von den Aufwuchsträgern, Reaktorwänden und allen sonstigen Aufwuchsflächen, beispielsweise an Armaturen, wurden die oberen und vermutlich biologisch aktiven Schichten des Biofilms entfernt. Um eine schnelle Besiedelung zuzulassen, wurden die unteren Schichten des Biofilms an den Reaktorwänden nicht abgelöst. Ein definierter Zustand bezüglich der biologischen Aktivität des Biofilms an den Reaktorwänden lässt sich aber nicht erreichen, da nicht bekannt ist, inwieweit die unteren

Schichten biologisch aktiv sind und wie schnell diese wieder signifikant leistungsfähig werden.

Tabelle 16: Größe der Aufwuchsflächen und Reaktorvolumina in den Versuchsabschnitten (1) bis (4)

	Symbol	Einheit	Versuchsabschnitte			
			(1)	(2)	(3)	(4)
Aufwuchsflächen						
Trenn- und Beckenwand		[m ²]	22,5	22,5	22,5	22,5
Aufwuchsbügel und Sessilbänder (Aufwuchsträger)		[m ²]	0	0	8,6	17,2
Wand Schlammspeicher		[m ²]	8,5	0	0	0
Gesamtaufwuchsfläche	A _F	[m ²]	31,0	22,5	30,9	39,4
Reaktorvolumen	V _R	[m ³]	11,2	8,1	8,1	8,1

In Tabelle 17 sind die gemittelten Versuchsergebnisse aller vier Versuchsabschnitte für die wichtigsten Parameter zusammengestellt. Aufgrund der Schlammrückführung ist die Oxidationsleistung im Versuchsabschnitt VA (1) höher als im VA (2), wobei in beiden Abschnitten ohne Aufwuchsträger gearbeitet wurde.

Im dritten Versuchsabschnitt ist im Vergleich zum VA (2) eine deutliche Steigerung der Oxidationsleistung erkennbar, wobei im Versuchsverlauf mit wachsender mikrobiologischer Besiedlung der Aufwuchsflächen die Fe²⁺-Ablaufkonzentration stetig abnimmt und sich damit die Leistung der Anlage steigert. Hieraus ist ein Einfluss der zur Verfügung gestellten Aufwuchsfläche auf die Leistung des Oxidationsprozesses erkennbar. Anhand der in Tabelle 17 dargestellten Versuchsergebnisse kann allerdings noch nicht auf ein konkretes Verhältnis von Aufwuchsfläche und Oxidationsleistung geschlossen werden.

Deshalb wurde in Abbildung 52 die in den Versuchsabschnitten ermittelte Oxidationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Quotienten A_F/V_R dargestellt. Der verzeichnete Anstieg der Oxidationsgeschwindigkeit der Anlage, vom zweiten bis hin zum vierten Versuchsabschnitt, lässt einen linearen Einfluss der Aufwuchsfläche auf die Oxidationsleistung der Anlage vermuten. An Hand dieser Darstellung lässt sich die mit Hilfe der Gl. 6.8 die flächenbezogene Oxidationsgeschwindigkeit v_{Ox-F} ermitteln. Durch Extrapolation der Kurven in Abbildung 52 bis A_F/V_R = 0 kann auch die Oxidationsleistung im freien Reaktorvolumen (ohne Aufwuchsflächen) bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 17: Ergebnisse der Untersuchungen zur Wirksamkeit der Größe der Aufwuchsflächen

Parameter	Symbol	Einheit	(1)	(2)	(3)	(4)
Durchfluss	Q _{zu}	[L/h]	1084	698	724	741
Fe²⁺-Zulaufkonzentration	[Fe ²⁺] Zulauf	[mg/L]	348	333	334	352
Fe²⁺-Ablaufkonzentration	[Fe ²⁺] Ablauf	[mg/L]	136	126	92	66
Oxidationsgeschwindigkeit	v _{Ox}	[g/(m ³ ·h)]	20	17	21	26
Oberfläche/Reaktorvolumen	A _F /V _R	[m ² /m ³]	2,77	2,76	3,80	4,84

Tabelle 18: Flächenbezogene Oxidationsgeschwindigkeit und Oxidationsgeschwindigkeit im freien Reaktorvolumen (bei A_F = 0)

Ausgewertete Versuchsabschnitte	v _{Ox-F}	v _{Ox} bei A _F =0
	[g/(m ² ·h)]	[g/(m ³ ·h)]
VA (1) und (4)	2,90	12,0
VA (2), (3) und (4)	4,34	4,83

Im ersten Versuchsabschnitt (mit Schlammrückführung) wurde eine Oxidationsgeschwindigkeit in der Suspension (freies Reaktorvolumen) von 12,9 g/(m³·h) gegenüber 4,83 g/(m³·h) in den Versuchsabschnitten (2) bis (4) (ohne Schlammrückführung) ermittelt. Hieraus ist zu schlussfolgern, dass die mit Mikroorganismen vergeselligten Schlammpartikel eine Steigerung der Oxidationsleistung bewirken.

Der verzeichnete Anstieg der Oxidationsgeschwindigkeit der Anlage, vom zweiten bis hin zum vierten Versuchsabschnitt, lässt außerdem einen linearen Einfluss der Aufwuchsfläche auf die Leistung der Anlage vermuten. Aus dem Anstieg der Geraden in Abbildung 52 lässt sich die durch die Aufwuchsflächen (Biofilm) hervorgerufene Oxidationsleistung ermitteln. Dabei ergeben sich je nach Auswahl der Versuchsabschnitte (VA) unterschiedliche Werte:

Auswertung VA (1) und (4): $v_{Ox-F} = 2,9 \text{ g/(m}^2\cdot\text{h)}$

Auswertung VA(2), (3) und (4): $v_{Ox-F} = 4,3 \text{ g/(m}^2\cdot\text{h)}$

Da bei der Auswertung der Versuchsabschnitte (1) und (4) je ein Versuch mit und ein Versuch ohne Schlammrückführung berücksichtigt wurden, ist der Wert für v_{Ox-F} wahrscheinlich auf Grund der unterschiedlichen Versuchsbedingungen verfälscht. Die Auswertung der Versuchsabschnitte (2) bis (4) ergibt deshalb einen realistischeren Wert für v_{Ox-F}. Mit den ermit-

telten Kennziffern lässt sich jetzt auch der Anteil des Biofilms (Aufwuchsflächen) und der suspendierten Biomasse an der Oxidationsleistung in der Pilotanlage bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Abschätzung zum Anteil des Biofilms (Aufwuchsflächen) und der suspendierten Biomasse an der Oxidationsleistung in der Pilotanlage

Versuchsabschnitt		(1)	(2)	(3)	(4)
Anteil Aufwuchsflächen (Biofilm)	Auswertung VA (1) und (4)	40,0%	-	-	53,8%
Anteil Suspension (suspendierte Biom.)		60,0%	-	-	46,2%
Anteil Aufwuchsflächen (Biofilm)	Auswertung VA (2), (3), (4)	-	71,6%	77,0%	81,4%
Anteil Suspension (suspendierte Biom.)		-	28,4%	23,0%	18,6%

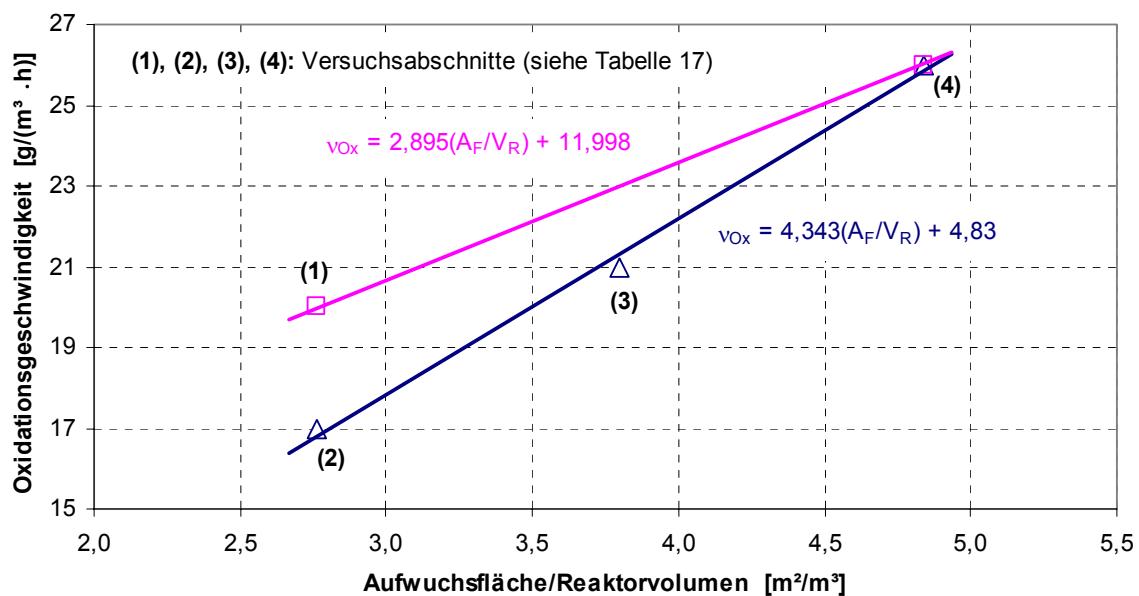


Abbildung 52: Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit v_{Ox} vom Quotienten A_F/V_R

Für den Versuchsabschnitt (4) mit allen verfügbaren Aufwuchsträgern (normale Fahrweise der Pilotanlage) ergibt sich ein Anteil des Biofilms an der Oxidationsleistung zwischen 54 und 81 %. Diese Werte können aber nur orientierenden Charakter haben, da sich durch die erforderliche Extrapolation der Kurven in Abbildung 52 bis auf den Wert $A_F/V_R = 0$ (bzw.

$A_F = 0$) geringe Fehler in der Steigung der Geraden relativ stark in dem ermittelten Wert für v_{ox} bei $A_F/V_R = 0$ (Schnittpunkt mit der y-Achse) bemerkbar machen.

Ein grundsätzlicher Zusammenhang zwischen Aufwuchsfläche und Oxidationsleistung der Pilotanlage kann aus diesen Ergebnissen, trotz der genannten Unsicherheiten, abgeleitet werden.

Um die Ergebnisse zum Anteil des Biofilms und der Suspension an der Oxidationsleistung der Anlage durch eine zweite Methode abzusichern, wurden Atmungstests durchgeführt. Diese Ergebnisse sind im Kapitel 6.3.4.5 dargestellt.

6.3.4.4 Schwertmannit-Wachstum an den Aufwuchsträgern und Regenerierung der Aufwuchsträger

An allen freien Flächen innerhalb der Pilotanlage kommt es zu einem Wachstum von EHS-Belägen, die je nach Strömungsgeschwindigkeit eine unterschiedliche Festigkeit und Porosität aufweisen. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten (z. B. in der Belüftungskammer) bilden sich sehr feste und dichte Krusten. An den Aufwuchsträgern im Oxidationsbecken bilden sich demgegenüber sehr weiche und poröse Beläge, die sich leicht entfernen lassen (Abbildung 54). Es wird vermutet, dass diese stärker biologisch aktiv sind, als die festen Krusten im Belüftungsbecken. In Abbildung 55 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dieser beiden unterschiedlichen Schwertmannit-Beläge dargestellt. In den REM-Aufnahmen der porösen Schicht finden sich Hinweise auf durch Mikroorganismen hervorgerufene Strukturen.

In Abbildung 53 ist die Masseveränderung der Aufwuchsträger im Oxidationsbecken für den Versuchszeitraum von Oktober 2006 bis März 2007 dargestellt. Im ersten Versuchsabschnitt von Oktober bis Ende Dezember hatten sich ca. 218 kg Schwertmannit (Feuchtmasse)) an den Aufwuchsträgern abgeschieden. Beim Wiegen der Aufwuchsträger traten allerdings durch Abbröckeln der lockeren Beläge teilweise Substanzverluste auf, so dass die tatsächlich abgeschiedene Menge EHS noch größer ist.

Aus den Versuchsdaten lässt sich aber dennoch eine mittlere Abscheidrate von Schwertmannit an den Oberflächen im Reaktor von ca. 150 bis 170 g/(m²·d) abschätzen, wobei diese Angabe für Feuchtmasse mit ca. 50 % Trockensubstanz gilt.

Aus dem Diagramm in Abbildung 53 ist ableitbar, wie sich die Aufwuchsträger regenerieren lassen. Durch Rütteln der Rahmen fallen die meisten der gebildeten Beläge auf den Boden des Oxidationsbeckens und die mikrobielle Besiedlung und das Wachstum der Beläge kann von neuem beginnen.

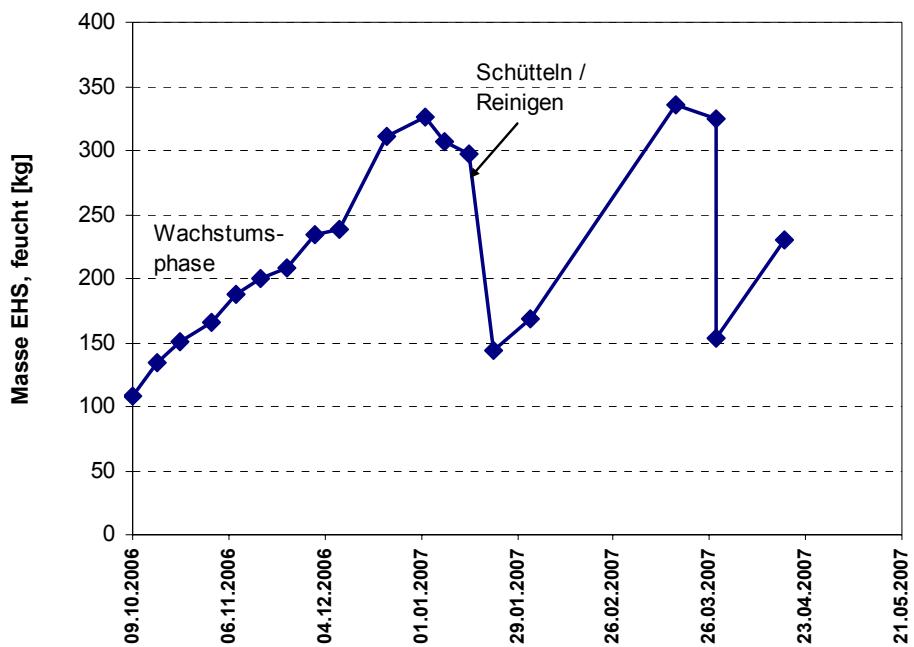


Abbildung 53: Masseveränderungen an den Aufwuchsträgern in der Wachstumsphase und beim Regenerieren



Abbildung 54: Mit EHS bewachsene Aufwuchsträger in der Pilotanlage

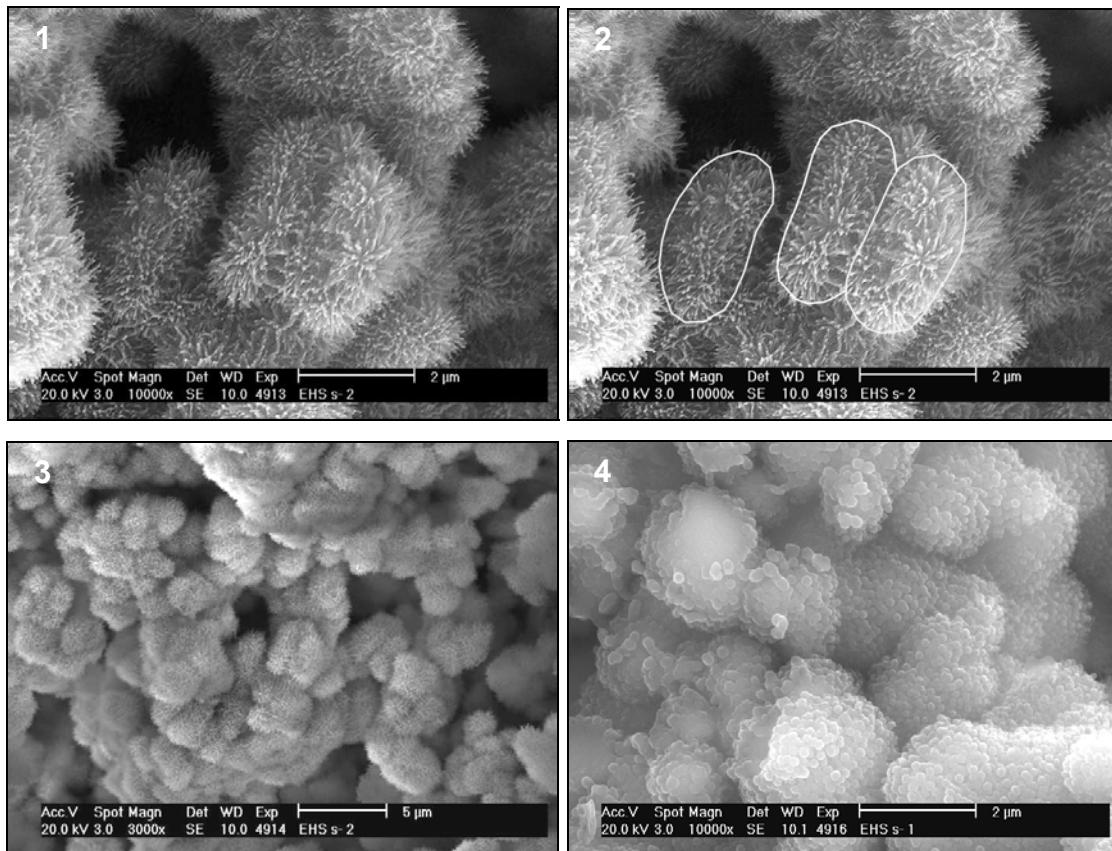


Abbildung 55: REM-Aufnahmen von EHS-Belägen und Krusten aus der Pilotanlage

Aufnahmen 1 bis 3: weicher Belag aus dem Oxidationsbecken. Es ist eine porösere Struktur mit zahlreichen Hohlräumen zu erkennen. Die Aufnahmen zeigen die für Schwermannit typischen stachligen Kristallgebilde. In Anahme 2 sind durch Umrandung Strukturen hervorgehoben, die auf Mikroorganismen hinweisen, welche durch Schwermannit umhüllt sind.

Aufnahme 4: harte Schwermannitkruste von der Wand des Belüftungsbeckens. Es ist eine kompakte Struktur mit wenigen Zwischenräumen erkennbar.

6.3.4.5 Atmungstests

Durch die Messung der Respiration sollte, wie schon bei den Versuchen mit variabler Aufwuchsfläche (Kapitel 6.3.4.3), der Anteil an der Eisenoxidation des Biofilm bzw. der Suspension ermittelt werden.

Dazu wurde, parallel zur Sauerstoffmessung auf der Pilotanlage, die Respiration der Suspension in einem Atmungstopf gemessen. Somit konnte der, von Biofilm und Suspension beeinflusste, Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der Pilotanlage mit dem, nur von der Suspension beeinflussten, im Atmungstopf verglichen werden. Um vergleichbare Bedingungen in Pilotanlage und Atmungstopf zu erzeugen, musste der Sauerstoffeintrag in die Pilotanlage

minimiert werden. Deshalb wurden der Belüfter abgeschaltet und der Ausgang der Umwälzpumpe sowie der Zulauf unter die Wasseroberfläche verlegt. Der über die Wasseroberfläche eingetragene Sauerstoffanteil ist vernachlässigbar. Laut IMHOFF (1999) nimmt die Pilotanlage ca. $0,1 \text{ g O}_2/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ auf. Dieser Wert ergibt sich unter der ersten Annahme einer mittleren Sauerstoffsättigung in der Pilotanlage von 60 % und der zweiten, dass die Pilotanlage einem langsam fließenden Fluss mit wenig Turbulenz ähnelt. Bei der Messung der Grundatmung wird die Respiration des abgeschlossenen Systems gemessen. Unter Maximalatmung versteht man die gemessene Abnahme der Sauerstoffkonzentration bei der Zugabe von Substrat (Fe^{2+} -haltiges Wasser).

Die Zugabe des Substrats erfolgt für den Atmungstopf mittels einer Kanüle. Die Pilotanlage wird über den Zulauf mit Substrat versorgt. Bei beiden (Atmungstopf und Pilotanlage) muss berücksichtigt werden, dass der Zulauf ebenfalls Sauerstoff enthält.

Tabelle 20: Verweilzeit, pH-Wert, Fe^{2+} -Ablaufkonzentration sowie Sauerstoffverbrauch und Oxidationsleistung im Reaktor (Ox-Becken) und im Atmungstopf

Parameter	Einheit	Versuchstag			
		18.09.2007	15.10.2007	16.10.2007	17.10.2007
Verweilzeit	[h]	9	8,5	15,7	13,5
pH-Wert (Ox-Becken)		2,91	2,95	2,71	2,7
Fe^{2+}-Konzentration (Ablauf)	[mg/L]	55	258	186	142
Atmung (Atmungstopf)	[g $\text{O}_2/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$]	1,5	0,5	0,13	0,25
Atmung (Ox-Becken)	[g $\text{O}_2/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$]	2	0,8	1,3	1,3
Oxidationsgeschwindigkeit (Atmungstopf)	[g $\text{Fe}^{2+}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$]	-	4,05	1,11	-
Oxidationsgeschwindigkeit (Ox-Becken)	[g $\text{Fe}^{2+}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$]	6,7	12,52	5,89	-

Tabelle 20 zeigt die Ergebnisse der Atmungsversuche. Zu sehen ist, dass die gemessenen Parameter und Versuchsbedingungen teils beträchtlich schwanken. Am 18.09.2007 lief die Anlage mit der Hälfte der Aufwuchsträger und erzielte bei geringer Verweilzeit erstaunlich gute Fe^{2+} -Ablaufwerte. Der Sauerstoffverbrauch in Reaktor und Atmungstopf ist an diesem Tag am höchsten.

Die höchste Oxidationsleistung während der Grundatmung wurde am 15.10.2007 erzielt, als der Ablauf der Anlage sehr hohe Fe^{2+} -Konzentrationen enthielt. Grund dafür könnte die bessere Verfügbarkeit an Substrat (zweiwertiges Eisen) in Reaktor und Suspension gewesen sein.

Das Verhältnis der Oxidationsgeschwindigkeit im Atmungstopf zu der im Reaktor beträgt am 15.10.2007 4,05 zu 12,52, was einem Biofilmanteil an der Eisenoxidation von ca. 68 % entspricht. Am Tag darauf beträgt dieser Anteil 81 %. Diese Werte liegen im Bereich der aus den Überlegungen in Kapitel 6.3.4.3 ermittelten Anteile des Biofilms an der Eisenoxidation.

Es ist ebenfalls erkennbar, dass die Sauerstoffverbrauchswerte keinen Rückschluss auf die Oxidationsleistung des Systems zulassen. Beispielhaft dafür ist der Vergleich der Werte am 18.09.2007 und am 15.10.2007.

Das in den Atmungsversuchen gemessene Verhältnis zwischen der Oxidation des zweiwertigen Eisens und dem parallel dazu verbrauchten Sauerstoff (Werte nicht dargestellt) zeigt in den meisten Fällen keine Übereinstimmung mit dem theoretischen Sauerstoffbedarf nach Gleichung 4.1. Die Gründe dafür können vielfältiger Natur sein. Zum Beispiel können parallel zur Eisenoxidation andere biologische und chemische Prozesse ablaufen, die den Sauerstoffgehalt beeinflussen.

6.3.5 Vervollständigung und Vertiefung der Kenntnisse zum mikrobiellen Oxidationsprozess

Aus den durchgeführten Untersuchungen lässt sich im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus dem Teilprojekt 2 eine Reihe von Erkenntnissen ableiten, die für das Verständnis des mikrobiologischen Prozesses in der Pilotanlage von Bedeutung sind:

- Der mikrobiologische Eisenoxidationsprozess wird von Mikroorganismen getragen, die einerseits an Aufwuchsträgern fixiert sind (Biofilm) und die andererseits in freier Form bzw. mit Schlammpartikeln verbunden im Wasser beweglich sind. Der Anteil des Biofilms an der Fe^{2+} -Oxidationsleistung kann an Hand der Versuchsergebnisse auf 50 bis 80 % geschätzt werden, wobei die Anteile schwanken und von den Prozessbedingungen abhängig sind. Eine Schlammrückführung erhöht den Anteil der suspendierten Biomasse an der Oxidationsleistung der Anlage.
- Bei Wasserverweilzeiten, die kleiner sind als die Verdoppelungszeiten der Mikroorganismen, geht die Oxidationsleistung der Anlage zurück, da unter diesen Bedingungen eine Verdünnung der suspendierten Biomasse stattfindet. Der Oxidationsprozess kommt aber nicht zu erliegen, weil die an Aufwuchsflächen fixierte Biomasse weiterhin aktiv ist.

- Durch Schlammrückführung kann eine beachtliche Steigerung der Oxidationsleistung erreicht werden, weil die biologische Aktivität der Suspension zunimmt. Da die Verweilzeit im Oxidationsbecken bei hohen Durchsätzen zur Sedimentation nicht ausreicht und damit damit Verluste an EHS und Biomasse auftreten, muss dem Oxidationsbecken ein Absetzraum zur Rückgewinnung von EHS und Mikroorganismen nachgeschaltet werden.
- Auf Grund der Ergebnisse im Teilprojekt 2 kann eingeschätzt werden, dass die Zusammensetzung der mikrobiellen Lebensgemeinschaft in der Pilotanlage sehr stabil ist, wobei hauptsächlich zwei verschiedene aber phylogenetisch relativ nah verwandte Phylotypen aus der Klasse der *Betaproteobacteria* Träger des Oxidationsprozesses sind. Der charakteristische pH-Bereich, in dem diese beiden Bakterienstämme beobachtet wurden, liegt zwischen pH 2,8 und pH 3,1. Es gibt Hinweise darauf, dass einer Erhöhung des pH-Wertes eine Verschiebung in der Population eintritt. In der Einfahrphase der neuen Pilotanlage und im Versuchszeitraum Januar 2007 dominierten *Gallionella* verwandte Bakterien die Lebensgemeinschaft im Oxidationsbecken. Die *Gallionella*-Verwandten finden offensichtlich bei etwas höheren pH-Werten um 3,5 gute Wachstumsbedingungen.
- Ein Animpfen der Pilotanlage mit speziellen eisenoxidierenden Kulturen ist nicht erforderlich. Der mikrobiologische Oxidationsprozess setzt bei Belüftung des Sümpfungswassers spontan ein. Mit dem Eisen(II)-haltigen Sümpfungswasser gelangen autochthone Mikroorganismen in die Pilotanlage, wobei sich hauptsächlich die vermehren können, die am besten an die vorherrschenden Bedingungen angepasst sind. Die in der Versuchsanordnung Oxidationsbecken eingesetzte Animpfkultur setzte sich hauptsächlich aus verschiedenen *Acidithiobacillus* und *Leptospirillum* Spezies zusammen. Diese spielten aber nach kurzer Betriebsdauer nur noch eine untergeordnete Rolle.
- Der pH-Bereich von 2,8 bis 3,1 stellt nach bisherigem Erkenntnisstand das Optimum für die Fahrweise der Anlage dar, weil in diesem Bereich hohe Umsatzraten erzielt werden und die EHS-Ausbeute hoch ist. Bei geringeren pH-Werten bleibt die Oxidationsrate zwar hoch, aber die Schwertmannitausbeute sinkt, weil dessen Löslichkeit mit sinkendem pH-Wert steigt. Bei höheren pH-Werten war in der Regel ein Absinken der Oxidationsleistung zu verzeichnen, wobei in einigen dieser Betriebszustände auch eine Verschiebung der mikrobiologischen Population mit Dominanz von *Gallionella*-Verwandten beobachtet wurde.

6.3.6 Betriebstechnische Erfahrungen mit der Pilotanlage

Die im Oktober 2006 in Betrieb genommene Pilotanlage wurde bis auf kurzzeitige durch Stromausfall und andere kleine technische Störungen bedingte Unterbrechungen im Dauerbetrieb gefahren. Die verfahrenstechnische Konzeption der Versuchsanlage mit kontinuierlicher Schlammräumung und Schlammkreislaufführung hat sich bestens bewährt. Schlammräumung und die Erneuerung der Beläge an den Aufwuchsträgern funktionierten wie geplant.

Eine technische Störung betraf den Schlammräumer, bei dem Undichtigkeiten an der Antriebswelle aufgetreten. Wegen dieses Problems musste die Anlage mehrmals angehalten werden, z. B. zur Inspektion und Fehlersuche am 28.03.07 sowie zur Reparatur am 04.05.2007. Nach dieser Reparatur folgte eine Betriebsphase von etwa 2,5 Monaten in der die Antriebswelle vorübergehend dicht war. Danach traten ab Mitte Juli 2007 wieder Undichtigkeiten auf, was zu EHS-Ausfällungen rund um das Oxidationsbecken führte (Abbildung 57). Deshalb musste die Anlage im Zeitraum 31.07.2007 bis 10.08.2007 angehalten, das Oxidationsbecken entleert und die Dichtung der Antriebswelle erneut repariert werden. Dabei stellte sich heraus, dass das Dichtungssystem für die Antriebswelle des Kettenräumers nicht komplett und außerdem mit einer falschen Dichtung geliefert worden war. Durch die falsche Dichtung und die Bildung von Ausfällungen auf der Antriebswelle kam es zu Abnutzungerscheinungen auf der Antriebswelle, die mehrere Zehntel Millimeter betrug. Nach Einbau der richtigen Dichtung konnte wieder eine vollständige Abdichtung der Antriebswelle erreicht werden.

Im weiteren Verlauf des Anlagenbetriebes trat im Herbst 2007 (Oktober oder November) ein weiterer Defekt mit dem Kettenräumer auf, wobei eine Antriebskette gerissen war. Dieser Defekt wurde aber erst nach Projektende bei turnusmäßigen Wartungsarbeiten entdeckt. Dadurch ist die Auswertbarkeit einiger Versuche (z.B. der Wiederholungsversuch zur Schlammrückführung) eingeschränkt. In einer großtechnischen Anlage können derartige Störungen vermieden werden, indem das Antriebsaggregat des Schlammräumers samt Antriebswelle oberhalb der Wasseroberfläche angeordnet werden.

Die Belagbildung und Kristallisation von Schwertmannit findet an allen freien Oberflächen im Oxidationsbecken statt. Ab einer bestimmten Schichtdicke fallen die gebildeten EHS-Krusten bei geringer mechanischer Beanspruchung (z. B. durch Rütteln) zu Boden, dadurch



Abbildung 56: Erste Undichtigkeiten an der Antriebswelle des Kettenräumers am 14.03.2007



Abbildung 57: Erneutes Auftreten, diesmal massiver Undichtigkeiten an der Antriebswelle des Kettenräumers Mitte Juli 2007

erneuern sich die Oberflächen an den Aufwuchsträgern (Abbildung 54). Die beweglichen Teile des Schlammräumers bleiben trotz teilweiser Verkrustung voll funktionsfähig (Abbildung 58). Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass sich die apparatechnische Konzeption der Versuchsanlage mit Belüftung in separater Belüftungskammer, kontinuierlicher Schlammräumung und Schlammsammelbehälter bewährt hat. Auch der Schlammkreislauf mit der eingesetzten druckluftgetriebenen Membranpumpe funktionierte ohne Störungen.



Abbildung 58: Blick von oben in das Oxidationsbecken mit Schlammräumer

Der Boden des Oxidationsbeckens wird durch den Schlammräumer sauber gehalten.

7 VERSUCHE ZUR APPLIKATION UND VERWERTUNG VON SCHWERTMANNIT-SCHLÄMMEN IN VERSCHIEDENEN INDUSTRIEZWEIGEN

7.1 Charakterisierung des Rohproduktes Eisenhydroxisulfat

Das in der Pilotanlage erzeugte Eisenhydroxisulfat wurde vom Projektpartner TU Berlin eingehend charakterisiert. Die zur Verfügung gestellten EHS-Produkte wurden chemisch, röntgenografisch sowie granulometrisch untersucht. Die dabei erzielten Ergebnisse sind im Bericht des Projektpartners TU Berlin (Teilprojekt 3; FKZ: 01RI05015) dargestellt.

7.2 Aufbereitungsversuche

Die Aufbereitungsversuche zur Herstellung bestimmter Körnungen sowie zur Erzeugung von sulfatfreien Produkten wurden ebenfalls vom Projektpartner TU Berlin durchgeführt. Dabei wurden der Einsatz der Mikrowellentechnik und eines Drehrohrofens für die thermische Behandlung untersucht. Da diese Untersuchungen im Labormaßstab durchgeführt wurden, konnte für die Anwendungstests nicht ausreichend Versuchsmaterial gewonnen werden. Aus diesem Grund wurde nach Möglichkeiten gesucht, die Entschwefelung des EHS und die Korngrößenaufbereitung in einem größeren Maßstab (bis ca. 200 kg je Probe) durchzuführen.

Die Brennversuche zur Erzeugung sulfatärmer (bzw. sulfatfreier) Produkte wurden in einem gasbeheizten Brennofen der keramischen Industrie durchgeführt und die Korngrößenaufbereitung wurde im Technikum der UVR-FIA GmbH in Freiberg vorgenommen. Die Ergebnisse der Berliner Arbeitsgruppe waren dabei eine wichtige Grundlage der halbtechnischen Versuche.

7.2.1 Glühversuche zur Herstellung sulfatärmer Eisenoxidpigmente

Das thermische Verhalten des EHS wurde im Teilprojekt 3 eingehend untersucht. Durchgeführte thermogravimetrische und DTA-Messungen ergaben, dass sich das EHS über mehrere Zwischenstufen thermisch zersetzt und sich bei ca. 680 °C unter SO₃-Abspaltung zu Fe₂O₃ (Hämatit) umwandelt. Durch zahlreiche Erwärmungsversuche im Muffelofen wurde von der Berliner Arbeitsgruppe festgestellt, dass für die Erzeugung eines homogenen, schwefelfreien Produktes aus EHS-Material durch konventionelle Wärmebehandlung Temperaturen von 800°C im Reaktionsraum notwendig sind, um ein sulfatfreies Produkt gewährleisten zu können. D.h. die Schichtdicke und die jeweiligen Versuchsbedingungen haben einen Einfluss auf

das entstehende Endprodukt. Deshalb konnten die Laborergebnisse nicht direkt auf den kleintechnischen Brennversuch übertragen werden, sondern die Prozessbedingungen mussten angepasst werden. Deshalb wurden zunächst Vorversuche im gasbeheizten Brennofen durchgeführt und ca. 10 kg EHS unterfolgenden Bedingungen gebrannt:

Temperatur: 1000 °C, Brenndauer: 5 h, offene Keramikschalen. Die Schichtdicke des EHS in der Schale betrug ca. 7 cm.

Beim Brennprozess bildeten sich in den Keramikschalen zwei Schichten aus:

- eine obere Schicht (ca. 1 cm): dunkelrot bis violett (mit Magnetitanteil), (Probe 1)
- eine untere Schicht (ca. 5 – 6 cm): ziegelrot (hauptsächlich Hämatit), (Probe 2)

In der oberen Schicht wurde ein Restsulfatgehalt von 0,019 % bestimmt und in der unteren Schicht ein Sulfatgehalt von 0,046 % (Tabelle 21). Sulfatabtrennung war somit erfolgreich. Allerdings hat sich auf Grund der Temperatur von 1000 °C ein Teil des Materials (besonders in der oberen Schicht) zu Magnetit umgewandelt. Dies ist an der dunkleren Farbe zu erkennen. Um bei dem kleintechnischen Brennversuch mit 200 kg EHS ein möglichst reines ziegelrotes Hämatit zu erhalten, wurde für diesen Versuch die Brenntemperatur um 100 °C herabgesetzt, dafür aber die Brenndauer auf 9 Stunden verlängert. Die Brennkurve ist in Abbildung 59 dargestellt. Dabei wurde ein ziegelrotes Hämatit (Probe 11) mit einem Restsulfatgehalt von 0,39 Ma-% erhalten. Diese Probe wurde für alle weiteren Aufbereitungs- und Anwendungstests verwendet.

Ein weiterer Brennversuch wurde bei einer Temperatur von 1200 °C durchgeführt. Dabei sollten weitere Eisenoxidphasen mit anderen Farbtönen (grau bis schwarz) erzeugt werden.

Tabelle 21: Sulfatgehalte im Glührückstand von gebrannten EHS-Proben

Bezeichnung	eingesetzte Masse EHS	Brenntemperatur	Sulfatgehalt im Glührückstand
	[kg]	[°C]	[%]
Probe 1 (obere Schicht)	10	1000	0,019
Probe 2 (untere Schicht)			0,046
Probe 11	200	900	0,39
Probe 16	200	1200	< 0,001

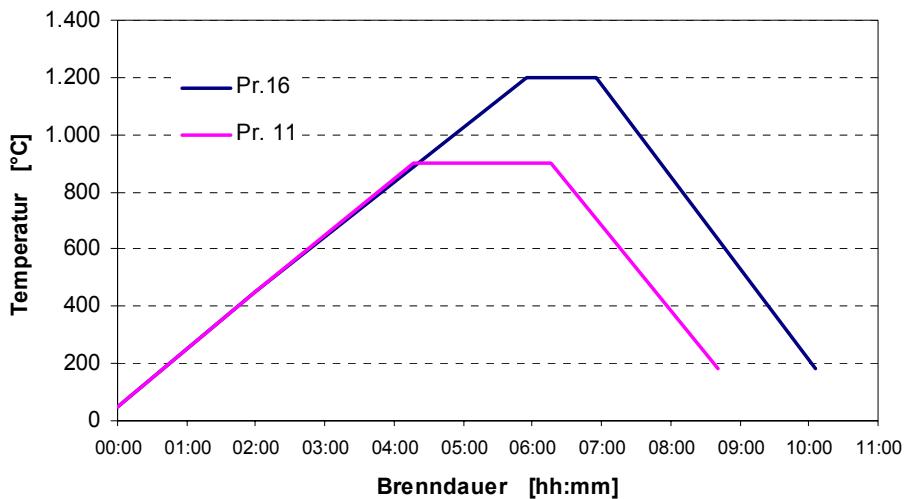


Abbildung 59: Brennkurven für die thermische Behandlung der EHS-Proben 11 und 16.

Tabelle 22: Analyse der Brennprodukte auf wasserlösliches Sulfat

Bestimmung eluierbares Sulfat (EN ISO 787-13)	pH-Wert Eluat	Farbe Eluat	Konz. Sulfat im Eluat	Sulfat im Feststoff
			[mg/L]	[Ma-%]
Probe 11	2,91	farblos	386	0,39
Probe 16	7,26	farblos	< 1	< 0,001

Bei der Brenntemperatur von 1200 °C sinterte das EHS-Material zusammen und bildete ein schwarzes Brennprodukt (Probe 16), welches wahrscheinlich Specularit oder Wüstit darstellt, die sich bei hohen Temperaturen durch Sauerstoffabspaltung aus Hämatit bilden. Im dem bei 1200 °C behandelten Produkt, konnte analytisch kein Sulfat mehr nachgewiesen werden.

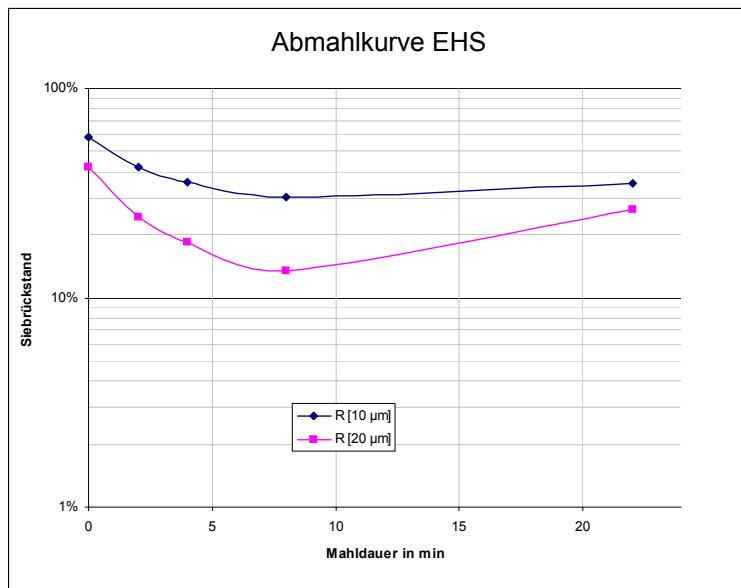
7.2.2 Aufbereitungsversuche zur Herstellung von Pigmentpulvern

7.2.2.1 Mahlversuche mit EHS und Eisenoxid

Zur Erzielung der erforderlichen Pigmentfeinheit wurden Trocken-Mahlversuche mit je einer Probe EHS (Probe 13) und Eisenoxid (Probe 11) durchgeführt. Von beiden Proben erfolgte auch eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren.

Die Ergebnisse der Mahlversuche sind in den Abbildungen 60 und 61 dargestellt. Es wird deutlich, dass bei der Trockenmahlung Korngrößen < 10 µm herstellbar sind. Bei zu hoher

Mahldauer neigt das Material jedoch zur Aggregation und haftet als Kruste an der Mahltrommeloberfläche.



Laborkugelmühle:

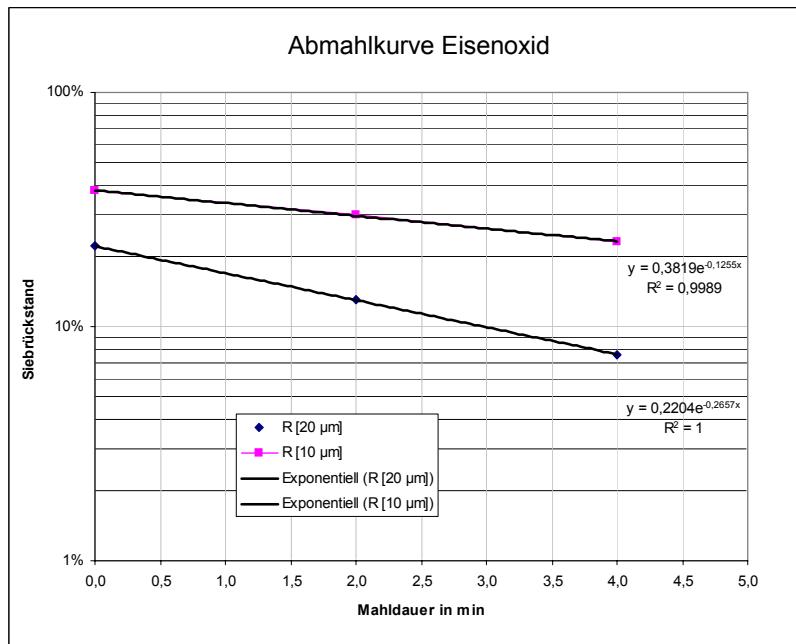
D x L = 305 x 305 mm
Trommeldrehzahl: 55 min-1
Mahlkörperfüllung: 20 kg
Mahlgutmenge: 1,4 kg

Siebrückstand R in %:

t [min]	0	2	4	8	22
R [20 µm]	41,9	24,3	18,3	13,5	26,4
R [10 µm]	58,2	42,0	35,9	30,3	35,1

Nach einer Mahldauer von 22 min haftet das Mahlgut teilweise an der Mahltrommeloberfläche.

Abbildung 60: Abmahlkurve von Eisenhydroxisulfat (Probe 13)



Laborkugelmühle:

D x L = 305 x 305 mm
Trommeldrehzahl: 55 min-1
Mahlkörperfüllung: 20 kg
Mahlgutmenge: 1,4 kg

t [min]	0	2	4
R [20 µm]	22,0 %	13,0 %	7,6 %
R [10 µm]	38,0 %	30,0 %	23,0 %

Nach einer Mahldauer von 11 min haftet das Mahlgut vollständig an der Mahltrommeloberfläche.

Abbildung 61: Abmahlkurve von Eisenoxid (Probe 11)

Interessant sind die Ergebnisse der Bestimmung der spezifischen Oberfläche (Tabelle 23). Die spezifische Oberfläche wird durch den Mahlprozess beim Eisenoxid nicht erhöht und beim EHS nur unwesentlich erhöht. Die Größe der spezifischen Oberfläche zwischen 11,7 m²/g und 15,4 m²/g beim EHS und beim Eisenoxid deuten auf sehr kleine Primärpartikel, die in den hergestellten Produkten lediglich agglomeriert sind.

Tabelle 23: Ergebnisse der Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET-Verfahren)

	Eisenoxid	EHS	Bayferrox Rot, Typ 130
	(Probe 11)	(Probe 13)	(Vergleichsprobe)
Ausgangsmaterial	15,47 m ² /g	11,69 m ² /g	6,01 m ² /g
Nach 11 min Mahldauer	14,90 m ² /g	-	-
Nach 22 min Mahldauer	-	14,80 m ² /g	-

Die aus der mikrobiologischen Eisenoxidation gewonnenen EHS-Proben und das daraus hergestelltes Eisenoxid haben eine deutlich höhere spezifische Oberfläche als die Vergleichsprobe (Eisenoxid-Pigment Bayferrox Rot).

7.2.2.2 Herstellung von Pigmentproben < 20 µm

Aufgrund der Ergebnisse der Mahlversuche wurde eine Technologie zur Herstellung von Pigmenten mit einer Körnung < 20 µm getestet.

Dabei wurden die Pigmentproben in einer Stiftmühle deagglomeriert und anschließend in einem Windsichter bei einer Trennkorngröße von 20 µm gesichtet. Auf diese Weise wurden ca. 50 kg Nochten-Rot und 35 kg Nochten-Ocker mit Korngrößen < 20 µm hergestellt.

Die Versuche wurden im UVR-FIA in Freiberg durchgeführt. Der dazugehörige Ergebnisbericht befindet sich im Anhang.

Zusammengefasst wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Im Rahmen der Untersuchungen zur Feinstmahlung von Pigmenten wurde eine Technologie erfolgreich erprobt, welche aus den Ausgangsmaterialien Eisenoxid und Eisenhydroxisulfat die Gewinnung technischer Produkte < 20 µm ermöglicht. Die Kombination einer Deagglomeration des getrockneten Aufgabematerials mit einer Stiftmühle und der Klassierung des Mahlprodukts mit einem Sichter führt dabei zu dem gewünschten Ergebnis. Je nach Ausgangsmaterial sind dazu eine oder zwei Aufbereitungsstufen notwendig, um ein technisches

Produkt $< 20 \mu\text{m}$ mit einem Masseausbringen von mindestens 50 % zu erzeugen. Die im Pilotversuch abgetrennten Fertigprodukte waren mit einem d_{50} von 3 bis 6 μm deutlich feiner als die angestrebte Korngrößenverteilung $< 20 \mu\text{m}$.

Diese Proben werden zur Herstellung von Anstrichstoffen und anderen Musterproben verwendet.

7.3 Herstellung von Betonsteinen und von keramischen Erzeugnissen

Diese Arbeiten wurden hauptsächlich vom Ingenieurbüro KBE durchgeführt. Dabei wurde die Anwendung eines aus EHS hergestellten sulfathaltigen Produktes (Nochten-Ocker) und eines sulfatfreien Produktes (Nochten-Rot) für die Anwendung zur Herstellung von Betonsteine, Dachziegeln und Fliesen getestet. Die jeweiligen Massen wurden mit den beschriebenen Farbzusätzen produktspezifisch aufbereitet, zu Prüfkörpern verarbeitet, getrocknet und für Fliesen und Dachziegel unter Labor- und Industriebedingungen gebrannt sowie die Endprodukte verglichen und optisch dokumentiert. Die Ergebnisse sind im Anhang im Detail dargestellt. Zusammenfassend sind folgende Aussagen möglich:

Das **Nochten-Ocker**, mit seinem hohen Sulfatanteil eignet sich in keiner Masse als Pigment. Es entstehen bei Zusätzen von 2..3% schmutzige Farbtöne mit geringer Farbintensität. Eine Erhöhung auf unüblich hohe Zusätze bis 5% ergibt unwesentliche Verbesserungen. Weiterhin wird mehr Verflüssiger zur Suspendierung der Fliesenmassen benötigt und letztlich belastet das entstehende Schwefeloxid im Brand von Fliesen und Dachziegeln die Kalkfilteranlagen, die nicht zum Entschwefeln sondern zur Fluorabsorption installiert sind.

Das **Nochten-Rot** besitzt eine ähnlich gute Färbewirkung wie vergleichbare handelsübliche Eisenpigmente (z. B. Bayerrot) in Feinsteinzeugfliesen-, Dachziegel und Betonmassen bei Zusätzen von 2...3%. Bei Bodenfliesen werden im Brand schöne Brauntöne erzeugt, rote Farben entstehen nur mit Bayergelb bei leicht gesenkter Ausbrandtemperatur (hier wirkt das Goethit farbbildend).

Bei Dachziegeln und Beton werden schöne Rottöne erreicht. Hier ist es lediglich notwendig, die Feinheit des Nochten-Rot zu erhöhen, um die Farbintensität zu verbessern.

Zusätzlich zu den vom Ingenieurbüro KBE durchgeführten Untersuchungen wurden in Kooperation mit der Steine- und Erden Gewinnungs- und Vertriebsgesellschaft mbH in Boxberg ziegeltechnische Eigungsprüfungen durchgeführt. Dabei ging es um die Frage, ob bei dem

gelb-brennenden Welzower Ton, der Begleitrohstoff zur Braunkohle im Tagebau Welzow vorkommt, durch Zusätze von Nachten-Ocker bzw. Nachten-Rot auch andere Farbtöne im Ziegelbrand erreichbar sind und wie sich die Zusätze auf keramtechnologischen Kennwerte auswirken. Es wurde mit Zusätzen von jeweils 5 % zur Ton-Trockenmasse gearbeitet. Durch die Zugabe der Pigmente änderte sich unter oxidierenden Brennbedingungen die Brennfarbe in Abhängigkeit von der Brenntemperatur von gelb in Richtung auf hellrot bis braun (bei Zusatz von Nachten-Rot) bzw. sandfarben bis ocker (bei Zusatz von Nachten-Ocker). Die keramtechnologischen Kennwerte wie Trockenschwindung, Brennschwindung, Wasseraufnahmen und Scherbendichte änderten sich durch die Zugabe der beiden EHS-Produkte nur unwesentlich.

7.4 Herstellung von Pigmentpulvern und Anstrichstoffen

Die Aufbereitung und Herstellung der Pigmentpulver wurde bereits im Abschnitt 7.2.2 beschrieben. Zur Charakterisierung und Qualitätssicherung der Produkte wurden verschiedene Analysenverfahren eingeführt. Im Ergebnis dieser Arbeiten entstand für die beiden Produkte Nachten-Ocker und Nachten-Rot jeweils ein Datenblatt, in dem die wichtigsten Eigenschaften und Qualitätskennziffern enthalten sind. Diese Datenblätter befinden sich im Anhang.

Mit den beiden hergestellten Produkten Nachten-Rot und Nachten-Ocker wurden anwendungstechnische Untersuchungen in der WOLA GmbH durchgeführt und danach Lackmuster auf Alkyd- sowie Polyurethan/Acrylat-Basis hergestellt. Die Untersuchungsberichte sowie Kopien der hergestellten Farbmuster sind im Anhang enthalten.

Bei dem Produkt **Nachten-Ocker** (Eisenhydroxisulfat) machte sich ein geringer Restfeuchtegehalt und der Anteil wasserlöslichen Sulfats teilweise negativ auf die Verarbeitungseigenschaften bemerkbar. Beim Einsatz in 2K-Polyurethan-Lack wurden keine Abweichungen bei der Trocknungszeit festgestellt. In diesem System kann sich jedoch die Feuchtigkeit nachteilig auf den Vernetzungsgrad auswirken. Die Farbstärke war schwächer als die anderer vergleichbarer Produkte. Trotdem wird von der WOLA GmbH eingeschätzt, dass ein entsprechend aufbereitetes Produkt in verschiedenen Lackbindemitteln als Farbpigment eingesetzt werden kann.

Bei dem Produkt **Nachten-Rot** kann an Hand der Untersuchungen eingeschätzt werden, dass der Einsatz als Pigment in Beschichtungsstoffen möglich ist. Die bei Vergleichsuntersuchungen mit handelsüblichen Pigmenten festgestellten Abweichungen, vorrangig bei der Ölzahl

und in geringem Umfang bei der Farbtonbeständigkeit, sind bei dem jeweiligen Einsatzgebiet zu berücksichtigen.

Nach den Laborprüfungen wurden noch kurz vor Projektabschluss in einer kleinen Versuchsserie Lack- und Deckfarben hergestellt. Mit diesen Farben sollen nach Projektende Versuchsfächen in der Größe 1 x 1 m beschichtet werden, die sich auf der Pilotanlage befinden und für Untersuchungen der Langzeitbeständigkeit benutzt werden.

7.5 Zusammenfassende Einschätzung der Verwertungsmöglichkeiten von Eisenhydroxisulfat und daraus hergestellter Veredlungsprodukte

Die hergestellten EHS-Produkte wurden für den Einsatz in folgenden Bereichen erfolgreich getestet:

- Herstellung von Lacken- und Anstrichstoffen (Lackfarben und Grundierungen auf Alkydharz- und Polyurethan-Basis, Dispersionsfarben für den Innenbereich)
- Herstellung von Dekorsplitt
- Herstellung von gefärbten Mörtelmischungen und Putzen
- Einfärben von Fliesenrohmasse zur Erzielung bestimmter Farbtöne beim Fliesenbrand
- Einfärben von gelb brennenden Tonen zur Herstellung von Klinkern
- Einfärben von Betonsteinen
- Herstellung von Pellets für die Roheisengewinnung (durch den Verbundpartner TU Berlin)

Das in der Pilotanlage zur mikrobiologischen Eisenoxidation erzeugte Eisenhydroxisulfat muss, bevor es einer stofflichen Nutzung zugeführt werden kann, aufbereitet werden. Die Aufbereitungsschritte richten sich nach den Qualitätsanforderungen, die aus den spezifischen Einsatzgebieten resultieren.

Mindestens muss die Produktaufbereitung folgende Stufen umfassen:

- Entwässerung, Trocknung, Mahlung und Korngrößenfraktionierung (Siebung bzw. Windsichtung)

Für die Applikationen, bei denen der Sulfatgehalt im EHS stört muss nach der Trocknung ein Prozessschritt zur Entfernung des Sulfates zwischengeschaltet werden. Dieser Prozessschritt

besteht aus einer thermischen Behandlung. Mit den thermischen Aufbereitungstechniken Mikrowellentechnik und Drehrohrofen lassen sich Eisenoxidprodukte erzeugen, die einen Sulfatgehalt < 0,2 % aufweisen.

Aus dem durch Trocknung, Mahlung und Korngrößenfraktionierung aufbereitetem Material und aus den gebrannten Proben wurden zwei Produkte für die Applikationsversuche hergestellt. Diese Produkte wurden mit **Nocher-Ocker** (EHS) und **Nochten-Rot** bezeichnet und es erfolgte eine Bestimmung wichtiger Qualitätsparameter nach EN ISO 787 und einigen anderen Testverfahren. Für beide Produkte wurde ein Qualitätsdatenblatt erarbeitet, welches zur stofflichen Charakterisierung dient und möglichen Anwendern zur Verfügung gestellt wurde.

Tabelle 24: Ergebnisse der Applikationsversuche zur Eignung von aufbereiteten EHS-Produkten in verschiedenen Industriezweigen

	Nochten-Rot Eisenoxid	Nochten-Ocker (Eisenhydroxisulfat)	Partner
Fliesenmasse	+++	-	KBE Frau Berthold Fliesenwerk Zahna
Betonsteine	+++	-	KBE Frau Berthold
Dekorsplitt	+++	+++	akw Amberger Kaolinwerke
Ziegel und Klinker	+++	++	Steine und Erden GmbH Boxberg
Farben und Lacke	+++	++	WOLA GmbH Bitterfeld
Farbige Putze und Wandfarben	+++	++	G.E.O.S.

+++ ohne Einschränkungen geeignet
++ mit geringen Einschränkungen geeignet
+ nur bedingt geeignet
- nicht geeignet

Tabelle 24 gibt einen Überblick über die bei den Applikationsversuchen erhaltenen Resultate. Es erfolgte eine Prüfung der aus dem EHS der Pilotanlage hergestellten Produkte auf ihre Eignung zum Einsatz in Anstrichstoffen. Danach wurden Musterproben von Lackfarben und Grundierungen auf Alkydharz- und Polyurethan-Basis hergestellt. Im Ergebnis dieser Untersuchungen kann eingeschätzt werden, dass der Einsatz beider Produkte als Pigment in Beschichtungsstoffen möglich ist. Die bei den Produktprüfungen festgestellten Abweichungen, vorrangig bei der höheren Ölzahl und in geringen Umfang bei der Farbtonbeständigkeit, sind bei dem jeweiligen Einsatzgebiet zu berücksichtigen. Bei dem Produkt „Nochten-Ocker“ machen sich außerdem ein geringer Wassergehalt und eine vorhandene Wasserlöslichkeit von ca.

5 % negativ auf die Verarbeitungseigenschaften wie z. B. Trocknungszeit des Anstrichstoffes bemerkbar.

Bei der Herstellung von Fliesen und Dachziegeln eignet sich das Produkt Nochten-Rot zur Erzeugung roter und brauner Farbtöne, wobei gegenüber handelsüblichen Produkten keine Einschränkungen festgestellt wurden. Das sulfathaltige Produkt Nochten-Ocker brachte in den meisten keramischen Massen keine guten Ergebnisse, lediglich im Welzower Ton konnten sand- und ockerfarbene Farbtöne erzeugt werden, ohne dass nachteilige Auswirkungen der keramtechnischen Parameter festgestellt wurden.

Durch Kontakte mit weiteren Industriepartnern wurde ermittelt, dass sich die beiden hergestellten Produkte bei der Herstellung von Coloritquarz und Dekorsplitt sowie für Produktion von farbigen Putzen und Wandfarben verwenden lassen.

Durch das Projekt wurde gezeigt, dass mit Hilfe der mikrobiologischen Eisenoxidation eine Ressourceneinsparung bei der Wasserbehandlung möglich ist und dass sich die im Prozess entstehenden Eisenhydroxisulfate als Ausgangsmaterial für verschiedene Anwendungen prinzipiell eignen. Damit leistet das Projekt einen wichtigen Erkenntnisvorlauf zu einer möglichen Ressourceneinsparung und zu einer nachhaltigen Rohstoffnutzung.

8 LITERATUR

- AHONEN, L., TUOVINEN, O. H. (1989). „Microbiological Oxidation of Ferrous Iron at Low Temperatures“ *Applied and Environmental Microbiology*, Feb. 1989, p. 312-316
- AHONEN, L.; TUOVINEN, O.H. (1990) Temperature Relationships of iron-oxidizing bacteria in: *Biohydrometallurgy - International Seminar Moscow 1990* Ed. G.I. Karavaiko, G. Rossi, Z.A. Avakyan, S. 21 – 28
- ARMENTIA, H., WEBB, C. (1991). “Ferrous sulphate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans* cells immobilised in polyurethane foam support particles“ *Appl. Microbial Biotechnol.* (1992) 36; 697-700
- BARRON J. L., LUECKING, D. R. (1990) . “Growth and Maintenance of *Thiobacillus ferrooxidans* Cells” *Applied and Environmental Microbiology*, Sept. (1990), p. 2801-2806.
- BIGHAM, J.M.; CARLSON, L.; MURAD, E. (1994) : Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy-sulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities .- *Mineralogical Magazine* 58(1994), Dez. S. 641-648
- BIGHAM, J.M.; SCHWERTMANN, U.; PFAB, G. (1996a): Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Appleid Geochemistry* 11, 845-849
- BIGHAM, J.M.; SCHWERTMANN, U.; TRAINA, S.J.; WINLAND, R.L.; WOLF, M. (1996b): Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60(12), 2111-2121 (1996)
- BRADDOCK J. F., LUONG, H. V., BROWN, E. J. (1984) zit. in NEMATI et al. (1998)
- BUCHANAN, R. E., GIBBONS, N. E. (1974) zit. in NEMATI et al. (1998)
- CHAVARIE, C., KARAMANEV, D., GODARD, F., GARNIER, A., ANDRE, G. (1993) zit. in NEMATI et al. (1998)
- CURTCHE, G., POGLIANI, C., DONATI, E., TEDESCO, P. (1992) zit. in NEMATI et al. (1998)
- DROBNER, E., HUBER, H., STETTER, K. O. (1990). „*Thiobacillus ferrooxidans*, a Facultative Hydrogen Oxidizer“ *Applied and Environmental Microbiology*, Sept. 1990, p. 2922-2923
- EBRAHIMI, S., FERNANDEZ MORALES, F. J., KLEEREBEZEM, R., HEIJNEN, J. J., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. (2004). „High-Rate Acidophilic Ferrous Iron Oxidation in a Biofilm Airlift Reactor and the Role of the Carrier Material“ Wiley InterScience DOI: 10.1002/bit20448
- GRISHIN, S. I., TUOVINEN, O. H. (1988) zit. in NEMATI et al. (1998)
- GRISHIN, S. I., TUOVINEN, O. H. (1989) zit. in NEMATI et al. (1998)

- HADDADIN, J., MORIN, D., OLLIVIER, P., FICK, M. (1992). „Effect of different carbon dioxide concentrations on ferrous iron and pyrite oxidation by a mixed culture of iron and / or sulfur-oxidizing bacteria“ Enzyme Microb. Technol. (1993), vol. 15, October
- HALFMEIER, H., SCHAFER-TREFFENFELDT, W., REUSS, M. (1993) zit. in Nemati et al. (1998)
- HALLBECK, L., STAHL, F., PEDERSEN, K. (1993) zit. in HALLBERG et al. (2006)
- HALLBERG, K. B., COUPLAND, K., KIMURA, S., JOHNSON, D. B. (2006). Macroscopic streamer growths in acidic, metal-rich mine waters in North Wales consist of novel and remarkably simple bacterial communities. Appl. Environ. Microbiol. 72:2022-2030
- HE, Z., XIAO, S., XIE, X., ZHONG, H., HU, Y., LI, Q., GAO, F., LI, G., LIU, J., QIU, G. (2006). “Molecular diversity of microbial community in acid mine drainages of Yunfu sulfide mine” Extremophiles (2007) 11: 305-314
- HEINZEL, E., HEDRICH, S., SEIFERT, J., SCHLÖMANN, M. (2007). „Microbial diversity in a pilot plant for producing iron hydroxysulfates“ Poster zum 17. International Biohydrometallurgy Symposium
- HEINZEL, E.; HEDRICH, S.; RÄTZEL, G.; WOLF, M.; JANNECK, E.; SEIFERT, J.; GLOMBITZA, F.; SCHLÖMANN, M. (2006): Bakterielle Diversität in einer Wasserbehandlungsanlage zur Reinigung saurer Grubenwässer. In: Wissenschaftliche Mitteilung der Technischen Universität Bergakademie Freiberg 31(2006), Behandlungstechnologien für bergbaubeeinflusste Wässer, Proceedings zum Workshop am Geologischen Institut, 22.–23.06.2006, S. 61–68; Eds.: B. MERKEL, H. SCHAEBEN, CH. WOLKERSDORFER, A. HASCHE – BERGER, ISSN: 1433-1284
- HOLUIGUE, L., HERRARA, L., PHILIPPS, O. M., YOUNG, M., ALLENDE, J. E. (1987) zit. in Barron und Luecking (1990)
- IMHOFF, K., IMHOFF K. R. (1999) „Taschenbuch der Stadtentwässerung“
- INGLEDEW, W. J., (1982) zit. in NAGPAL (1996)
- INGLEDEW, W. J., HOUSTEN, A. (1986) zit. in NEMATI et al. (1998)
- JENSEN, A. B., WEBB, C. C. (1995) ZIT. IN NEMATI ET AL. (1998)
- JONES, C. A., KELLY, D. P. (1983) zit. in NEMATI et al. (1998)
- KARAMANEV, D. G. (1993) zit. in NEMATI et al. (1998)
- KARAMANEV, D. G. AND NIKOLOV, L. N. (1986). „Influence of Some Physicochemical Parameters on Bacterial Activity of Biofilm: Ferrous Iron Oxidation by Thiobacillus ferrooxidans“ Biotechnology and Bioengineering, Vol. 31, Pp. 295-299 (1988)
- KELLY, D. P., JONES, C. A. (1978) zit. in NEMATI et al. (1998)
- KELLY, D. P., JONES, C. A. (1983) zit. in NEMATI et al. (1998)

- KUPKA, D., RZHEPISHEVSKA, O. I., DOPSON, M., LINDSTRÖM, E. B., KARNACHUK, O. V., TUOVINEN, O. H. (2007). Bacterial Oxidation of Ferrous Iron at Low Temperatures“ Biotechnology and Bioengineering DOI 10.1002/bit 21371
- LACEY, D. T., LAWSON, F. (1970) zit. in NEMATI et al. (1998)
- LANCY, E. D., TUOVINEN, O. H. (1984) zit. in NEMATI et al. (1998)
- LIU, M. S., BRANION, R.M.R., DUNCAN, D. W., (1988) zit. in NEMATI et al. (1998)
- LIVESEY-GOLDBLATT E., TUNLEY T.H. et. al. (1977): Pilot Plant Bacterial Film Oxidation (BACFOX Process) of Recycled Acidified Uranium Plant Ferrous sulfate Leach Solution in Conference Bacterial Leaching 1977 Schwartz W. (Ed.) Verlag Chemie New
- MACDONALD, D. G., CLARK, R. H. (1970) zit. in NEMATI et al. (1998)
- MARKSYAN, G. E., (1972) zit. in SAND et al. (1991)
- MAZUELOS, A., CARRANZA, F., PALENCIA, I., ROMERO, R. (2000). “High efficiency reactor for the biooxidation of ferrous iron” Hydrometallurgy 58 (2000) 269-275
- McCARTY, P.L.: „Thermodynamics of biological synthesis and growth. *Advances in Water Poll. Res*”, Proc. of the 2nd Int.Conf., Tokyo 1964, Pergamon Press, Vol. 2, 169-199 (1965)
- MCGORAN, C. J. M., DUNCAN, D. W., WALDEN, C. C. (1969) zit. in NEMATI et al. (1998)
- MESA, M.M., ANDRADES, J. A., MACIAS, M., CANTERO, D. (2002a). “Biological oxidation of ferrous iron: study of bioreactor efficiency” Journal of Chemical Technology and Biotechnology 79: 163-170
- MESA, M.M., MACIAS, M., CANTERO, D. (2002b). “Mathematical Model of the Oxidation of Ferrous Iron by a Biofilm of Thiobacillus ferrooxidans” Biotechnol. Prog. (2002), 18, 679-685
- MOSS, F.J.; ANDERSON J.E. (1968): The effects of Environment of Bacterial Leaching Rates Proc. Aust. Inst. Min. Metall. No 225 15
- NAGPAL, S. (1996). “A Structured Model for Thiobacillus ferrooxidans Growth on Ferrous Iron” CCC 0006-3592/97/030310-10
- NEMATI, M., HARRISON, S.T.L., HANSFORD, G.S., WEBB, C. (1998). “Biological oxidation of ferrous sulphat by Thiobacillus ferrooxidans: a review on the kinetic aspects” Biochemical Engineering Journal 1 (1998) 171-190
- NEMATI, M., HARRISON, S.T.L., HANSFORD, G.S., WEBB, C. (1998). Biological oxidation of ferrous sulphate by Thiobacillus ferrooxidans: a review on the kinetic aspects. Biochemical Engineering Journal 1 (1998) 171-190
- NEMATI, M., WEBB, C. (1996). “A Kinetic Model for Biological Oxidation of Ferrous Iron by Thiobacillus ferrooxidans” Biotechnology and Bioengineering Vol.53, No 5

- NIKOLOV, L. N., KARAMANEV, D G. (1984) zit. in KARAMANEV, D. G. and NIKOLOV, L. N. (1986).
- NIKOLOV, L. N., KARAMANEV, D G., DAKOV, L., POPOVA, V. (2001). "Oxidation of Ferrous Iron by *Thiobacillus ferrooxidans* in a Full-Scale Rotating Biological Contactor", Environmental Progress (Vol. 20, No. 4) 247-250
- NORRIS, P. R., BARR, D. W., HINSON, D. (1988) zit. in SAND et al. (1991)
- OKEREKE, A., STEVENS JR, S. E. (1991) zit. in NEMATI et al. (1998)
- OLEM, H., UNZ, R. F. (1980) zit. in KARAMANEV, D. G. and NIKOLOV, L. N. (1986).
- PAGELLA, C., PEREGO, P., ZILLI, M., (1996) zit. in NEMATI et al. (1998)
- PEIFFER, S.; PEINE, A. (1999): Endbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben: „Untersuchung der Neutralisationsprozesse in Sedimenten saurer Braunkohletagebaueseen zur Abschätzung der Langzeitentwicklung“, FZK: 02WB95709
- PESIC, B., OLIVER, D. J., WICHLACZ, P. (1988). "An Electrochemical Method of Measuring the Oxidation Rate of Ferrous to Ferric Iron with Oxygen in the Presence of *Thiobacillus ferrooxidans*" Biotechnology and Bioengineering, Vol. 33, Pp. 428-439 (1989)
- REGENSPRUNG, S., BRAND A., PEIFFER, S. (2004): Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes, Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 1185-1197
- ROSSI, G. (1991). "Bio Hydro Metallurgy"
- RUSIN, P., QUINTANA, L., CASSELLS, J. (1993). "Enhancement of Copper and Molybdenum Bioextraction from sulfide ore through nutrient balance and the addition of *Thiobacillus Cuprinus*" Minerals Engineering Vol. 6, Nos. 8-10, pp. 977-989
- SAMPSON, M. I., BLAKE II, R. C. (1999). "The Cell Attechment And Oxygen Consumption Of Two Strains Of *Thiobacillus Ferrooxidans*" Minerals Engineering, Vol 12, No. 6, pp. 671-686 (1999)
- SAND, W. (1989) "Ferric Iron reduction by *Thiobacillus ferrooxidans* at extremely low pH-values" Biogeochemistry 7: 195-201 (1989)
- SAND, W., ROHDE, K., SOBOTKE, B., ZENNECK, C. (1991). "Evaluation of *Leptospirillum ferrooxidans* for leaching" Applied and Environmental Microbiology (1992) 85-92
- SHRIHARI, R. K., GANDHI, K. S. (1990) zit. in NEMATI et al. (1998)
- SILVER, M. (1978) zit. in NEMATI et al. (1998)
- SILVERMAN, M. P., LUNDGREN, D. G. (1959) zit. In NEMATI et al. (1998)
- SMITH, J. R., LUTHY, G. R., MIDDLETON, A. C. (1988). "Microbial ferrous iron oxidation in acidic solution" Journal WPCF, Vol. 60, Nr. 4, S. 518-530

SUZUKI, I., LIZAMA, H. M., TACKABERRY, P. D. (1989). "Competitive Inhibiton of Ferrous Iron Oxidation by Thiobacillus ferrooxidans by Increasing Concentration of Cells" Applied an Environmental Mikrobiology, Vol. 55, No. 5., p. 1117-1121

TIJHUIS, L., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., HEIJNEN, J. J. (1994) zit. In Ebrahimi et al. (2004)

TORMA, A. E. (1977) zit. in NEMATI et al. (1998)

TUOVINEN O.H. (1972): Microbiological Aspects in the Leaching of Uranium by Thiobacillus ferrooxidans Atom. Energy 10 251

TUOVINEN, O. H., NIEMELA, S. I. UND GYLLENBERG, H. G. (1971). „Effect of mineral nutrients and organic Substances on the development of Thiobacillus ferrooxidans“ Biotechnology and Bioengineering Vol XIII 517-527

WOOD, T. A., MURRAY, K. R., BURGESS, J. G. (2001). "Ferrous sulphate oxidation using Thiobacillus ferrooxidans cells immobilised on sand for the purpose of treating acid mine-drainage" Appl. Microbiol. Biotechnol. 56: 560-565

Anhang

Inhalt

1. Versuchsprotokoll „Untersuchungen zur Feinstmahlung von Pigmenten“; UVR-FIA GmbH, Freiberg, 25.09.2007
2. Bericht „Untersuchung über die Einsatzmöglichkeit von Eisenhydroxisulfat und daraus hergestellter Produkte als Pigment in Anstrichstoffen“, WOLA GmbH, Wolfen, Teil 1 vom 18.10.2005 und Teil 2 vom 12.07.2007
3. Bericht „Herstellung von Anstrichstoffen mit den Pigmenten Nocchten-Ocker und Nocchten-Rot“, WOLA Chemisch-technische Erzeugnisse GmbH, Wolfen, 28.11.2007
4. Abschlussbericht zum Arbeitspaket 4 „Applikation und Verwertung von Eisenhydroxidschlamm in der keramischen und Baustoffe produzierenden Industrie“, KBE Keramische Beratung & Entwicklung, Meißen, Januar 2008
5. Datenblätter für die hergestellten EHS-Produkte Nocchten-Ocker und Nocchten-Rot



Versuchsprotokoll
Untersuchungen zur Feinstmahlung von Pigmenten

Auftraggeber (AG): G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH
Gewerbepark „Schwarze Kiefern“
09633 Halsbrücke

Bearbeiter beim AG: Herr Dr. Janneck

Auftrag Nummer: 7230/02

Auftragnehmer (AN): UVR-FIA Verfahrensentwicklung-
Umweltschutztechnik-Recycling GmbH
Chemnitzer Straße 40
09599 Freiberg/Sachsen

Bearbeiter beim AN: Dipl.-Ing. (FH) M. Rutz

Bearbeitungszeitraum: KW 37 – KW 39 2007

Freiberg, den 25.09.2007

Dr.-Ing. A. Kamptner

Dipl.-Ing. (FH) M. Rutz

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Zusammenfassung	3
2. Aufgabenstellung	3
3. Versuchsdurchführung	3
3.1. Partikelgrößenverteilung	3
3.2. Trockensubstanzbestimmung	3
3.3. Versuchsaufbau	3
4. Versuchsergebnisse und Auswertung	4
4.1. Versuchsmaterial	4
4.2. Versuche zur Deagglomeration mit einer Stiftmühle	4
4.3. Versuche zur Klassierung mit einem Sichter	4
5. Schlussfolgerungen	7

1. Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchungen zur Feinstmahlung von Pigmenten wurde eine Technologie erfolgreich erprobt, welches aus den Ausgangsmaterialien Eisenoxid und Eisenhydroxisulfat die Gewinnung technischer Produkte $< 20 \mu\text{m}$ ermöglicht. Die Kombination einer Deagglomeration des getrockneten Aufgabematerials mit einer Stiftmühle und der Klassierung des Mahlprodukts mit einem Sichter führt dabei zu dem gewünschten Ergebnis. Je nach Ausgangsmaterial sind dazu eine oder zwei Aufbereitungsstufen notwendig, um ein technisches Produkt $< 20 \mu\text{m}$ mit einem Masseausbringen von mindestens 50 % zu erzeugen.

2. Aufgabenstellung

Das Ziel der Untersuchungen bestand in der Erprobung einer Technologie zur Feinstmahlung von Pigmenten auf ein technisches Produkt $< 20 \mu\text{m}$. Die dabei verwendeten Ausgangsmaterialien Eisenoxid und Eisenhydroxysulfat wurden dazu zunächst mit einer Stiftmühle deagglomeriert und anschließend mit einem Sichter klassiert.

3. Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen wurden in den KW 37 – 39 2007 durchgeführt.

3.1. Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilungen wurden durch Lasergrauulometrie (Trockenmessung) mit dem Gerät Helos KFS Oasis der Fa. Sympatec nach DIN ISO 13320-1 ermittelt.

3.2. Trockensubstanzbestimmung

Die Bestimmung der Trockensubstanz beziehungsweise Feuchte wurde mit einer Trockenwaage MA 40 der Fa. Sartorius nach DIN 51078 durchgeführt.

3.3. Versuchsaufbau

Stiftmühle Rekord A (Fa. Gebrüder Jehmlich GmbH)

Mikropex Spiralwindsichter MP 132 (Fa. Hosokawa Alpine AG)

4. Versuchsergebnisse und Auswertung

4.1. Versuchsmaterial

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen dienten ca. 80 kg Eisenoxid und ca. 71 kg Eisenhydroxisulfat. In den Proben waren vereinzelt Metall und Kunststoff zu finden.

Die Partikelgrößenverteilung des Eisenoxids (Aufgabematerial) zeigt Anlage 1. Dessen Feuchte wurde mit 0,6 M-% bestimmt. Im Aufgabematerial konnten vereinzelt Agglomerate beobachtet werden, die bis zu einige Millimeter groß waren.

Anlage 2 zeigt die Partikelgrößenverteilung des Eisenhydroxisulfats (Ausgangsmaterial). Die Feuchte des Materials wurde mit 4,6 M-% bestimmt und es konnten zahlreiche Agglomerate bis zu einigen Millimetern Größe beobachtet werden.

Entsprechend der Vorgabe des Auftraggebers wurde zuerst das Eisenoxid verarbeitet. Vor der anschließenden Verarbeitung des Eisenhydroxisulfats wurden alle produktberührenden Oberflächen nach Absprache mit dem Auftraggeber gründlich trocken gereinigt, um Verunreinigungen des Materials untereinander weitestgehend auszuschließen.

4.2. Versuche zur Deagglomeration mit einer Stiftmühle

Das Aufgabematerial wurde in Anlehnung an Erfahrungswerte der orientierenden Versuche zur Feinstmahlung von Eisenhydroxisulfat und Eisenoxid in einer Labor-Kugelmühle (unser Angebot 07-053 vom 29.03.2007) zunächst bei 105 °C in einem Trockenschrank getrocknet. Die Deagglomeration in der Stiftmühle erfolgte mit frisch aus dem Trockenschrank entnommenem Material, da dies gegenüber vergleichbarem Material bei Raumtemperatur fließfähiger ist und weniger zu Anhaftungen an produktberührenden Teilen führt.

Im Rahmen der Versuche konnten keine signifikanten Anhaftungen des Versuchsmaterials an der Oberfläche der produktberührenden Maschinenteile festgestellt werden.

Die Partikelgrößenverteilung des Eisenoxids verschob sich nach Durchsatz durch die Stiftmühle nur geringfügig in den feineren Bereich (Anlage 3), wohingegen die im Aufgabematerial beobachteten Agglomerate weitestgehend verschwanden.

Bei der Deagglomeration des Eisenhydroxisulfats konnte entsprechend Anlage 4 deutlich eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung in den feineren Bereich beobachtet werden. Weiterhin konnte eine deutliche Reduktion der im Aufgabematerial beobachteten Agglomerate festgestellt werden.

4.3. Versuche zur Klassierung mit einem Sichter

Das in der Stiftmühle deagglomerierte Material wurde für die Versuche mit dem Sichter zur Erzeugung eines technischen Produktes $< 20 \mu\text{m}$ verwendet, wobei die Verarbeitung bei Raumtemperatur erfolgte. Im Rahmen der Untersuchungen wurden verschiedene Versuchsparameter variiert.

Die Verarbeitung des deagglomerierten Ausgangsmaterials erbrachte im Fall des Eisenoxids ein technisches Produkt mit 98 % $< 10,5 \mu\text{m}$ (Anlage 5) und im Fall des Eisenhydroxisulfats ein technisches Produkt mit 98 % $< 14,1 \mu\text{m}$ (Anlage 6), wobei sich

die angegebenen Partikelgrößenverteilungen stets auf Mischproben aller erzeugten technischen Produkte < 20 µm beziehen, die während der Versuche erzeugt wurden.

Die Bilanz der Versuche zur Klassierung der deagglomerierten Ausgangsmaterialien zeigen die Bilder 1 und 2.

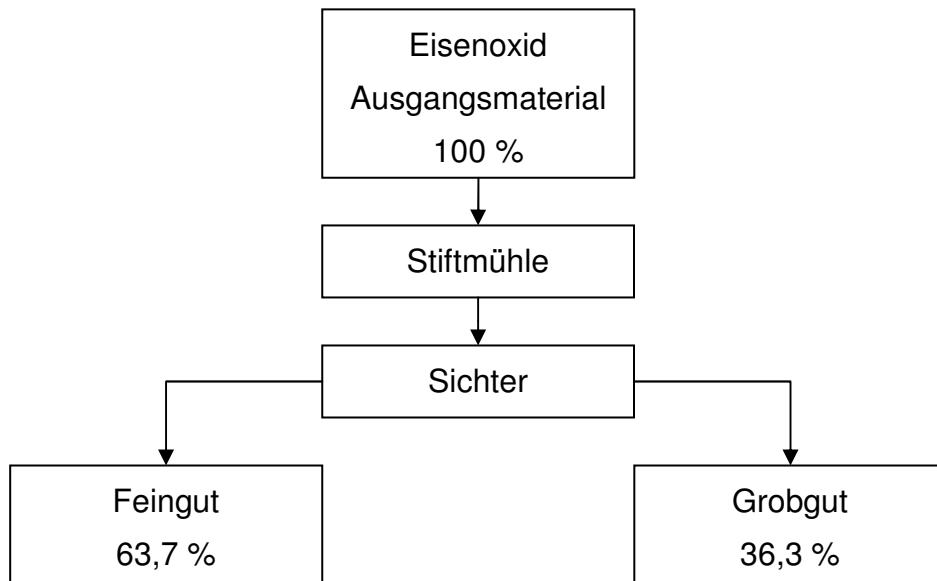


Bild 2: Bilanz der Versuche mit dem Eisenoxid

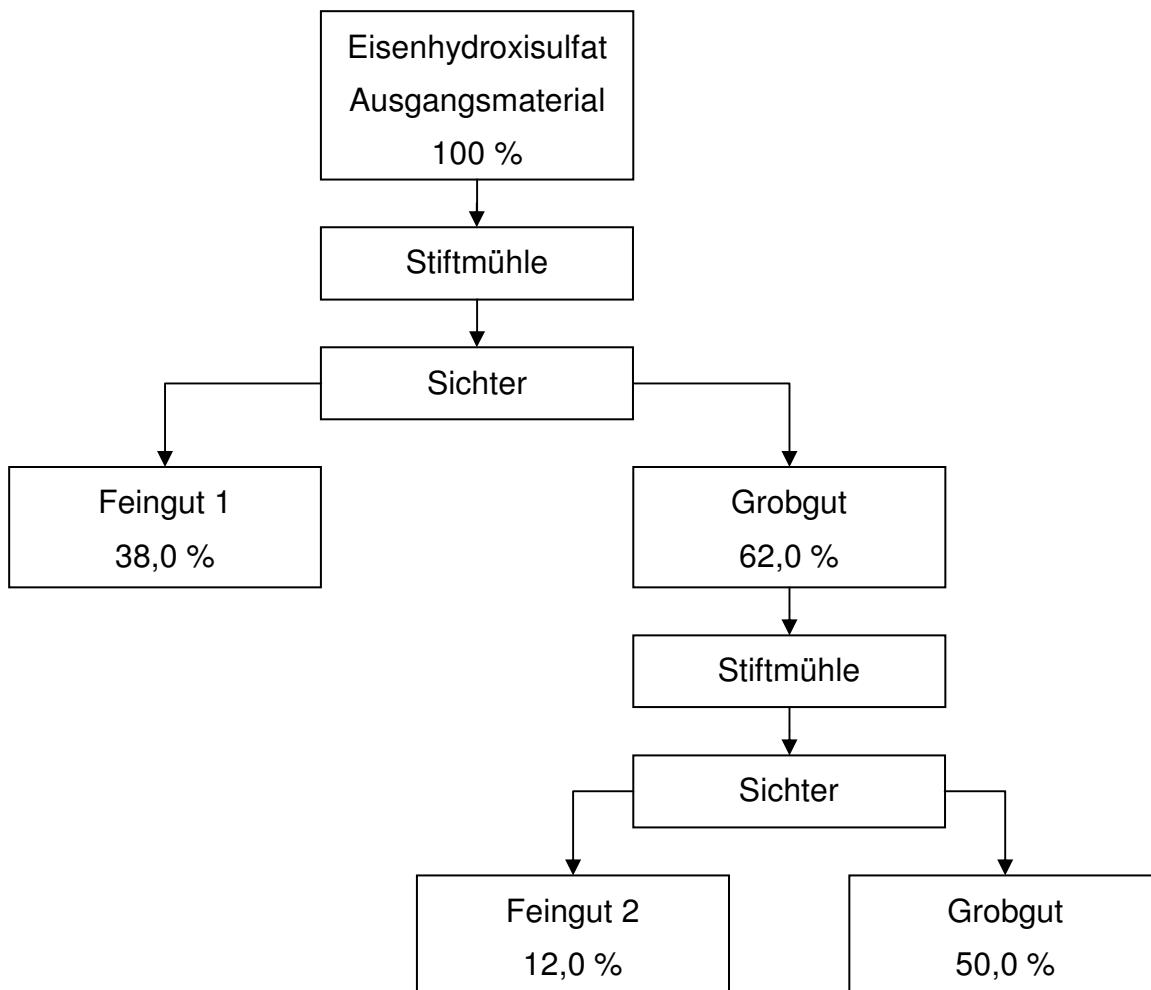


Bild 3: Bilanz der Versuche mit dem Eisenhydroxisulfat

Die Klassierung des Eisenoxids führte bereits durch einmaliges Sichten des deagglomerierten Aufgabematerials zu einer Produktmenge von 63,7 %. Bei der Verarbeitung des Eisenhydroxisulfats konnte selbst durch zweimalige Deagglomeration und Klassierung nur eine gegenüber der Aufbereitung des Eisenoxids geringere Produktmenge von 50,0 % bezogen auf das Aufgabematerial gewonnen werden. Dabei wurde das durch die erste Klassierung erzeugte Grobgut analog zu der Deagglomeration des Aufgabematerials erneut aufbereitet.

Im Rahmen der Versuche mit dem Sichter konnten keine signifikanten Anhaftungen von Material an produktberührenden Teilen beobachtet werden.

Die für die Versuche verwendeten Filtersäcke des Sichters wurden für weitere Versuche zurückgestellt.

5. Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Feinstmahlung von Eisenoxid und Eisenhydroxisulfat zur Erzeugung eines technischen Produktes $< 20 \mu\text{m}$ durch Kombination einer Deagglomeration in einer Stiftmühle und Klassierung in einem Sichter möglich ist.

Positiv äußert sich die Verarbeitung von trockenem, möglichst erwärmten Aufgabematerials, indem sich dessen Fließfähigkeit erhöht wird und dessen Neigung zu Anhaftungen sinkt.

In Bezug auf eine technische Umsetzung des Verfahrens kann bei dem Auftragnehmer mit überschaubaren Investitionskosten eine Stiftmühle angepasst werden, mit der höhere Umfangsgeschwindigkeiten realisiert werden können, die voraussichtlich zu verbesserten Ergebnissen führen.

Anhand der vorliegenden Menge an Ausgangsmaterial konnte erst im Verlauf der Versuche mit dem Sichter ein Gleichgewichtszustand erzielt werden.

Die dabei abgetrennten Fertigprodukte waren teilweise deutlich feiner als die vorgegebene Korngrößenverteilung $< 20 \mu\text{m}$. Mit veränderten Sichtereinstellungen und einem Gleichgewichtszustand des Sichters erscheint bei einer technischen Umsetzung des Verfahrens ein größeres Masseausbringen an Feingut realistisch.

Anlagenverzeichnis

- Anlage 1 Partikelgrößenverteilung Eisenoxid – Ausgangsmaterial (Probe 11)
- Anlage 2 Partikelgrößenverteilung Eisenhydroxisulfat – Ausgangsmaterial (Probe 15)
- Anlage 3 Partikelgrößenverteilung Eisenoxid – Produkt Stiftmühle
- Anlage 4 Partikelgrößenverteilung Eisenhydroxisulfat – Produkt Stiftmühle
- Anlage 5 Partikelgrößenverteilung Eisenoxid – Produkt Sichter
- Anlage 6 Partikelgrößenverteilung Eisenhydroxisulfat – Produkt Sichter

SYMPATEC HELOS (H2023) & RODOS, R3: 0.5/0.9...175µm 2007-09-10, 11:21:48

Benutzerparameter:

Auftraggeber: G.E.O.S. Freiberg
Bearbeiter: Rutz/Zeunert
Probenahmestelle: Eisenoxid

Kostenträgernummer: 7230/02
Datum Probenahme: 10.09.2007
Einstellungen: Ausgangsmaterial

Auswertung: WINDOX 5.3.0.0, LD

Referenzmessung: 09-10 11:21:31
Kontamination: 0,00 %

Produkt: Eisenhydroxisulfat (Probe 15)
Dichte: 0,00 g/cm³
Formfaktor: 1,00
C_{opt} = 23,40 %

Triggerbedingung: Start 2% opt. Konzentration

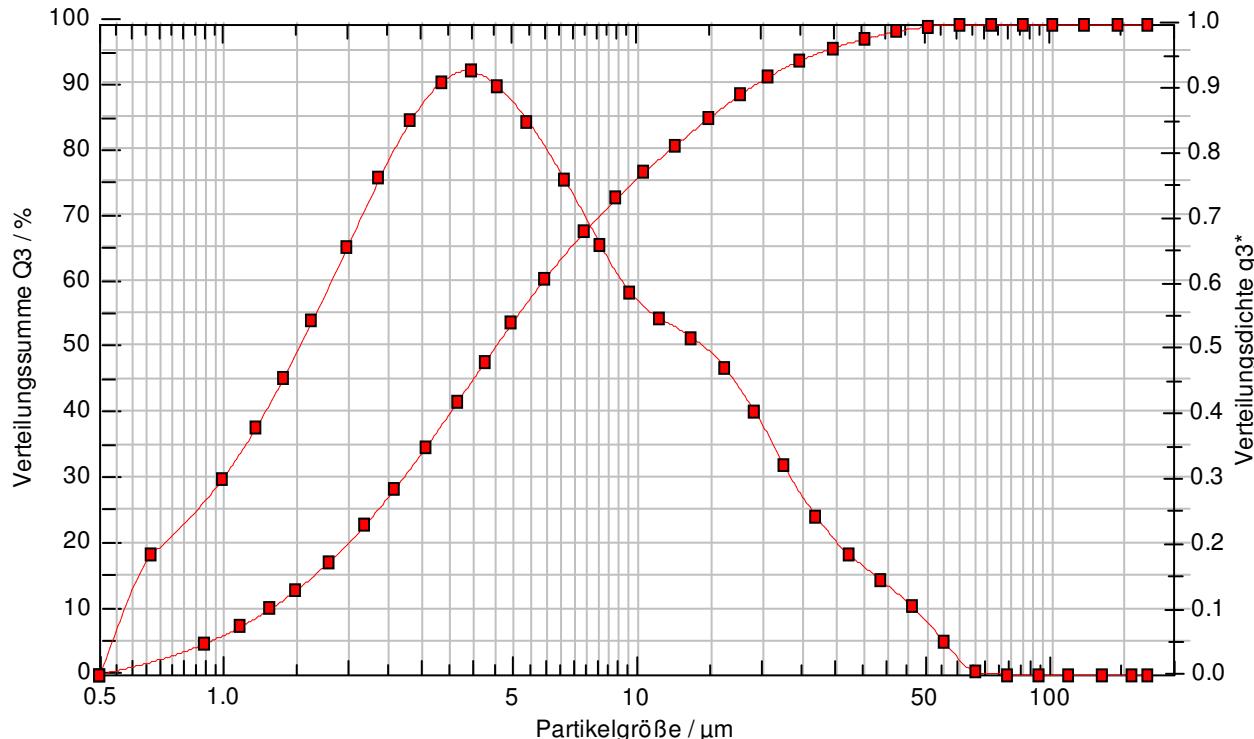
Zeitbasis: 100,00 ms
Start: c.opt >= 2%
Gültigkeit: immer
Stop: 3s c.opt <= 2% oder 30s Echtzeit

Dispergiermethode: 3 bar, 50 % FR, 3 mm Betthöhe
Druck: 3,02 bar, Vakuum: 86,00 mbar
Dosierer: VIBRI
Förderrate: 50,00 %
Gutbetthöhe: 3,00 mm

Verteilungssumme

x ₀ /µm	Q ₃ /%						
0,90	4,73	3,70	42,01	15,00	85,45	61,00	99,97
1,10	7,36	4,30	48,06	18,00	89,18	73,00	100,00
1,30	10,11	5,00	53,97	21,00	91,88	87,00	100,00
1,50	12,94	6,00	60,70	25,00	94,31	103,00	100,00
1,80	17,26	7,50	68,07	30,00	96,23	123,00	100,00
2,20	22,97	9,00	73,29	36,00	97,69	147,00	100,00
2,60	28,51	10,50	77,21	43,00	98,80	175,00	100,00
3,10	35,01	12,50	81,35	51,00	99,58		

x₁₀ = 1,29 µm x₅₀ = 4,53 µm x₈₀ = 11,85 µm d' = 7,21 µm n = 1,00
x₉₀ = 18,91 µm x₉₈ = 37,95 µm x₉₉ = 45,04 µm S_v = 2,00 m²/cm³
Q₅ = 53,97 % Q₄₅ = 99,00 % Q₉₀ = 100,00 % S_m = <E06>



SYMPATEC HELOS (H2023) & RODOS, R3: 0.5/0.9...175µm 2007-09-13, 10:16:14

WARNUNG: Vermutlich Meßbereichsüberschreitung durch grobe Partikel.

Benutzerparameter:

Auftraggeber:
Bearbeiter: Rutz/Tietze
Probenahmestelle: Eisenhydroxisulfat

Kostenträgernummer: 7230
Datum Probenahme:
Einstellungen: Ausgangsmaterial

Auswertung: WINDOX 5.3.0.0, LD

Referenzmessung: 09-13 10:15:54
Kontamination: 0,00 %

Produkt: Eisenoxid (Probe 11)

Dichte: 4,90 g/cm³
Formfaktor: 1,00
C_{opt}= 6,80 %

Triggerbedingung: Start 2% opt. Konzentration

Zeitbasis: 100,00 ms
Start: c.opt >= 2%
Gültigkeit: immer
Stopp: 3s c.opt <= 2% oder 30s Echtzeit

Dispergiermethode: 3 bar, 30 % FR, 2 mm Betthöhe

Druck: 3,03 bar, Vakuum: 92,00 mbar
Dosierer: VIBRI
Förderrate: 50,00 %
Gutbetthöhe: 2,00 mm

Verteilungssumme

x ₀ /µm	Q ₃ /%						
0,90	1,26	3,70	13,77	15,00	55,08	61,00	82,37
1,10	1,94	4,30	17,05	18,00	60,18	73,00	84,15
1,30	2,66	5,00	20,89	21,00	64,09	87,00	85,78
1,50	3,41	6,00	26,15	25,00	67,99	103,00	87,93
1,80	4,60	7,50	33,19	30,00	71,60	123,00	91,50
2,20	6,31	9,00	39,14	36,00	74,82	147,00	96,19
2,60	8,15	10,50	44,12	43,00	77,69	175,00	100,00
3,10	10,62	12,50	49,58	51,00	80,17		

$$x_{10} = 2,97 \mu\text{m}$$

$$x_{90} = 114,61 \mu\text{m}$$

$$Q_5 = 20,89 \%$$

$$x_{50} = 12,69 \mu\text{m}$$

$$x_{98} = 160,28 \mu\text{m}$$

$$Q_{45} = 78,31 \%$$

$$x_{80} = 50,45 \mu\text{m}$$

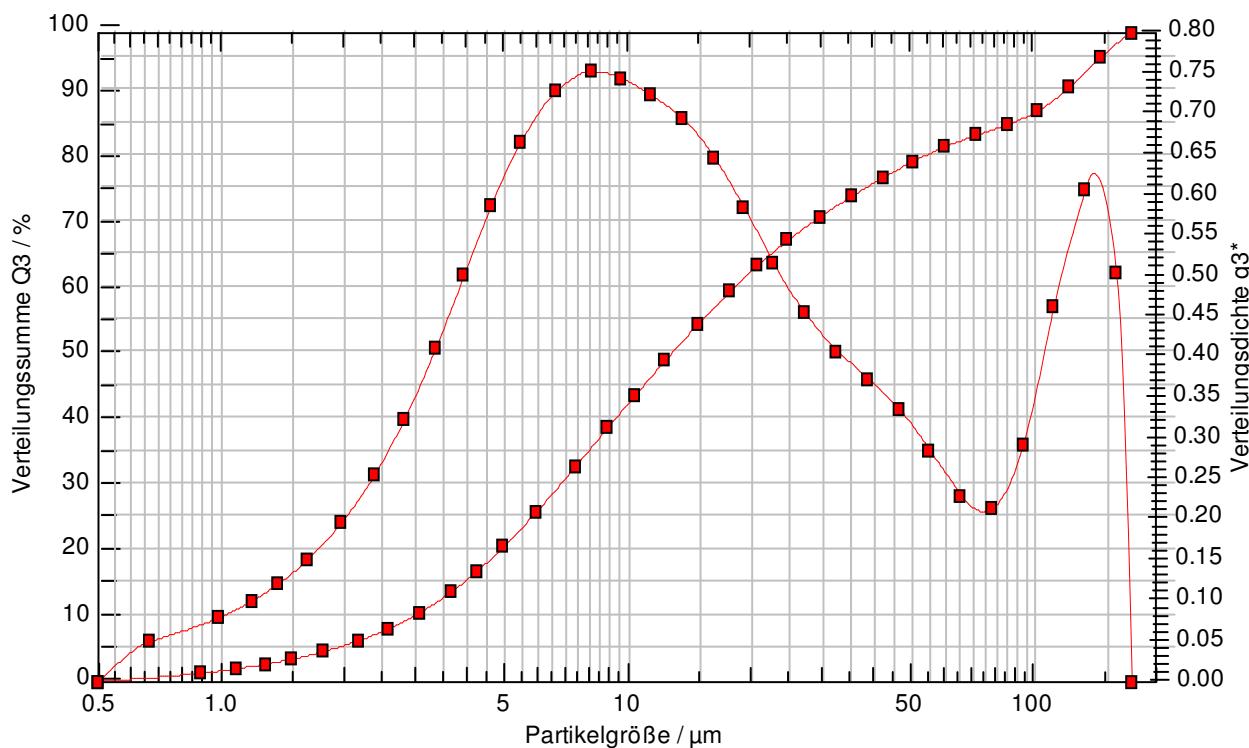
$$x_{99} = 167,64 \mu\text{m}$$

$$Q_{90} = 86,19 \%$$

$$d' = 25,18 \mu\text{m}$$

$$S_V = 0,88 \text{ m}^2/\text{cm}^3$$

$$S_m = 1804,06 \text{ cm}^2/\text{g}$$



SYMPATEC HELOS (H2023) & RODOS, R3: 0.5/0.9...175µm 2007-09-11, 08:16:47

Benutzerparameter:

Auftraggeber: GEOS Freiberg
Bearbeiter: Rutz/Zeunert
Probenahmestelle: Eisenoxid

Kostenträgernummer: 7230/02
Datum Probenahme: 11.09.2007
Einstellungen: Produkt Stiftmühle

Auswertung: WINDOX 5.3.0.0, LD

Referenzmessung: 09-11 08:16:29
Kontamination: 0,00 %

Produkt: Eisenhydroxisulfat

Dichte: 0,00 g/cm³
Formfaktor: 1,00
C_{opt} = 16,09 %

Triggerbedingung: Start 2% opt. Konzentration

Zeitbasis: 100,00 ms
Start: c.opt >= 2%
Gültigkeit: immer
Stop: 3s c.opt <= 2% oder 30s Echtzeit

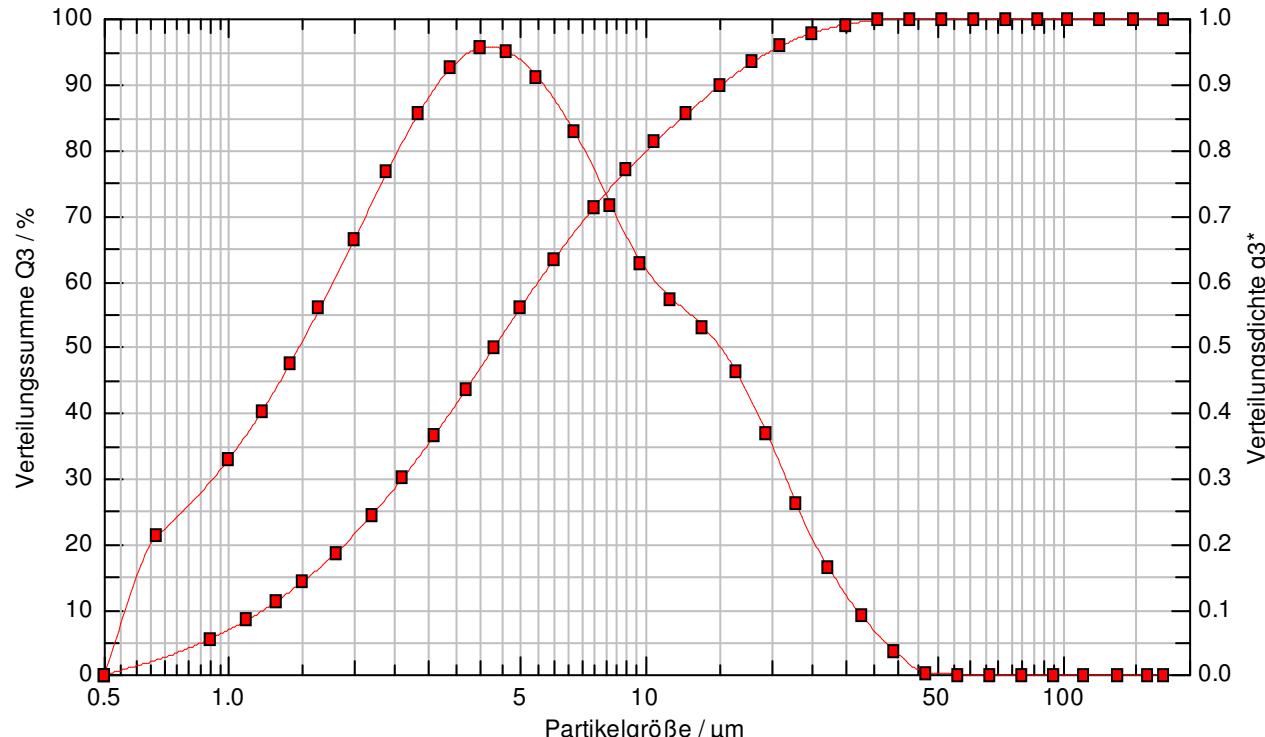
Dispergiermethode: 3 bar, 50 % FR, 3 mm Betthöhe

Druck: 3,01 bar, Vakuum: 89,00 mbar
Dosierer: VIBRI
Förderrate: 50,00 %
Gutbetthöhe: 3,00 mm

Verteilungssumme

x ₀ /µm	Q ₃ /%						
0,90	5,43	3,70	43,56	15,00	89,64	61,00	100,00
1,10	8,30	4,30	49,79	18,00	93,29	73,00	100,00
1,30	11,21	5,00	56,01	21,00	95,75	87,00	100,00
1,50	14,16	6,00	63,22	25,00	97,72	103,00	100,00
1,80	18,58	7,50	71,24	30,00	99,00	123,00	100,00
2,20	24,36	9,00	76,91	36,00	99,71	147,00	100,00
2,60	29,93	10,50	81,11	43,00	99,98	175,00	100,00
3,10	36,46	12,50	85,45	51,00	100,00		

x₁₀ = 1,22 µm x₅₀ = 4,32 µm x₉₀ = 15,30 µm x₉₈ = 26,10 µm x₉₉ = 29,98 µm d' = 6,45 µm n = 1,11
Q₅ = 56,01 % Q₄₅ = 99,99 % Q₉₀ = 100,00 % S_V = 2,11 m²/cm³
S_m = <E06>



SYMPATEC HELOS (H2023) & RODOS, R3: 0.5/0.9...175µm2007-09-16, 08:17:58

WARNUNG: Vermutlich Meßbereichsüberschreitung durch grobe Partikel.

Benutzerparameter:

Auftraggeber:
Bearbeiter: Rutz/Tietze
Probenahmestelle: Eisenhydroxisulfat

Kostenträgernummer: 7230/02
Datum Probenahme: Eisenoxid
Einstellungen: Produkt Stiftmühle

Auswertung: WINDOX 5.3.0.0, LD

Referenzmessung: 09-16 08:17:38
Kontamination: 0,00 %

Produkt: Eisenoxid

Dichte: 4,90 g/cm³
Formfaktor: 1,00
C_{opt} = 5,15 %

Triggerbedingung: Start 2% opt. Konzentration

Zeitbasis: 100,00 ms
Start: c.opt >= 2%
Gültigkeit: immer
Stopp: 3s c.opt <= 2% oder 30s Echtzeit

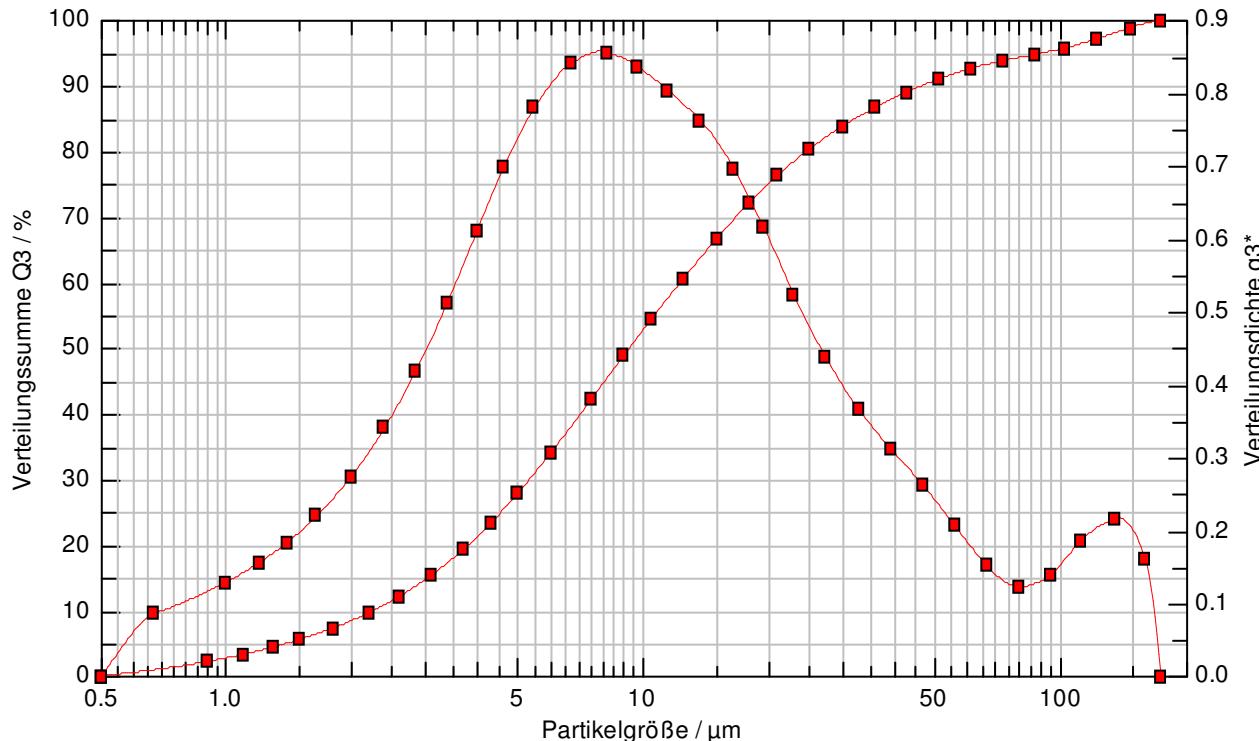
Dispergiermethode: 3 bar, 30 % FR, 2 mm Betthöhe

Druck: 3,04 bar, Vakuum: 88,00 mbar
Dosierer: VIBRI
Förderrate: 50,00 %
Gutbetthöhe: 2,00 mm

Verteilungssumme

x ₀ /µm	Q ₃ /%						
0,90	2,18	3,70	19,29	15,00	66,65	61,00	92,55
1,10	3,30	4,30	23,28	18,00	72,16	73,00	93,73
1,30	4,43	5,00	27,86	21,00	76,28	87,00	94,67
1,50	5,57	6,00	34,04	25,00	80,25	103,00	95,68
1,80	7,31	7,50	42,18	30,00	83,71	123,00	97,11
2,20	9,69	9,00	48,95	36,00	86,61	147,00	98,78
2,60	12,16	10,50	54,54	43,00	89,01	175,00	100,00
3,10	15,35	12,50	60,62	51,00	90,95		

x₁₀ = 2,25 µm x₅₀ = 9,28 µm x₉₀ = 47,10 µm x₉₈ = 135,80 µm
 Q₅ = 27,86 % Q₄₅ = 89,49 % x₉₉ = 152,07 µm Q₉₀ = 94,86 % d' = 15,80 µm S_V = 1,16 m²/cm³
 S_m = 2369,62 cm²/g n = 0,86



SYMPATEC HELOS (H2023) & RODOS, R3: 0.5/0.9...175µm 2007-09-12, 09:47:51

Benutzerparameter:

Auftraggeber: GEOS Freiberg
Bearbeiter: Rutz/Zeunert
Probenahmestelle: Eisenoxid

Kostenträgernummer: 7230/02
Datum Probenahme: 11.09.2007
Einstellungen: Produkt Sichter

Auswertung: WINDOX 5.3.0.0, LD

Referenzmessung: 09-12 09:47:35
Kontamination: 0,00 %

Produkt: Eisenoxid - Probe 11a

Dichte: 0,00 g/cm³
Formfaktor: 1,00
C_{opt} = 24,46 %

Triggerbedingung: Start 2% opt. Konzentration

Zeitbasis: 100,00 ms
Start: c.opt >= 2%
Gültigkeit: immer
Stopp: 3s c.opt <= 2% oder 30s Echtzeit

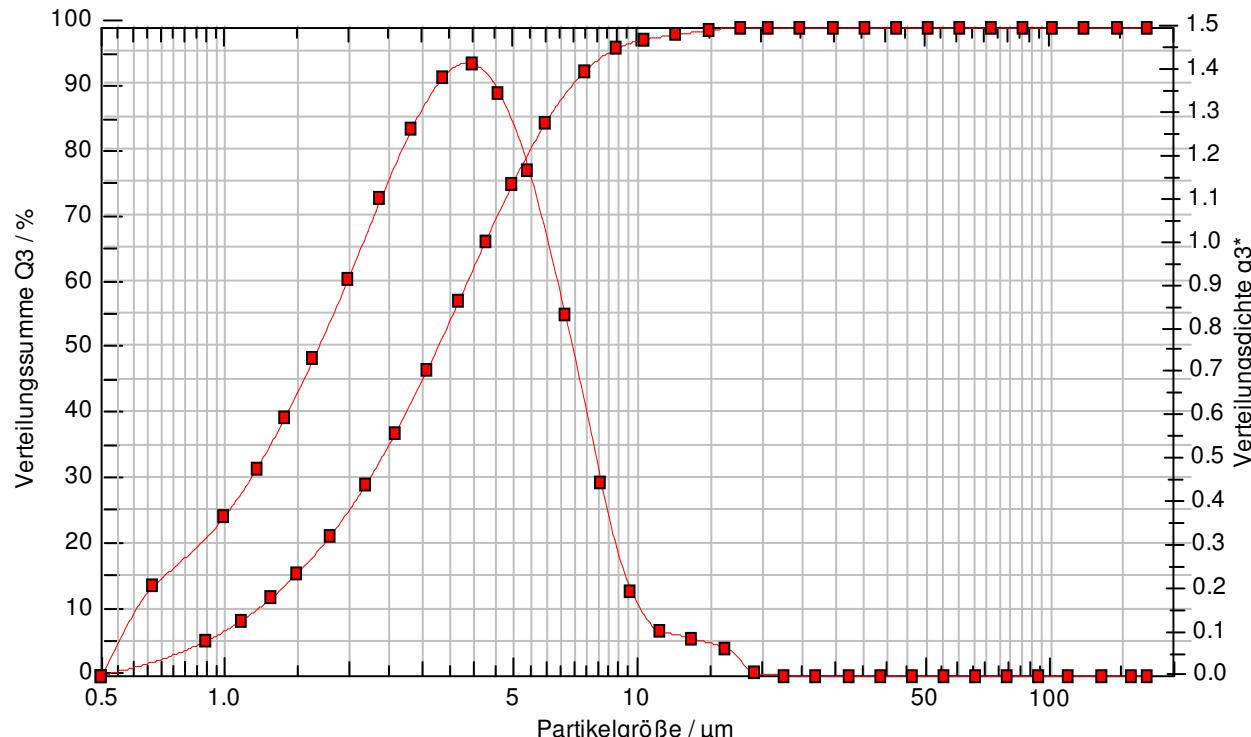
Dispergiermethode: 3 bar, 50 % FR, 3 mm Betthöhe

Druck: 3,03 bar, Vakuum: 94,00 mbar
Dosierer: VIBRI
Förderrate: 50,00 %
Gutbetthöhe: 3,00 mm

Verteilungssumme

x ₀ /µm	Q ₃ /%						
0,90	5,31	3,70	57,76	15,00	99,46	61,00	100,00
1,10	8,51	4,30	67,00	18,00	99,97	73,00	100,00
1,30	11,98	5,00	75,83	21,00	100,00	87,00	100,00
1,50	15,68	6,00	85,10	25,00	100,00	103,00	100,00
1,80	21,50	7,50	93,18	30,00	100,00	123,00	100,00
2,20	29,49	9,00	96,71	36,00	100,00	147,00	100,00
2,60	37,49	10,50	98,02	43,00	100,00	175,00	100,00
3,10	47,14	12,50	98,79	51,00	100,00		

x₁₀ = 1,19 µm x₅₀ = 3,26 µm x₉₀ = 6,91 µm x₉₈ = 10,47 µm x₉₉ = 13,28 µm d' = 4,10 µm n = 1,70
Q₅ = 75,83 % Q₄₅ = 100,00 % Q₉₀ = 100,00 % S_V = 2,49 m²/cm³
S_m = <E06>



SYMPATEC HELOS (H2023) & RODOS, R3: 0.5/0.9...175µm 2007-09-18, 07:46:02

Benutzerparameter:

Auftraggeber: GEOS Freiberg
Bearbeiter: Rutz/Grandissa
Probenahmestelle: Eisenhydroxisulfat

Kostenträgernummer: 7230/02

Datum Probenahme: 19.09.2007

Einstellungen: Produkt Sichter

Auswertung: WINDOX 5.3.0.0, LD

Referenzmessung: 09-18 07:45:44
Kontamination: 0,00 %

Produkt: Eisenhydroxisulfat - Probe 15a

Dichte: 3,04 g/cm³
Formfaktor: 1,00
C_{opt} = 27,95 %

Triggerbedingung: Start 2% opt. Konzentration

Zeitbasis: 100,00 ms
Start: c.opt >= 2%
Gültigkeit: immer
Stop: 3s c.opt <= 2% oder 30s Echtzeit

Dispergiermethode: 3 bar, 50 % FR, 3 mm Betthöhe

Druck: 3,01 bar, Vakuum: 89,00 mbar
Dosierer: VIBRI
Förderrate: 50,00 %
Gutbetthöhe: 3,00 mm

Verteilungssumme

x ₀ /µm	Q ₃ /%						
0,90	8,04	3,70	43,70	15,00	98,66	61,00	100,00
1,10	11,59	4,30	50,16	18,00	99,59	73,00	100,00
1,30	14,84	5,00	57,56	21,00	99,97	87,00	100,00
1,50	17,82	6,00	67,42	25,00	100,00	103,00	100,00
1,80	21,94	7,50	79,66	30,00	100,00	123,00	100,00
2,20	26,95	9,00	88,22	36,00	100,00	147,00	100,00
2,60	31,62	10,50	93,38	43,00	100,00	175,00	100,00
3,10	37,18	12,50	96,81	51,00	100,00		

x₁₀ = 1,01 µm

x₅₀ = 4,29 µm

x₈₀ = 7,56 µm

d' = 5,40 µm

n = 1,34

x₉₀ = 9,52 µm

x₉₈ = 14,11 µm

x₉₉ = 16,10 µm

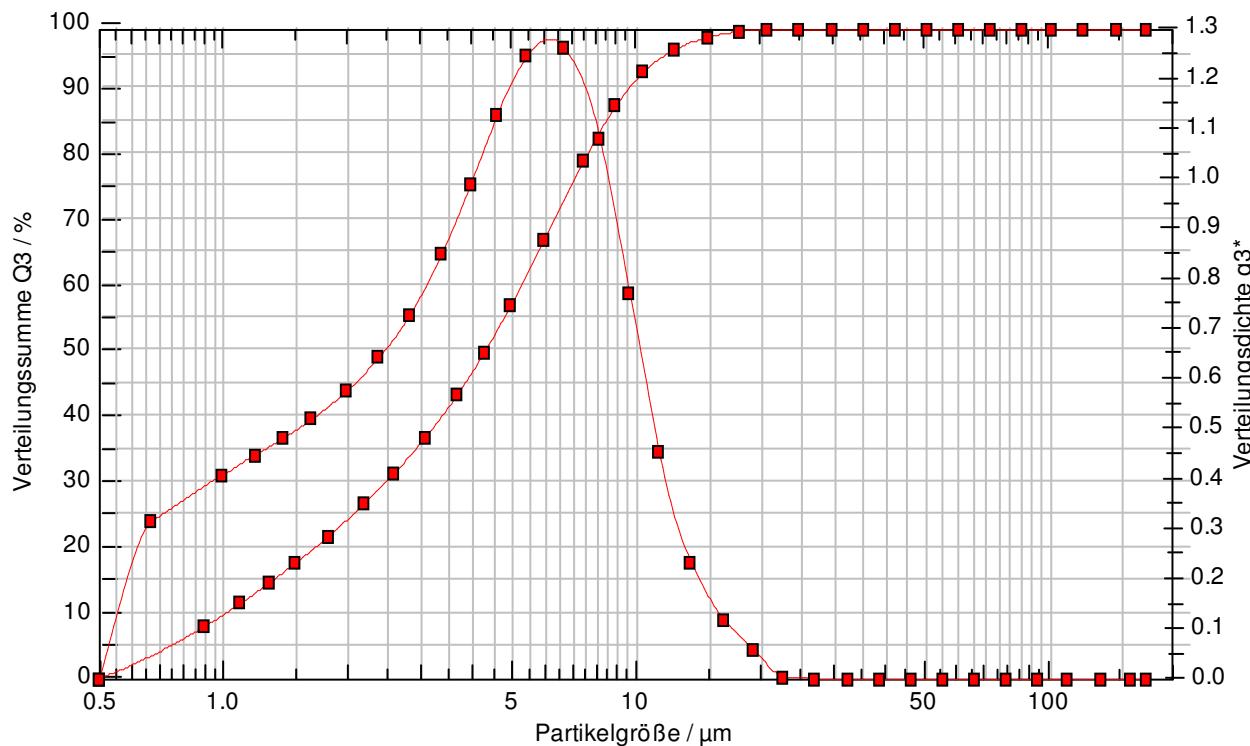
S_v = 2,37 m²/cm³

Q₅ = 57,56 %

Q₄₅ = 100,00 %

Q₉₀ = 100,00 %

S_m = <E06>





Bericht

Untersuchung über die Einsatzmöglichkeit von
Eisenhydroxisulfat
und daraus hergestellter Produkte
als Pigment in Anstrichstoffen

Bearbeiter:
Dipl.-Chem. Peter Hofmann

Auftraggeber: G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH
Gewerbepark „Schwarze Kiefern“
09633 Halsbrücke bei Freiberg/Sa.

Tel.: 03493 7 6266
Fax.: 03493 7 6267
E-mail: kontakte@wola.de

Geschäftsführer
Dieter Pöhl

Lieferanschrift:
Chemiepark Bitterfeld-Wolfen
Areal B, Wasserturmstrasse 5
06766 Bitterfeld-Wolfen

Bankverbindung
Bayerische Hypo- und
Vereinsbank Wolfen
Kto: 9015515
BLZ: 80020087
IBAN: DE 388002 0087 0009 0155 15
Handelsregister
Amtsgericht
Dessau
HRB 2380
SWIFT (BIC): HYVEDEMM462

Steuernummer: 113 105 06038
Ust.-Ident. DE 161145299

Zwischenbericht der Untersuchungen über die Einsatzmöglichkeit von Eisenhydroxysulfat (EHS) als Pigment in Anstrichstoffen

1. Beschaffenheit, Materialkennwerte des EHS

1.1. Aussehen und Beschaffenheit der bereitgesetzten Mustermenge (ca. 2 kg)
Farbton ockerfarben, staubförmig bis leicht klumpig, weich

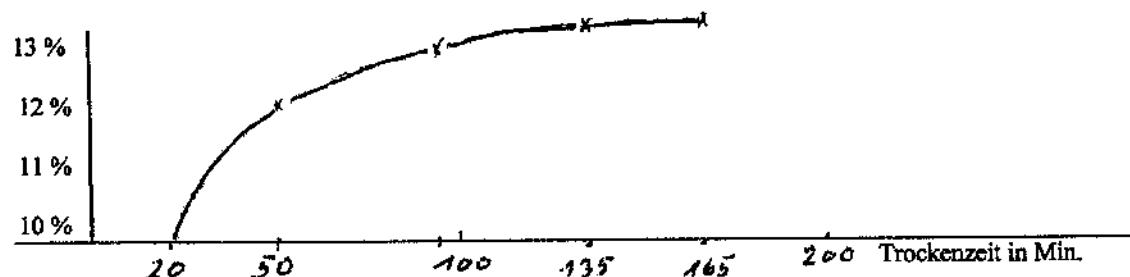
1.2. Wasserlösliche Anteile
2,14 % (Bestimmung nach DIN ISO 787)

1.3. Bestimmung des Trockenverlustes

Hierzu wurden in einer Doppelbestimmung Einwaagen von 1,776 g und 1,602 g bei 100 °C getrocknet.

Der Trocknungsverlust wurde in Zeitintervallen ermittelt.

Trockenverlust



Der ermittelte Trockenverlust liegt bei ca. 13 %.

Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei ausschließlich um eine Restfeuchte des EHS handelt.

Die Trocknung bei 100 °C führt zu einer Veränderung des Farbtones in eine dunklere Nuance.
Farbtonveränderung anhand einer Tönpaste aus

EHS im Lieferzustand



EHS nach Trocknung bei 100 °C



2. Prüfung der Einsatzmöglichkeit im Lieferzustand

2.1. Einsatz des EHS als Pigment in einer Vinyl-Deckfarbe

Hierbei wurde geprüft, ob das EHS im normalen Produktionsprozeß durch die in einer Rührwerkskugelmühle (RKM) verwendeten Mahlkörper (Stahlkugeln 2-3 mm) Auf eine ausreichende Korngröße < 20 µm zerkleinert wird.

Laboransatz : 200 g
Mahlkörper : Stahlkugeln 300 g
Dispergierzeit: 30 Min.
Bindemittel : CPVC/Kunstharz
Rezeptur : Basislack KIDL 70 %
EHS 30 %



Die erzielte Kornfeinheit war $> 100 \mu\text{m}$

Somit ist das Produkt im Lieferzustand nicht zu verwenden

3. Aufbereitung des EHS

3.1 Absiebung

Für weitere Untersuchungen wurde das EHS Muster abgesiebt.
Es wurden Siebtraktionen - $< 125 \mu\text{m}$ und $< 40 \mu\text{m}$ verwendet.

3.2. Herstellung einer Farbpaste

Um das EHS universell in verschiedenen Bindemitteln zu testen, wurde eine Farbpaste hergestellt die 50 % EHS enthielt.

Verwendet wurde ein für verschiedene Lackbindemittel universell einsetzbares Pastenharz (EFKA 1125 der Firma EFKA Chemical B.V)

Im Vergleich wurde jeweils eine analoge Rezeptur unter Verwendung von Eisenoxidgelb (EOG) angesetzt.

3.2.1 Vergleich der Farbpaste von EHS gegenüber einer Farbpaste mit Eisenoxidgelb (EOG)

Hierzu wurden die Farbpaste EHS bzw. EOG im Verhältnis 1:1 und 1:25 mit einer 70 % igen Weißpasta (Titandioxid RC 823) gemischt, mit einer Kunstharzlösung versetzt und auf Karton aufgezogen.

EHS



EOG



EHS 1 : 1



EHS 1 : 25

EOG 1 : 1



EOG 1 : 25

4. Formulierung von Anstrichstoffen unterschiedlicher Bindemittelgrundlage

4.1. CPVC-Kunstharz

4.1.1 Rezeptur mit EOG :	Basislack KIDV	70,0 %
	Extenderpasta	14,5 %
	Tönpaste EOG	15,0 %
	Tönpaste TiO_2	0,5 %



4.1.2 Rezeptur mit EHS : Basislack KIDV	70,0 %
Extenderpaste	14,5 %
Tönpaste EHS	15,0 %
Tönpaste TiO ₂	0,5 %



4.2. Kunstharz (LangÖlalkydhärt)

4.2.1 Rezeptur mit EOG : Basislack KH LL10	70,0 %
Extenderpaste	14,5 %
Tönpaste EOG	14,5 %
Tönpaste TiO ₂	1,0 %



4.2.2 Rezeptur mit EHS : Basislack KH LL10	70,0 %
Extenderpaste	14,5 %
Tönpaste EHS	14,5 %
Tönpaste TiO ₂	1,0 %



4.2.3. Rezeptur mit reduziertem EOG-Anteil

Basislack KH LL10	70,0 %
Extenderpaste	16,0 %
Tönpaste EOG	7,0 %
Tönpaste TiO ₂	6,0 %
Tönpaste EOR	1,0 %



4.2.4. Rezeptur mit reduziertem EHS-Anteil

Basislack KH LL10	70,0 %
Extenderpaste	16,0 %
Tönpaste EHS	7,0 %
Tönpaste TiO ₂	6,0 %
Tönpaste EOR	1,0 %



4.3. 2K-Polyurethan (Vernetzungsgrad 5:1 , Härtet PH20)

4.3.1 Rezeptur mit EOG : Basislack PU HL 45	68,0 %
Tönpaste EOG	14,0 %
Extenderpaste	10,0 %
Tönpaste TiO ₂	8,0 %



Basislack PU HL 45	68,0 %
Tönpaste EHS	14,0 %
Extenderpaste	10,0 %
Tönpaste TiO ₂	8,0 %



5. Weitere Prüfungen der formulierten Anstrichstoffe

Mit den Anstrichstoffen wurden jeweils Prüfbleche 4 cm x 20 cm beschichtet, die für die Bestimmung mechanischer Kenntwerte sowie unterschiedlicher chemischer Belastung weiter verwendet werden. Weiterhin wurden Prüfbleche 12 x 20 cm für die Außenbewitterung beschichtet.

6. Bisherige Erkenntnisse der durchgeführten Untersuchungen

6.1. Das EHS ist in der vorliegenden Form nicht verwendbar.

Für einen Einsatz als Pigment ist eine Feinabsiebung und Trocknung erforderlich.

Die Restfeuchte im vorliegenden Muster wirkte sich bei höherer Konzentration in Alkydharzlacken negativ durch eine wesentliche Verlängerung der Trockenzeit aus.

Eine Formulierung mit 14,5 % EHS führte zu einer Verlängerung der Trockenzeit um ca. 4 Tage.

Bei einer Konzentration von 7 % EHS wurden hingegen keine Abweichungen festgestellt.

Bei einer Bindemittelkombination PVC/C, Kunstharz wurden auch bei 14,5 % EHS keine negativen Abweichungen festgestellt.

6.2. Der relativ hohe Anteil von wasserlöslichen Verbindungen > 2 % ist bei bestimmten Bindemitteln nachteilig.

6.3. Beim Einsatz in 2K-Polyurethan-Lack wurde keine Abweichung der Trockenzeit festgestellt.

In diesem System kann sich jedoch Feuchtigkeit im Pigment nachteilig auf den Vernetzungsgrad auswirken.

6.4. Im Vergleich gegenüber EOG ist die Farbstärke des EHS unabhängig von der Farbtonabweichung schwächer.

6.4. Es ist zu erwarten, daß ein entsprechend aufbereitetes EHS in verschiedenen Lackbindemitteln als Farbpigment eingesetzt werden kann.

Nähere Aussagen zu den in unserem Fall verwendeten Bindemitteln, können erst nach Vorliegen der noch ausstehenden Belastungsprüfungen getroffen werden

Wolfen, den 18.10.05

WOLA

Chemisch-technische Erzeugnisse GmbH,
Postfach 20 11 · 06758 Wolfen
Tel. (03493) 7 62 66 · Fax (03493) 7 62 67

Untersuchungen über die Einsatzmöglichkeit von Hematit als Pigment in Anstrichstoffen

1. Beschaffenheit, Materialkennwerte des Hematit

1.1. Beschaffenheit

pulverförmig, Farbton dunkelbraun

Für die Materialprüfungen und für den Einsatz in der Grundbeschichtung bzw. in der Farbpaste wurde eine Feinabsiebung < 40 µm verwendet.

1.2. Materialkennwerte

wasserlöslicher Anteil : 0,72 %

Trockenverlust : 0,95 %

Oelzahl : 52,5

1.3. Materialkennwerte Vergleichsprodukte

Bayferrox 130 M

wasserlöslicher Anteil: 0,3 %

Trockenverlust : 0,03 %

Oelzahl: : 26,0

Eisenoxidrot Nerchau N 135

wasserlöslicher Anteil : 0,35 %

Trockenverlust : 0,06 %

Oelzahl : 21,0

2. Prüfverfahren

2.1. Mechanische Belastung

2.1.1. Gitterschnitt DIN 53 151

2.1.2. Spanprobe DIN 53 155

2.1.3. Dornbiegeprobe DIN 53 152

2.1.4. Schlagfestigkeit nach Keyl

Für die Prüfungen wurden Stahlbleche 0,35 mm x 30 mm x 200 mm verwendet 1 x gestrichen. Schichtstärke ca. 40 – 50 µm.

Die Prüfungen erfolgten jeweils nach einer Alterung nach

- a) 7 Tagen Raumtemperatur
- b) 6 Tagen Raumtemperatur und 2 h bei 80°C

2.2. Chemische Belastung

- 2.2.1. 4 Wochen in dest. Wasser
- 2.2.2. 4 Woche in $H_2O\ SO_4$ - 10 % ig
- 2.2.3. 4 Wochen in Na OH - 10 % ig

Für die Prüfungen wurden Stahlbleche 1 mm x 30 mm x 200 mm verwendet. Die Bleche wurden beidseitig 2 mal mit einem Grundanstrich und 2 mal mit dem Deckanstrich beschichtet. Kanten getaucht.

3. Prüfung des Hematit in Anstrichstoffen

3.1. Grundbeschichtung

Für die Prüfungen wurde eine Grundbeschichtung auf der Bindemittelbasis CPVC ausgewählt. (Kurzbezeichnung KIGV/p). Das Vergleichsprodukt unter Verwendung von Hematit trägt die Kurzbezeichnung KIGV/p (H).

Der Anteil an Eisenoxidrot beträgt 13,2 %.

Unterschiede bei der Fertigung waren nicht erkennbar, lediglich die Viskosität war bei Einsatz von Hematit höher.

(Viskositäten 52 "/ 6mm Düse zu 69 "/ 6 mm Düse)

Der Viskositätsanstieg ist auf die höhere Oelzahl bei Hematit zurückzuführen und hat sich aber ansonsten nicht nachteilig ausgewirkt.

Da Grundbeschichtungen fast ausschließlich im System mit Decklacken verwendet werden, wurden bei den Prüfungen nur eventuelle Einflüsse auf Haftfestigkeit und Elastizität untersucht.

KIGV/p



KIGV/p (H)



Ergebnisse der Prüfungen

zu 2.1.1. Gitterschnitt

KIGV/p	RT	KW1	KIGV/p (H)	KW 1
KIGV/p	80°	KW 1	KIGV/p (H)	KW 1

zu 2.1.2. Spanprobe

KIGV/p	RT	KW 1,3	KIGV/p (H)	RT	KW 1,3
KIGV/p	80°	KW 1,3	KIGV/p (H)	80°	KW 1,3

zu 2.1.3. Dornbiegeprobe

KIGV/p	RT	5 mm i. O.	KIGV/p (H)	RT	5 mm i. O.
KIGV/p	80°	5 mm i. O.	KIGV/p	80°	5 mm i. O.

zu 2.1.4. Schlagfestigkeit

KIGV/p	RT	100 cm	i. O.	KIGV/p (H)	RT	100 cm i. O.
KIGV/p	80°	100 cm	i. O.	KIGV/p (H)	80°	80 cm i. O.

An Hand der Kennwerte ist ersichtlich, daß der Einsatz von Hematit bezogen auf die Prüfverfahren die Grundbeschichtung nicht negativ beeinflußt.

3.2. Deckbeschichtungen

Bei den Deckbeschichtungen wurden Anstrichstoffe auf folgender Bindemittelbasis hergestellt.

- Alkydharz (Langoelalkyd) KIDA bzw. KIDA (H)
- CPVC KIDV bzw. KIDV (H)
- 2K-Polyurethan (Vernetzung 9:1) KIDU bzw. KIDU (H)

Die Formulierung der Anstrichstoffe erfolgte unter Verwendung von Pigmentpasten. Für diesen Zweck wurde eine Farbpaste mit Bayferrox 30 M 60 % ig aus der laufenden Produktion verwendet.

Die Vergleichspaste mit Hematit konnte aufgrund der hohen Oelzahl nur in einer Konzentration von 50 % angesetzt werden.

Bei den für die Versuche verwendeten Deckbeschichtungen wurde dies in der Rezeptur berücksichtigt, so daß in den jeweiligen Vergleichsprodukten der gleiche Anteil an Eisenoxidpigment enthalten ist.

Farbmuster der Beschichtungsstoffe

3.2.1. Vergleich der Farbpasten



3.2.2. Formulierung der Beschichtungsstoffe

3.2.2.1 KIDA RAL 3009



3.2.2.1.1 KIDA (H)



Basislack LL 10	70,0 %	70,0 %
Extender Paste	15,0 %	12,6 %
Tönpaste oxidrot	11,7 %	-
Tönpaste Hematit	-	14,1 %
Tönpaste schwarz	1,4 %	1,4 %
Tönpaste Titanweiß	1,2 %	1,2 %
Tönpaste rotviolett	0,7 %	0,7 %

3.2.2.2. KIDV RAL 3011

3.2.2.2.1. KIDV (H)

Basislack KIDV	70,0 %	70,0 %
Extender Paste	15,0 %	13,9 %
Tönpaste oxidrot	5,5 %	-
Tönpaste Hematit	-	6,6 %
Tönpaste rot	3,2 %	3,2 %
Tönpaste mohnrot	5,9 %	5,9 %
Tönpaste Titanweiß	0,4 %	0,4 %

3.2.2.3. KIDU RAL 3097

3.2.2.3.1. KIDU (H)

Basislack AO 77	70,0 %	70,0 %
Extender Paste	2,0 %	1,1 %
Tönpaste rotviolett	17,4 %	17,4 %
Tönpaste oxydrot	4,6 %	-
Tönpaste Hematit	-	5,5 %
Tönpaste schwarz	3,4 %	3,4 %
Tönpaste hellgelb	2,2 %	2,2 %
Tönpaste Titanweiß	0,4 %	0,4 %

3.2.3. Auswertung der mechanischen Belastung

zu 2.1.1. Gitterschnitt

	Alterung 7 Tage Raumtemperatur	Alterung 6 Tage Raumtemperatur, 2 h 80 °C
	KW	KW
KIDA RAL 3009	1	1
KIDA (H)	1	1
KIDU RAL 3007	1	1
KIDU (H)	1	1
KIDV RAL 3011	4	4
KIDV (H)	4	4

zu 2.1.2. Spanprobe

	KW	KW
KIDA RAL 3009	1,3	1,3
KIDA (H)	1,3	1,3
KIDU RAL 3007	1,3	1,3
KIDU (H)	1,3	1,3
KIDV RAL 3011	3	3
KIDV (H)	3	3

zu 2.1.3. Dornbiegeprobe

	KW	KW
KIDA RAL 3009	5 mm i.O.	5 mm i.O.
KIDA (H)	5 mm i.O.	5 mm i.O.
KIDU RAL 3007	5 mm i.O.	5 mm i.O.
KIDU (H)	5 mm i.O.	5 mm i.O.
KIDV RAL 3011	15 mm i.O	20 mm i.O.
KIDV (H)	15 mm i. O.	15 mm i.O.

zu 2.1.4. Schlagfestigkeit nach Keyl

	KW	KW
KIDA RAL 3009	35 cm i.O.	75 cm i.O.
KIDA (H)	45 cm i.O.	60 cm i.O.
KIDU RAL 3007	70 cm i.O.	15 cm i.O.
KIDU (H)	90 cm i.O.	25 cm i.O.
KIDV RAL 3011	10 cm i.O	8 cm i.O.
KIDV (H)	10 cm i. O.	6 cm i.O.

Anhand der ermittelten Kennwerte ist kein Qualitätsunterschied beim Einsatz von Hematit erkennbar.

Die geringfügigen Abweichungen bei der Dornbiegeprobe und bei der Schlagfestigkeitsprüfung liegen im Toleranzbereich.

3.2.4. Auswertung der chemischen Belastung

zu 2.2.1. Belastung 4 Wochen destilliertes Wasser

KIDA RAL 3009	Film stabil , Farbton : keine Veränderung
KIDA (H)	Film stabil, Farbton: etwas heller
KIDU RAL 3097	Film stabil, Farbton: keine Veränderung
KIDU (H)	Film stabil, Farbton: keine Veränderung
KIDV RAL 3011	Film stabil, Farbton: keine Veränderung
KIDV (H)	Film stabil, Farbton: keine Veränderung

zu 2.2.2. Belastung 4 Wochen $H_2 SO_4$ 10 % ig

KIDA RAL 3009	Film in sich stabil zum Teil großflächig komplett vom Untergrund gelöst (Ursache : Unterwanderung durch mangelhaften Kantenschutz) Farbton: keine Veränderung
KIDA (H)	Film in sich stabil zum Teil großflächig komplett vom Untergrund gelöst (Ursache : Unterwanderung durch mangelhaften Kantenschutz) Farbton: Spur heller
KIDU RAL 3097	Film stabil, Farbton : keine Veränderung
KIDU (H)	Film stabil, Farbton : keine Veränderung
KIDV RAL 3011	Film in sich stabil zum Teil großflächig komplett vom Untergrund gelöst (Ursache : Unterwanderung durch mangelhaften Kantenschutz) Farbton: keine Veränderung
KIDV (H)	Film in sich stabil zum Teil großflächig komplett vom Untergrund gelöst (Ursache : Unterwanderung durch mangelhaften Kantenschutz) Farbton: etwas heller

zu 2.2.3. Belastung 4 Wochen Na OH 10 % ig

KIDA RAL 3009	Film komplett zerstört
KIDA (H)	Film komplett zerstört
KIDU RAL 3097	Film stabil, Farbton: keine Veränderung
KIDU (H)	Film stabil, Farbton: keine Veränderung
KIDV RAL 3011	Film stabil, Farbton: keine Veränderung
KIDV (H)	Film stabil, Farbton: keine Veränderung

Anhand der Belastungsergebnisse sind bis auf eine geringere Farbtonstabilität beim Einsatz von Hematit keine Qualitätsunterschiede erkennbar.

4. Zusammenfassung der Prüfergebnisse

Anhand der durchgeführten Untersuchungen kann gesagt werden, daß der Einsatz von Hematit als Pigment in Beschichtungsstoffen möglich ist.

Die bei den Vergleichsuntersuchungen festgestellten Abweichungen, vorangig bei der höheren Oelzahl und im geringeren Umfang bei der Farbtonbeständigkeit, sind bei dem jeweiligen Einsatzgebiet zu berücksichtigen.

Die Einhaltung der für Pigmente übliche Korngröße $< 1 \mu\text{m}$ dürften technologisch keine Probleme darstellen.

WOLA
Chemisch-technische Erzeugnisse GmbH
Postfach 20 11 · 06763 Wolfen
Tel. (03493) 7 62 56 Fax (03493) 7 62 67



Bitterfeld, den 28.11.2007

Herstellung von

Alkyd - Deckfarbe

2K-PU/Acrylat Deckfarbe

2K-PU/Acrylat Deckfarbe Industrielack

Alkyd – Grundbeschichtung, zinkphosphathaltig

mit den Pigmenten
Nochten-Ocker und Nochten-Rot

Bearbeiter:
Dr. Hannelore Becke

Auftraggeber: G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH
Gewerbepark „Schwarze Kiefern“
09633 Halsbrücke bei Freiberg/Sa.

Tel.: 03493 7 6266
Fax.: 03493 7 6267
E-mail:kontakte@wola.de

Geschäftsführer
Dieter Pöhl

Lieferanschrift:
Chemiepark Bitterfeld-Wolfen
Areal B, Wasserturmstrasse 5
06766 Bitterfeld-Wolfen

Bankverbindung
Bayerische Hypo- und
Vereinsbank Wolfen
Kto: 9015515
BLZ: 80020087

Handelsregister
Amtsgericht
Dessau
HRB 2380

Steuernummer: 113 105 06038
Ust.-Ident. DE 161145299

IBAN : DE 388002 0087 0009 0155 15
SWIFT (BIC): HYVEDEMM462

Anlage 1

Übersicht über die Lackmuster

1. Alkyd – Deckfarbe Nachten-Rot (Vollton)
2. Alkyd – Deckfarbe Nachten-Rot **hell** (Titan: Rot = 1:1)
3. Alkyd – Deckfarbe Bayferrox-Rot 130M (Vollton)
4. 2K-PU/Ayrylat – Deckfarbe (5:1) Nachten-Rot (Vollton)
5. 2K-PU/Ayrylat – Deckfarbe (5:1) Nachten-Rot **hell** (Titan : Rot = 1:1)
6. 2K-PU/Ayrylat – Deckfarbe (5:1) Nachten-Ocker (Vollton)
7. 2K-PU/Ayrylat – Deckfarbe (5:1) Nachten-Ocker **hell** (Titan : Ocker = 1:1)
8. 2K-PU/Ayrylat – Deckfarbe Industrielack (9:1) Nachten-Rot (Vollton)
9. 2K-PU/Ayrylat – Deckfarbe Industrielack (9:1) Nachten-Rot **hell** (Titan : Rot = 1:1)
10. 2K-PU/Ayrylat – Deckfarbe Industrielack (9:1) Nachten-Ocker (Vollton)
11. WOLA-KYD Grundbeschichtung KIGA/X ZP rotbraun

Anlage 2

Farbaufstriche der zugestellten Decklack-Muster

Hinweis:

Die nachfolgenden Farbtafeln stellen Kopien der Originale dar. Deshalb kann eine farbechte Wiedergabe insbesondere beim Ausdrucken nicht garantiert werden.

Farbmuster Alkyd - Deckfarben

Nochten – Rot
(9 % Pigment im Lack)



Bayferrox-ROT 130 M
(9 % Pigment im Lack)



Vollton



Titan : Nochten-Rot

1 : 1

Die Weißaufhellung wurde mit Titandioxid RC 832 vorgenommen

Farbmuster in 2K-Polyurethan - Decklack Harz : Härter = 5:1

Nochten - Rot

(9 % Pigment in Harzkomponente)

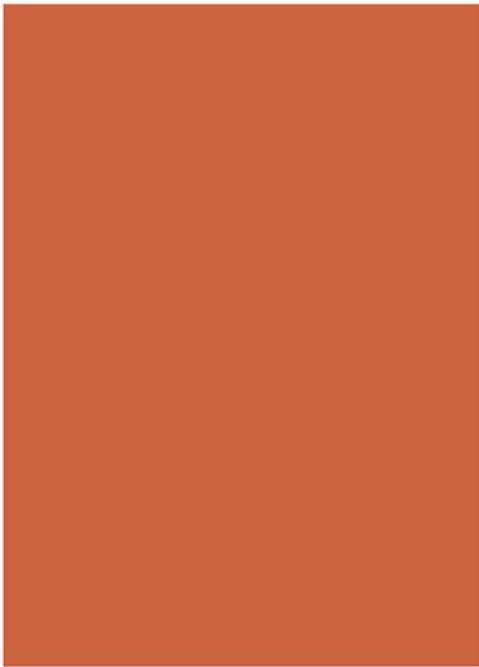


Nochten - Ocker

(18 % Pigment in Harzkomponente)



Vollton



Titan : Nochten -
Pigment

1 : 1



Die Weißaufhellungen wurden mit Titandioxid RC 832 vorgenommen

Farbmuster in 2K-Polyurethan - Deckfarbe

Industrielack Harz : Härter = 9:1

Nochten - Rot

(9 % Pigment in Harzkomponente)



Nochten - Ocker

(18 % Pigment in Harzkomponente)



Vollton



Titan : Nochten -
Pigment

1 : 1

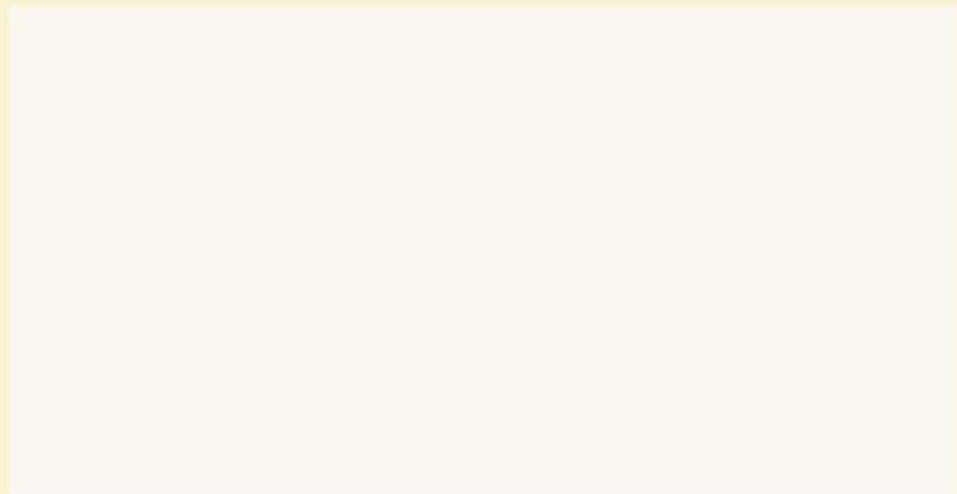
Die Weißaufhellungen wurden mit Titandioxid RC 832 vorgenommen

Farbaufzüge der eingesetzten Grundbeschichtungsmaterialien

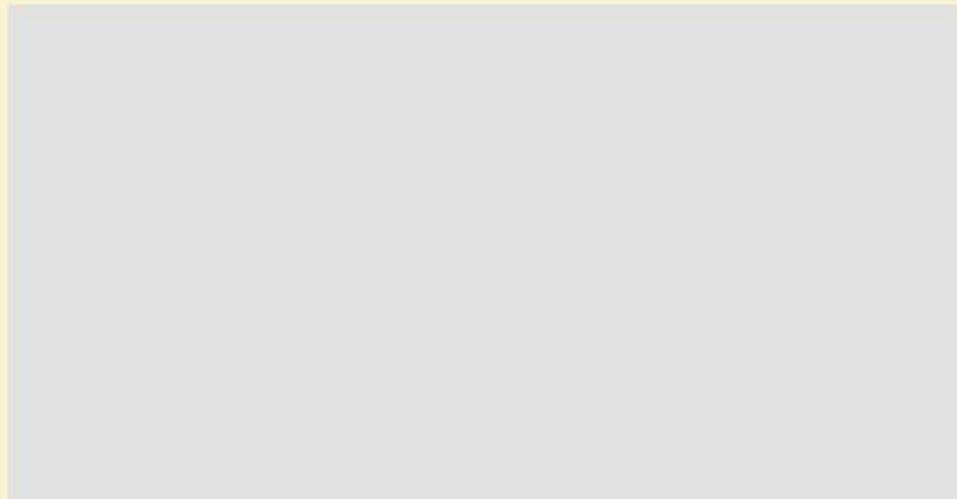
Alkyd - Grundbeschichtung zinkphosphathaltig, Nocchten - Rot



Alkyd - Grundbeschichtung zinkphosphathaltig, weiß



2K-Epoxidharz - Grundbeschichtung zinkphosphathaltig, hellgrau



Farbton und Weißaufhellung von *Nachten-Rot* im Vergleich zu Bayferrox-Rot 130 M
in Alkyd - Decklack

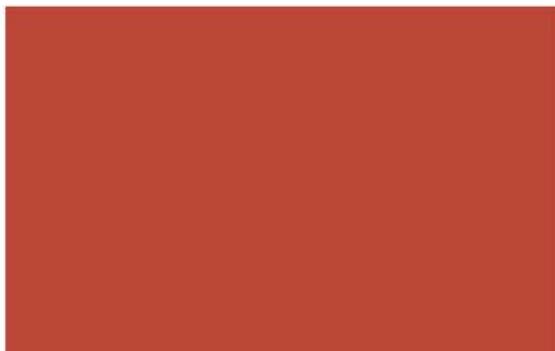
Nachten - Rot
(18 % Pigment im Lack)



Bayferrox - Rot 130 M
(18 % Pigment im Lack)



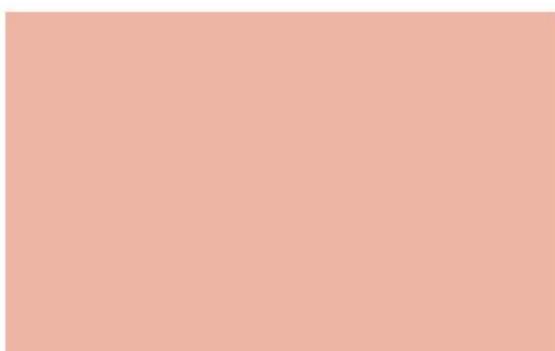
Vollton



Titan : Oxidrot
1 : 1



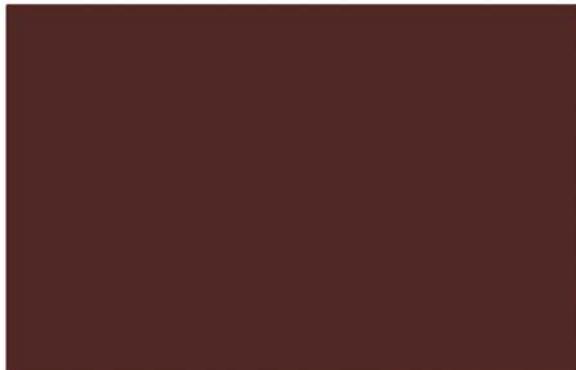
Titan : Oxidrot
10 : 1



Bei Weißaufhellungen wurden mit Titandioxid RC 832 vorgenommen

Farbton und Weißaufhellung von *Nachten-Rot* im Vergleich zu Bayferrox-Rot 130 M
in 2K-Polyurethan - Decklack

Nachten – Rot
(12,5% Pigment im Lack)

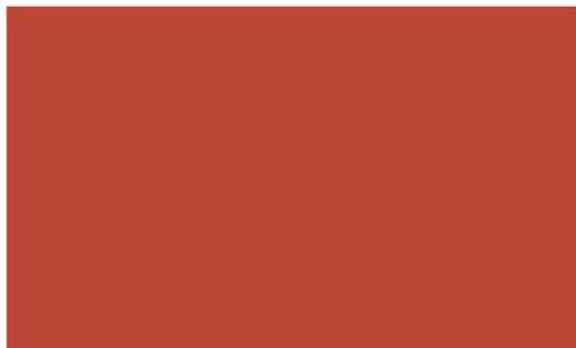


Vollton

Bayferrox-Rot 130 M
(16% Pigment im Lack)



Titan : Oxidrot
1 : 1



Titan : Oxidrot
10 : 1



Bei Weißaufhellungen wurden mit Titandioxid RC 832 vorgenommen

Farbton und Weißaufhellung von **Nochten-Ocker** im Vergleich zu Bayferrox-Gelb 920
in 2K-Polyurethan - Decklack

Nochten-Ocker
(12,5 % Pigment im Lack)



Vollton

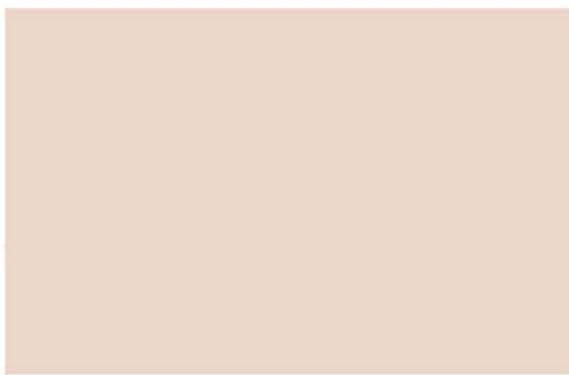
Bayferrox-Gelb 920
(12,5 % Pigment im Lack)



Titan : Oxidgelb
1 : 1



Titan : Oxidgelb
10 : 1



Die Weißaufhellungen wurden mit Titandioxid RC 832 vorgenommen.

Abschlußbericht zum Arbeitspaket 4

„Applikation und Verwertung von Eisenhydroxidschlämmen in der keramischen und Baustoffe produzierenden Industrie“

Bearbeiter: Frau Dipl.-Chem. Hannelore Berthold
KBE Keramische Beratung & Entwicklung, Meißen

Inhalt

1	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse	2
1.1	Applikation des EHS in die Standardbodenfliesenmasse im Labormaßstab.....	2
1.2	Applikation von handelsüblichen Eisenoxiden (Bayferrox Gelb und Bayferrox Rot) im Vergleich zum sulfathaltigen Nocchten-Ocker sowie sulfatfreien Nocchten-Rot in die Standardbodenfliesenmasse im Labormaßstab.....	4
1.3	Applikation von sulfathaltigem Nocchten-Ocker und sulfatfreiem Nocchten-Rot in die Betonpflastersteinmasse Liebersee im Labormaßstab.....	5
1.4	Applikation von EHS und Bayferrox Rot in der Dachziegelmasse Guttau im Labormaßstab	7
2	Zusammenfassung	8

Meißen im Januar 2008

1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

1.1 Applikation des EHS in die Standardbodenfliesenmasse im Labormaßstab

Das Fliesenwerk Zahna produziert Bodenfliesen im Schnellbrand mit spezifischem Charakter für drei Haupteinsatzfelder:

Supermärkte, 16,5 mm starke rechteckige Bodenfliesen mit hochverschleißfester Oberfläche in creme-gelb-geflammt

Säurebau- und Lebensmittelindustrie, 16 mm starke Hexagonfliesen Uni- oder Mixfarben (optisch Granitcharakter, z.B. grau-weiß, blau-weiß, schwarz-weiß)

Historikbauten, 6...11mm starke unifarben Fliesen unterschiedlicher Geometrie und großer Farbenvielfalt wie weiß, gelb, grün, blau, grau, rot, braun, schwarz

Die Standardmasse besteht zu zwei Teilen aus weißbrennenden Rohkaolinen sowie Tonen und einem Teil feinstvermahlenen Feldspäten.

Die Rohkaoline werden vorgemahlen, Tone und Feldspäte suspendiert und die Suspensionen versatzgerecht komplettiert.

Zur Produktion farbiger Chargen werden dem so aufbereiteten Sprühschlicker Farbkörperpulver zugemischt, mit Ausnahme der Farbvarianten grau und rot.

Die notwendigen Farbkörperanteile betragen 2-4% bezogen auf Trockenmasse des Schlickers. Die Farbkörper werden aus dem keramischen Fachhandel bezogen.

Die Preise variieren zwischen 1,00 und 8,00 €/kg. Die Anlieferung erfolgt in Papiersäcken.

Die Farbschlicker werden sprühgetrocknet und die erhaltenen Farbgranulatchargen getrennt nach Farben in Bunkern gelagert.

Für die Hexagonfliesen mit Granitcharakter ist es erforderlich gefärbtes und ungefärbtes Granulat nach festgelegten Anteilen in einer Mischanlage zu mischen. Im Anschluss daran erfolgt das Verpressen der Granulate sowie das Trocknen und Brennen der gepressten Fliesen.

Die Feinsteinzeugfliesen aus der Standardmasse werden in 2 Stunden Ofenzeit bei 1235° nahezu dicht gebrannt (Wasseraufnahme < 0,5 %), sie sind schlagfest, frostbeständig und stark belastbar.

Graue Farbtöne werden durch Zusatz von Eisenchromat erreicht. Das verwendete Produkt „Portachrom“ ist mit 0,40 € kostengünstiger als Pigmente.

Für die rote Masse, d.h. Ziegelrot werden traditionell preiswerte rotbrennende Tone, Rohkaoline sowie magere kaolinitische Tone verwendet. Im klassischen Tunnelofen Tunnelofenbrand mit 72 h Ofenzeit ist die Rotbildung kein Problem. Im Schnellbrand von 2h entsteht jedoch eine schokoladenbraune Farbe.

Um rote Fliesen auch nach Stilllegung der Tunnelöfen weiter anbieten zu können, musste das Brennregime des Schnellbrandes für die rote Masse optimiert werden.

Nach einer Vielzahl von Brennversuchen ist es gelungen den roten Farbton auch im Rollenofen zu erreichen. Im Vergleich zur Schnellbrandmasse wird niedriger und länger, aber nicht so dicht ausgebrannt. Die Wasseraufnahme der roten Fliesen beträgt ca. 2%.

Laborversuche

Entsprechend ihres Entstehungsortes und ihrer Farbe werden die EHS-Proben im Folgenden mit **Nochten-Ocker** bzw. **Nochten-Rot** bezeichnet.

Nochten-Ocker = gelb bis ockerfarbene getrocknete sulfathaltige Probe, vorwiegend Schwertmannit

Nochten-Rot = rote geglühte Probe, vorwiegend Hämatit

Gemäß des Ablaufplanes wurde das durch GEOS hergestellte rotfarbige sulfatfreie Nochten-Rot (vermutlich Hämatit) in der Schnellbrandmasse des Fliesenwerkes Zahna eingesetzt. Der Anteil an Nochten-Rot wurde bewusst in 2%-Schritten bis auf 12 % angehoben, um mögliche Nebeneffekte rechtzeitig zu erkennen.

Es wurde folgendes Schema eingehalten:

Aufbereitung der Schlicker	Suspendieren von Sprühgranulat Standardmasse, 75% Granulat, 25% Wasser, Schlickermenge jeweils 200 g, Rührdauer 30 min
Anteile des Zusatzes Nochten-Rot	2.....12 % bezogen auf Trockenmasse des Schlickers
Formgebung	Gießen von Prüfkörperplättchen auf Gipsformen
Trocknung	bei 110° C im Trockenschrank
Brennen: Brennregime 1)	im Rollenofen bei 1235°C in 2 h
Brennregime 2)	im Laborelektroofen bei 1170°C in 2 h (analog zur rotbrennenden Masse im Rollenofen)

Das Nochten-Rot ließ sich problemlos im Standardschlicker suspendieren. Bei Einsatzmengen > 4 % Nochten-Rot wurde der Wasseranteil leicht erhöht, um die gießfähige Konsistenz der Schlicker zu erhalten. Die Gesamtrührdauer von 30 min mittels Handmixer genügte zur Homogenisierung.

Besonderheiten in der Verarbeitung bis einschließlich Brand traten nicht auf im Vergleich zum Test anderer Farbkörper.

Die Brennergebnisse (Bild 1 und 2) korrelieren mit dem Erscheinungsbild der Vorproben. Es entstehen Scherben mit braunen Farbtönen vom hellen bis zum dunklen Braun. Auch im niedrigeren Elektroofenbrand entstehen keine ziegelroten Farben.

Die höchste Farbintensität wird mit 4-6 % Nochten-Rot-Zusatz erreicht, weitere Zugaben bewirken ein Aufblähen d.h. Überbrennen der Proben. Für den Standardbrand genügt ein 4%-iger Nochten-Rot-Zusatz für dunkelbraun.

Ein Einsatz des Nachten-Rot in die Feinsteinzeugfliesenmasse ist danach möglich. Je nach Anteilhöhe entstehen im Schnellbrand hell bis dunkelbraune Farbtöne, so dass damit unifarbane braune oder weiß-braune Mixfliesen produziert werden könnten.

1.2 Applikation von handelsüblichen Eisenoxiden (Bayferrox Gelb und Bayferrox Rot) im Vergleich zum sulfathaltigen Nachten-Ocker sowie sulfatfreien Nachten-Rot in die Standardbodenfliesenmasse im Labormaßstab

Da ziegelrote Produkte in der Bodenfliesen- und Dachziegelbranche stärker gefragt sind als braune und graue, wurden handelsübliche Farbpigmente auf ihre Möglichkeit der Rotfärbung im keramischen Brand neben den EHS-Proben getestet.

Bayferrox Gelb und Bayferrox Rot werden von der Fa. Bayer Leverkusen u.a. zur Betonfärbung aber auch als Oxide zur Herstellung keramische Farbpigmente angeboten.

Bayferrox Gelb ist chemisch ein Eisenoxihydroxid, mineralogisch besitzt es Goethitstruktur und Bayferrox Rot ist ein Eisenoxid mit Hämatitstruktur.

Beide Produkte sind vergleichbar mit den EHS-Proben, wobei das Bayferrox Gelb **sulfatfrei** ist. Vergleichbare Kennwerte gehen aus Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1: Vergleich Bayerpigmente mit EHS-Produkten

Type		Bayferrox Gelb*	Bayferrox Rot*	EHS, getrocknet	EHS, gesintert
Kennwert		Typ 920	Typ 130	Nachten-Ocker	Nachten-Rot
Anlieferungsfarbe		ocker	ziegelrot	ocker	ziegelrot
Anlieferungsfeuchte**	%			16,8	1,9
Fe ₂ O ₃	%	85-87	95-97	41,4	
wasserlösliche Salze	%	0,4	0,3	1,6**	n.b.
säurelösliches Sulfat	%			17,1	
PH-Wert		5,5	6		
Stampfdichte	g/cm ³	0,4	0,9	0,7	0,6
Reindichte	g/cm ³	4,1	5	3,4	5
Glühverlust, 1000°C/ 0,5h	%	13	0,5	30,4	3,2
Teilchenform		nadelförmig	kugelförmig		
SR> 45 µm	%	0,03	0,05		
Körnungsbereiche nach Winkler**					
Sedigraphenanalyse					
> 20	µm		0,0	30,0	2,1
2-20	µm	n.b.	8,0	58,6	57,3
< 2	µm		92,0	11,4	40,6
Summe			100,0	100,0	100
Mineralbestand**					
Limonit/Goethit	%			10	10
Hämatit	%				90
Schwertmannit	%			90	

*Quelle Bayer-AG

**Quelle TKU-Analytik Weimar
sonstige Werte GEOS Freiberg

Die Laborversuche erfolgten wie oben bereits beschrieben.

Die eingesetzten Oxidmengen betrugen 2 und 4 %.

Die Bayeroxide beeinflussten das Verflüssigungsverhalten der Fliesenmasse nicht, das sulfathaltige Nocchten-Ocker jedoch negativ. Erst bei einer Wassermenge von 30 % ließ sich der Schlicker zu Plättchen vergießen bzw. erst nach Erhöhung des Verflüssigeranteiles um 20 %. Ursache ist der Sulfatgehalt, der die Tonpartikloberflächen belegt bzw. Verflüssiger bindet und damit die gegenseitige Abstoßung der Tonpartikel erschwert.

Die Prüfkörper wurden getrocknet und bei 1170 bzw. 1235°C in 2 Std. gebrannt.

Die Brennergebnisse für die Bayerprodukte gehen aus den Bildern 3 und 4 hervor.

Das Bayferrox Gelb (Eisengelb) ergibt bei Ausbrand von 1170°C **ziegelrote**

Farbtöne, bei 1235°C braune Töne. Das Bayferrox Rot (Eisenrot) ergibt braune bzw. graue Färbungen, vergleichbar mit dem sulfatfreien Nocchten-Rot aus den Bildern 1 und 2.

Das sulfathaltige Nocchten-Ocker führt zu farblich unsauberer blaß braun-grauen bzw. grauen Färbungen mit deutlicher Blasenbildung an der Prüfkörperoberfläche (Bild 5).

Es ist also möglich ziegelrote Farben in Fliesenmassen zu erzeugen durch den Einsatz von speziellen Eisenoxiden in Form von Eisenoxihydroxid (Goethit), d.h. die rotbrennenden Tone sind in ihrer Farbwirkung ersetzbar.

Der Oxidanteil bestimmt die Farbtiefe, es genügen zwischen 2 ... 4 % zum Erreichen von intensivem Ziegelrot, unter der Voraussetzung der Sulfatfreiheit des Oxides.

1.3 Applikation von sulfathaltigem Nocchten-Ocker und sulfatfreiem Nocchten-Rot in die Betonpflastersteinmasse Liebersee im Labormaßstab

Das Lusit Betonelementewerk in Liebersee bei Belgern fertigt u.a. verschiedenfarbige Betonpflastersteine in den Farben gelb und rot.

Die Farboxide Bayferrox Gelb und Bayferrox Rot werden von der Fa. Bayer in Form von gut dosierbarem Sprühkorn in big bags geliefert. Die Anteile in der Betonmasse betragen 1,8...2,0 % Farboxid bezogen auf den Zementanteil.

Die Kennwerte der Farboxide im Vergleich zu den EHS-Varianten sind in Tabelle 1 gegenübergestellt und wurden bereits im Abschnitt Bodenfliesen diskutiert.

Das Betonwerk wurde 1992 errichtet und besitzt eine weitestgehend programmierbare automatisierte Fertigung.

Zur Herstellung einer Betoncharge von 5 t werden die Massebestandteile in der Reihenfolge Kies, Sand, Farbstoffe und Zement verwogen und im Intensivmischer gemischt. Anschließend erfolgt die automatische Berechnung und Zugabe des Wassers gemäß Rezeptur und Feuchteanteil der Komponenten. Nach erneuter definierter Mischzeit beginnt die automatische Verarbeitung im sogenannten Brettfertiger zu Pflastersteinen.

Aus Kostengründen werden die Steine nicht durchgängig gefärbt, sondern nur eine 1.2 cm starke Oberflächenschicht, der sogenannte Vorsatz. Der Grundkörper der Steine besteht aus grauer ungefärbter Masse.

Laborversuche

Im Vergleich zur Betriebsmasse Liebersee ohne Farbzusätze wurden Massen mit Anteilen von 3...6% Nochten-Ocker sowie im Vergleich zum Bayferrox Rot Massen mit Anteilen von 2...5% Nochten-Rot aufbereitet.

Um die Farbkraft der EHS-Varianten zu verbessern, wurde für einige Massen die Nochten-Ocker bzw. Nochten-Rot Anteile in einer Scheibenschwingmühle feiner gemahlen.

Entsprechend der Vorgaben in Tabelle 2 wurden Betonwürfel mit einer Kantenlänge von 10 cm hergestellt.

Das Herstellen der einzelnen Würfel war einfach:

- Kies, Sand, Zement und Farbkörper nach Vorgabe Tabelle 2 einwiegen ca. 5 min trocken mischen lassen im Labortrogmischer
- Wasser zugeben
- ca. 5 min weiter mischen lassen bis sich "Schalen" bilden
- vorgefettete Metallform 10 x10 x10 cm mit der Masse füllen
- Masse auf Vibroplatte einrütteln (2 Zyklen) und dabei Oberfläche glätten
- Form mit Zettel beschriften und im "Faß" als Klimakammer aushärten lassen
- nach 2-3 Tagen Würfel entformen, einschließlich Form säubern

Tabelle 2: Pflastersteine Liebersee - Versätze

Original Liebersee		
Rohstoffe	Versatz L0 %	Versatz L/0 Einwaage g/Form10x10x10
Kies 2-8 mm	40,8	816
Sand 1-2 mm	44,4	888
Zement Lafarge	14,8	296
Summe	100	2000
Farbkörper (auf Zement)	0	0
Wasser(auf Zement)	33	98

Rohstoffe	EHS getrocknet Nochten-Ocker		Versatz NG4 Einwaage g/Form10x10	Versatz NG5 Einwaage g/Form10x10	Versatz NG6 Einwaage g/Form10x10
	Versatz NG3 %	Versatz NG3 Einwaage g/Form10x10			
Kies 2-8 mm	40,8	816	816	816	816
Sand 1-2 mm	44,4	888	888	888	888
Zement Lafarge	14,8	296	296	296	296
Summe	100	2000	2000	2000	2000
Farbkörper (auf Zement)	3	9	12	15	18
Wasser(auf Zement)	33	98	98	98	98

Rohstoffe	EHS gesintert Nochten-Rot		Versatz NR2 Einwaage g/Form10x10	Versatz NR2,5 Einwaage g/Form10x10
	Versatz NR3 %	Versatz NR3 Einwaage g/Form10x10		
Kies 2-8 mm	40,8	816	816	816
Sand 1-2 mm	44,4	888	888	888
Zement Lafarge	14,8	296	296	296
Summe	100	2000	2000	2000
Farbkörper (auf Zement)	3	9	4	6
Wasser(auf Zement)	33	98	98	98

Alle Massevarianten ließen sich unabhängig von Farbkörperzusatz und -menge problemlos aufbereiten und verarbeiten.

Eine verflüssigende Wirkung infolge des Sulfatanteiles vom Nochten-Ocker wurde auch bei den hohen Anteilen nicht festgestellt.

Von der Betriebsmasse, den Varianten mit 3% Nochten-Ocker sowie Nochten-Rot wurden je drei Würfel angefertigt. Sie dienen zur Kontrolle des Verhaltens im Freien auf Farbechtheit, Ausblühungen und als Vergleichsprobe bei Raumlagerung.

Die Auswertung der Laborversuche beginnt mit dem visuellen Farbvergleich der Betonwürfel. Aus Bild 6 sind die Nochten-Ocker-Varianten im Vergleich zur Betriebsmasse ohne Farbzusatz ersichtlich. Es besteht kein wesentlicher Farbkontrast. Die färbende Wirkung des Nochten-Ocker ist kaum erkennbar, weder bei zusätzlicher Feinmahlung mit 3% igem Anteil noch bei höherem Anteil von 6%. Desweiteren ist zu beachten, dass der Grenzwert für den säurelöslichen Sulfatgehalt nach DIN 1744-1998-05, ausgedrückt als SO₃ nicht höher als 0,2..1 % (entsprechend Betonklasse) liegen sollte. Nochten-Ocker überschreitet diesen Wert mit 17,1 % SO₃ beträchtlich.

Nochten-Ocker ist also in dieser Form nicht geeignet als Betonfärbemittel.

Das Nochten-Rot färbt den Beton wesentlich besser als Nochten-Ocker wie Bild 7 zeigt.

Die Betonwürfel besitzen aber eine andere Farbtönung mit mehr Gelbanteil als mit Bayferrox Rot.

Die Farbintensität der 3%igen Bayferrox Rot- Probe wird etwa erst bei 5%iger Nochten-Rot-Zugabe erreicht.

Die zusätzliche Feinmahlung verbessert die Farbwirkung nur unwesentlich, sollte aber unter definierten Bedingungen wiederholt werden.

Nach 18 Monaten Lagerung im Freien ist keine farbseitige Veränderung der Würfel mit 3% Farbanteil im Vergleich zu den im Haus verbliebenen Vergleichsproben feststellbar. Ausblühungen sind ebenfalls nicht erkennbar (Bild 12).

Nochten-Rot ist also nach den bisher vorliegenden Ergebnissen als Betonfärbemittel geeignet.

Die Verbesserung der Farbintensität könnte durch definierte Feinmahlung des Farbpulvers erreicht werden.

1.4 Applikation von EHS und Bayferrox Rot in der Dachziegelmasse Guttau im Labormaßstab

Das Dachziegelwerk Guttau besitzt eine „feinkeramische“ Aufbereitung. D. h. die angelieferten grubenfeuchten Tone werden getrocknet und versatzgerecht vermahlen. Dann wird definiert das notwendige Anmachwasser untergemischt, um die Verformbarkeit im plastischen Zustand zu gewährleisten. Die Ziegelmasse wird nach ca. 10 Tagen Verweilzeit im Maukhaus mittels Strangpresse zu sogenannten Doppelbibern gezogen und diese getrocknet und gebrannt. Der Brand erfolgt stehend in Einlagenweise in ca. 10 Std. Ofenzeitz. Anschließend werden die Doppelbiber mechanisch getrennt.

Zur Mühle können geringe Mengen an Farbzusätzen dosiert und homogen verteilt werden. So auch das EHS zur Konstanthaltung oder Änderung der typischen Ziegelfarbe.

Laborversuche

Im Vergleich zur Betriebsmasse Guttau ohne Farbzusätze wurden plastische Massen mit Anteilen von 3 % Nochten-Ocker, 3% Nochten-Rot sowie 3 % Bayferrox Rot aufbereitet.

Dazu wurden jeweils 1 kg trockene Masse aus der Mühle mit dem jeweiligen Farbzusatz vermischt, mit 20% Wasser verketet und in quaderförmige Metallformen eingeschlagen. Dabei ließ sich das Bayferrox Rot besser unterkneten als die EHS-Zusätze.

Die Prüfkörper wurden getrocknet und in der Labormuffel sowie im Industrieofen in 10 Std. bei 1100°C gebrannt. Die Brennfarben sind aus den Bildern 9 und 10 ersichtlich.

Im Vergleich zur Betriebsmasse ergibt der 3%ige Zusatz von Nochten-Ocker eine leichte Farbaufhellung. Nochten-Ocker ist somit ungeeignet als Pigment.

3% Nochten-Rot bewirken in der Labormuffel als auch im Industrieofen keine Veränderung der ziegelroten Brennfarbe. Der Zusatz von Bayerrot bewirkt eine leichte Farbvertiefung zum Rot.

Es ist also möglich als Farbpigment in Dachziegelmassen zu nutzen. Eine Erhöhung der Pigmentfeinheit verbessert die Farbintensität weiter analog zum Bayerrot.

2 Zusammenfassung

Im Arbeitspaket **Applikation und Verwertung von Eisenhydroxidschlämmen in der keramischen und Baustoffe produzierenden Industrie** wurden die aufbereiteten EHS-Produkte in Feinsteinzeugfliesen-, Dachziegel und Betonmassen getestet.

Die beiden EHS-Hauptprodukte **Nochten-Ocker** und **Nochten-Rot** wurden chemisch, mineralogisch und granulometrisch charakterisiert. Dabei entspricht das **Nochten-Ocker** dem getrockneten sulfathaltigen ockerfarbenen EHS, einem Gemisch von Eisenhydroxisulfat und Eisenoxid, mineralogisch Schwertmanit und Goethit und das **Nochten-Rot** dem roten gesinterten sulfatfreien Eisenoxid, mineralogisch Hämatit.

Parallel dazu wurden industriell hergestellte und weltweit verwendete Eisenoxidpigmente aus dem Sortiment der Fa. Bayer Leverkusen, ein **Bayergelb**, mineralogisch Goethit und ein **Bayerrot**, mineralogisch Hämatit ausgewählt und neben den EHS-Produkten in den verschiedenen Massen eingesetzt. Die Bayerpigmente sind generell sulfatfrei und feinkörniger als die EHS-Produkte und lassen sich schnell und staubfrei in die Massen einbringen.

Die jeweiligen Massen wurden mit den beschriebenen Farbzusätzen produktspezifisch aufbereitet, zu Prüfkörpern verarbeitet, getrocknet und für Fliesen und Dachziegel unter Labor- und Industriebedingungen gebrannt sowie die Endprodukte verglichen und optisch dokumentiert.

Das Nochten-Ocker, mit seinem hohen Sulfatanteil eignet sich in keiner Masse als Pigment, es entstehen bei Zusätzen von 2..3% schmutzige Farbtöne mit geringer Farbintensität. Eine Erhöhung auf unüblich hohe Zusätze bis 5% ergibt unwesentliche Verbesserungen. Weiterhin wird mehr Verflüssiger zur Suspendierung

der Fliesenmassen benötigt und letztlich belastet das entstehende SO₂ im Brand von Fliesen und Dachziegeln die Kalkfilteranlagen, die nicht zum Entschwefeln sondern zur Fluorabsorption installiert sind.

Das Nochten-Rot besitzt eine ähnlich gute Färbewirkung wie das Bayerrot in Feinsteinzeugfliesen-, Dachziegel und Betonmassen bei Zusätzen von 2...3%. Bei Bodenfliesen werden im Brand schöne Brauntöne erzeugt, rote Farben entstehen nur mit Bayergelb bei leicht gesenkter Ausbrandtemperatur (hier wirkt das Goethit farbbildend).

Bei Dachziegeln und Beton werden schöne Rottöne erreicht. Hier ist es lediglich notwendig die Feinheit des Nochtenrots auf die Korngröße des Bayerrots zu erhöhen, um die Farbintensität zu verbessern.

Bei den Betonprüfkörpern konnte auch nach 18 Monaten Außenlagerung keine Farbveränderung festgestellt werden.

Das Nochten-Rot ist damit eine Alternative zum Bayerpigment für den Einsatz in Feinsteinzeugfliesen-, Dachziegel und Betonmassen.

Bild 1
Brennergebnisse Rollenofen

Brennregime 1

Ausbrandtemperatur: 1235°C

Ofenzeit von kalt zu kalt: 2 h



2% Nachten-Rot



4% Nachten-Rot



6% Nachten-Rot



8% Nachten-Rot



10% Nachten-Rot



12% Nachten-Rot

Bild 2**Brennergebnisse Laborelektroofen**

Brennregime 2

Ausbrandtemperatur: 1170°C

Ofenzeitz von kalt zu kalt: 2 h



2% Nachten-Rot



4% Nachten-Rot



6% Nachten-Rot



8% Nachten-Rot



10% Nachten-Rot



12% Nachten-Rot

Bild 3
Brennergebnisse Rollenofen

Brennregime 1

Ausbrandtemperatur: 1235°C

Ofenzeit von kalt zu kalt: 2 h

Eisengelb: Bayferrox Gelb

Eisenrot: Bayferrox Rot



2% Eisengelb



4% Eisengelb



2% Eisenrot



4% Eisenrot

Bild 4
Brennergebnisse Laborelektroofen

Brennregime 2

Ausbrandtemperatur: 1170^0C

Ofenzeitz von kalt zu kalt: 2 h

Eisengelb: Bayferrox Gelb

Eisenrot: Bayferrox Rot



2% Eisengelb



4% Eisengelb



2% Eisenrot

4% Eisenrot

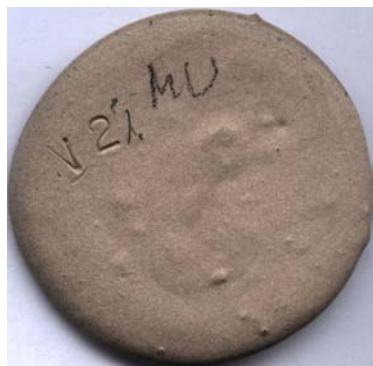
Bild 5
Brennergebnisse Rollenofen /Laborelektröfen

Brennregime 1
Ausbrandtemperatur: 1235 °C
Ofenzeitz von kalt zu kalt: 2 h



3,0 % Nachten-Ocker

Brennregime 2
Ausbrandtemperatur: 1170C
Ofenzeitz von kalt zu kalt: 2 h



2 % Nachten-Ocker
Ocker



2,5 % Nachten-Ocker



3,0 % Nachten-

Bild 6 Labortests

Betonfarben mit Nachten-Ocker (Eisenhydroxisulfat))



Betriebsmasse
Liebersee



Nachten-Ocker 3%



Nachten-Ocker 4%



Nachten-Ocker 5%



Nachten-Ocker 6%



Nachten-Ocker
feingemahlen 3%

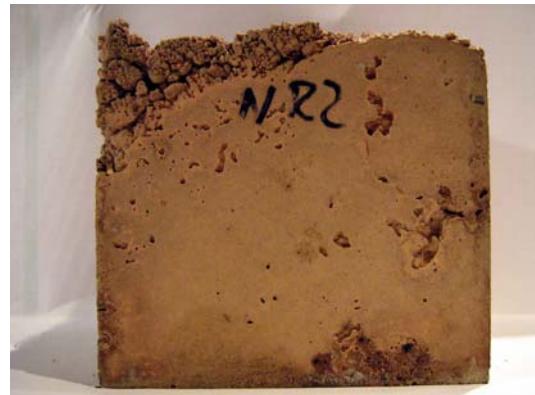
Bild 7

Labortests

Betonfarben mit Nocchten-Rot (Eisenoxid))



Bayferrox Rot 3%



Nocchten-Rot 2%



Nocchten-Rot 3%



Nocchten-Rot 4%



Nocchten-Rot 5%



Nocchten-Rot
feingemahlen 3%

Bild 9

Brennergebnisse Labormuffel

Brenntemperatur:

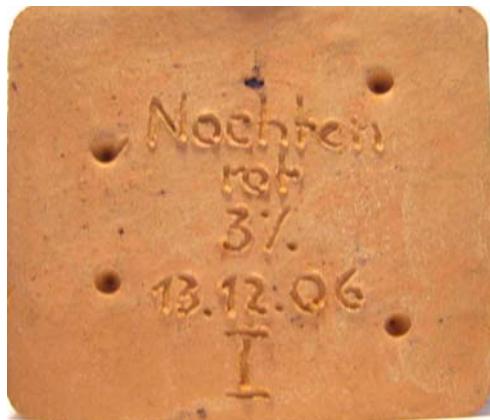
Ofenzeitz:



Betriebsmasse



Nachten-Ocker 3%



Nachten-Rot 3%



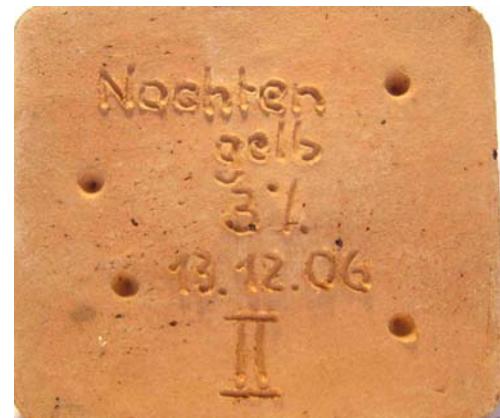
Bayer-Rot 3%

Bild 10
Brennergebnisse Industrieofen

Brenntemperatur:
Ofenzeitz:



Betriebsmasse



Nachten-Ocker 3%



Nachten-Rot 3%



Bayer-Rot 3%

Bild 12
Bewitterungstest mit Betonfarben

Betriebsmasse Liebersee ohne Zusätze



bei Raumlagerung



nach 18 Monaten Freilagerung

Zusatz Nocchten-Ocker 3%



bei Raumlagerung



nach 18 Monaten Freilagerung

Zusatz Nocchten-Rot 3%



bei Raumlagerung



nach 18 Monaten Freilagerung

Datenblatt

Bezeichnung: Nochten-Rot (synthetisches Eisenoxid)

Hauptbestandteil: Fe_2O_3

Qualitätsparameter	Einheit	Bereich	Test-Methode
Fe-Gehalt	Ma-%	65 - 68	DIN 55913-2
pH-Wert		3 – 5	EN ISO 787-9
flüchtige Bestandteile bei 105 °C	Ma-%	< 0,8	EN ISO 787-2
Glühverlust bei 1000 °C	Ma-%	3 – 4	DIN 55913-2
wasserlösliche Anteile	Ma-%	< 1	EN ISO 787-8
wasserlösliches Sulfat	Ma-%	< 0,5	EN ISO 787-13
Ölabsorption	g/100g	50 – 55	EN ISO 787-5
Stampfdichte	g/cm³	0,9 – 1,1	EN ISO 787-11
Siebrückstand 90 µm	Ma-%	< 0,1	EN ISO 787-18
spezifische Oberfläche	m²/g	12 – 15	DIN ISO 9277

Bezeichnung: Nochten-Rot (synthetisches Eisenoxid)

Chemische Zusammensetzung (Hauptbestandteile und Spurenelemente):

Element	Methode	Einheit	Gehalt von bis	
Eisen	DIN 55913-2	g/kg	650	680
Natrium	EN ISO 11885	g/kg	9,0	13,0
Phosphor	EN ISO 11885	g/kg	1,0	7,5
Sulfat	DIN 4030	g/kg	0,5	1,5
Calcium	EN ISO 11885	g/kg	0,75	0,95
Mangan	EN ISO 11885	g/kg	0,5	0,7
Kalium	EN ISO 11885	g/kg	0,3	0,4
Magnesium	EN ISO 11885	g/kg	0,3	0,45
Silizium	EN ISO 11885	g/kg	0,3	0,4
Aluminium	EN ISO 11885	mg/kg	29	53
Zink	EN ISO 11885	mg/kg	22	29
Nickel	ISO 11047	mg/kg	3,6	7,5
Barium	EN ISO 11885	mg/kg	2,2	2,4
Chrom	EN ISO 11885	mg/kg	<2	<2
Kobalt	EN ISO 11885	mg/kg	<2	<2
Cadmium	EN ISO 11047	mg/kg	<0,03	<0,03

Datenblatt

Bezeichnung: Nochten-Ocker (synthetisches Eisenhydroxisulfat)

Hauptbestandteil: $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$ ($x=8-2y$; $y=1,0 \dots 1,75$)

Mineralogische Bezeichnung: Schwertmannit

Qualitätsparameter	Einheit	Bereich	Test-Methode
Fe-Gehalt	Ma-%	48 – 55	DIN 55913-2
Sulfat-Gehalt	Ma-%	12 – 19	DIN 55913-2
pH-Wert		2 – 3	EN ISO 787-9
flüchtige Bestandteile bei 105 °C	Ma-%	< 1,0	EN ISO 787-2
Glühverlust bei 1000 °C	Ma-%	17 – 22	DIN 55913-2
wasserlösliche Anteile	Ma-%	ca. 10	EN ISO 787-8
Ölabsorption	g/100g	50 – 55	EN ISO 787-5
Stampfdichte	g/cm³	0,9 – 1,1	EN ISO 787-11
Siebrückstand 90 µm	Ma-%	< 0,1	EN ISO 787-18
spezifische Oberfläche	m²/g	12 – 15	DIN ISO 9277

Bezeichnung: Nochten-Ocker (synthetisches Eisenhydroxisulfat)

Chemische Zusammensetzung (Hauptbestandteile und Spurenelemente):

Element	Methode	Einheit	Gehalt von bis	
Eisen	DIN 55913-2	g/kg	480	550
Natrium	EN ISO 11885	g/kg	6,5	8,5
Phosphor	EN ISO 11885	g/kg	1,0	6,5
Sulfat	DIN 55913-2	g/kg	120	190
Calcium	EN ISO 11885	g/kg	0,45	0,62
Mangan	EN ISO 11885	g/kg	0,3	0,4
Kalium	EN ISO 11885	g/kg	0,2	0,35
Magnesium	EN ISO 11885	g/kg	0,2	0,4
Silizium	EN ISO 11885	g/kg	0,2	0,35
Aluminium	EN ISO 11885	mg/kg	23	42
Zink	EN ISO 11885	mg/kgTS	40	50
Nickel	ISO 11047	mg/kgTS	4	6
Barium	EN ISO 11885	mg/kgTS	<2	<2
Chrom	EN ISO 11885	mg/kgTS	<2	<2
Kobalt	EN ISO 11885	mg/kgTS	<2	<2
Cadmium	EN ISO 11047	mg/kgTS	<0,03	<0,03