

Hochschule für angewandte Wissenschaften Hamburg
Fakultät Life Sciences

Untersuchungen zum Einsatz einer kontinuierlich arbeitenden Ladungsdichte-Messung in der
Klärschlamm Entwässerung

Bachelorarbeit
Im Studiengang Verfahrenstechnik/Process Engineering

Vorgelegt von
Keanu Luc Schreckenberg



Hamburg
Am 26. Februar 2020

Gutachter: Prof./Dr. Falk Beyer (HAW Hamburg)
Gutachter: Dr. Matthias Albers (Firma YNCORIS GmbH & Co. KG)

Die Abschlussarbeit wurde betreut und erstellt im Labor der Firma YNCORIS GmbH & Co. KG
in Zusammenarbeit mit der Firma YNCORIS GmbH & Co. KG

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich vorliegende Arbeit mit dem Thema „Untersuchungen zum Einsatz einer kontinuierlich arbeitenden Ladungsdichte-Messung in der Klärschlamm Entwässerung“ ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Hamburg, 26.02.2020

Keanu Luc Schreckenberg

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Tabellenverzeichnis	IV
Abbildungsverzeichnis	VII
Symbolverzeichnis	IX
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Charakterisierung von Klärschlamm	3
2.2 Flockung	4
2.2.1 Stabilität von Suspensionen	4
2.2.2 Flockungsmittel	6
2.2.3 Flockungshilfsmittel	6
2.2.4 Die Alterung von Polymeren (Flockungshilfsmittel)	8
2.2.5 Flockungsmechanismen	13
2.3 Der PolyLyzer	16
3 Experimenteller Teil	19
3.1 Verwendete Chemikalien	19
3.2 Ladungsdichtemessung und Polymerbedarf-Bestimmung	21
3.3 Allgemeine Verfahren der Versuche	22
3.4 Messfehlerbetrachtung und Ungenauigkeiten der durchgeführten Messverfahren	24
3.4.1 Fehler der Nullstellenermittlung	25
3.4.2 Fehler des Trockenrückstands	26
3.4.3 Fehler des Schlammvolumens V_s	26
3.4.4 Fehler der ISV-Ermittlung	27
3.4.5 Fehler der Ladungsdichteberechnung	27
3.4.6 Fehler der Polymerbedarfsberechnung	27
3.5 Versuchsdurchführung	28
3.5.1 Vorversuch: Bestimmung der Ladungsdichte des kationischen Titranten	28
3.5.2 Vergleich der Beschickungsmöglichkeit der Messzelle	29
3.5.3 Auswirkung der Vorbehandlung des Schlammes mit Eisen-III-Chlorid auf die Polymerbedarfsbestimmung	36
3.5.4 Einfluss des pH-Werts auf die Ermittlung der des Polymerbedarfs	41
3.5.5 Flockung mit unterschiedlich alten Polymeren	49
3.5.6 Nachbereitung: absichtliche Polymer-Überdosierung des Schlammes	51

4	Ergebnisse und Diskussion	56
4.1	Ergebnisse des Vergleichs der Beschickungsmöglichkeiten der Messzelle.....	56
4.2	Ergebnisse der Auswirkung der Zudosierung von Eisen-III-Chlorid.....	57
4.3	Ergebnisse der Polymerbedarfsermittlung an Schlämmen mit unterschiedlichen pH- Werten	58
4.4	Ergebnisse der Absetzversuche mit unterschiedlich alten Polymeren	60
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	61
6	Anhang	65

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Nullstellen der ersten Titration der Abbildung 22 und Abbildung 28 der unterschiedlichen Ermittlungsansätzen	25
Tabelle 2 Ladungsdichte und Polymerbedarf der Abbildung 22 und Abbildung 28 der unterschiedlichen Ermittlungsansätzen	26
Tabelle 3 Messwerte der Titration der kationischen Lösung	28
Tabelle 4 Nullstellen der Titration des kationischen Titranten	28
Tabelle 5 Fehler der Nullstellenberechnung der Titration des kationischen Titranten	29
Tabelle 6 Trockenrückstandbestimmung des Schlammes des Kapitels 3.5.2	29
Tabelle 7 Nullpunkte der Titrationskurven aus Abbildung 18	31
Tabelle 8 Fehler der Nullstellenberechnung der Titration der Schlammtitration des Versuchs 3.5.2	31
Tabelle 9 Fehler der Ladungsdichteberechnung aus den Werten der Schlammtitration des Versuchs 3.5.2	31
Tabelle 10 Ladungsdichte des Schlammes und die benötigte Polymerdosierung zur Flockung des Schlammes des Versuches aus dem Kapitel 3.5.2	32
Tabelle 11 Fehler der Polymerbedarfsbestimmung aus den Werten der Schlammtitration des Versuchs 3.5.2	32
Tabelle 12 Absetzversuche des behandelten Schlammes des Versuchs aus Kapitel 3.5.2	32
Tabelle 13 Fehler des Schlammvolumens des behandelten Schlammes des Versuchs 3.5.2	32
Tabelle 14 Nullpunkte und Ladungsdichte der Klarwassertitration des Versuches aus Kapitel 3.5.2	33
Tabelle 15 ermittelter Polymerbedarf anhand des Klarwassers des Versuches aus Kapitel 3.5.2	34
Tabelle 16 Absetzversuch nach der Dosierung des Polymerbedarfs aus Tabelle 15 des Versuches aus Kapitel 3.5.2	34
Tabelle 17 Schlammvolumenindex der Schlämme aus den Versuchen aus Kapitel 3.5.2	34
Tabelle 18 Ergebnis der ISV Fehlerrechnung der beiden Schlämme des Versuchs 3.5.2	35
Tabelle 19 Nullpunkte der Titration, Ladungsdichte des Klarwassers und der Polymerbedarf der Klarwassertitration nach der Nachdosierung des Versuches aus Kapitel 3.5.2	35
Tabelle 20 Trockenrückstandermittlung des ersten Schlammes des Versuchs aus Kapitel 3.5.3	36
Tabelle 21 Trockenrückstandermittlung des zweiten Schlammes des Versuchs aus Kapitel 3.5.3	36
Tabelle 22 Nullpunkte der Titration, Ladungsdichte des Schlammes und der Polymerbedarf der Schlammtitration des ersten Schlammes des Versuches aus Kapitel 3.5.3	38
Tabelle 23 Nullpunkte der Titration, Ladungsdichte des Schlammes und der Polymerbedarf der Schlammtitration des zweiten Schlammes des Versuches aus Kapitel 3.5.3	38
Tabelle 24 Schlammvolumen des ersten Schlammes nach der Polymerdosierung	38
Tabelle 25 Schlammvolumen des zweiten Schlammes nach der Polymerdosierung	38
Tabelle 26 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des ersten modifizierten Schlammes des Versuchs 3.5.3	40
Tabelle 27 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des zweiten modifizierten Schlammes des Versuchs 3.5.3	40

Tabelle 28 Schlammvolumen des ersten modifizierten Schlamms aus Versuch 3.5.3	40
Tabelle 29 Schlammvolumen des ersten modifizierten Schlamms aus Versuch 3.5.3	41
Tabelle 30 ISV des ersten Schlamms modifiziert und unmodifiziert des Versuchs 3.5.3	41
Tabelle 31 ISV des zweiten Schlamms modifiziert und unmodifiziert des Versuchs 3.5.3	41
Tabelle 32 Trockenrückstand des ersten unbehandelten Schlamms des Versuchs 3.5.4	42
Tabelle 33 Trockenrückstand des zweiten unbehandelten Schlamms des Versuchs 3.5.4	42
Tabelle 34 Nullpunkte, Ladungsdichte und Polymerbedarf des ersten Schlamms pH 7,6 des Versuchs 3.5.4	43
Tabelle 35 Nullpunkte, Ladungsdichte und Polymerbedarf des zweiten Schlamms pH 7,6 des Versuchs 3.5.4	43
Tabelle 36 Schlammvolumen des ersten mit Polymer vermengten Schlamms aus Versuch 3.5.4	44
Tabelle 37 Schlammvolumen des zweiten mit Polymer vermengten Schlamms aus Versuch 3.5.4	44
Tabelle 38 Schlammtitration des sauren Schlamms pH von 3,5 des Versuchs 3.5.4	44
Tabelle 39 Schlammtitration des sauren Schlamms pH von 4,5 des Versuchs 3.5.4	44
Tabelle 40 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlamms pH 10,7 des Versuchs 3.5.4	46
Tabelle 41 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlamms pH 9,6 des Versuchs 3.5.4	46
Tabelle 42 Schlammvolumen des mit Polymer vermengten Schlamms pH 10,7 aus dem Versuch 3.5.4	47
Tabelle 43 Schlammvolumen des mit Polymer vermengten Schlamms pH 9,6 aus dem Versuch 3.5.4	47
Tabelle 44 Schlammindices der unterschiedlichen Schlämme des Versuchs 3.5.4	47
Tabelle 45 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlamms pH 7,6 nach der Klarwassertitration des Versuchs 3.5.4	49
Tabelle 46 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlamms pH 9,6 nach der Klarwassertitration des Versuchs 3.5.4	49
Tabelle 47 Trockenrückstand des unbehandelten Schlamms des Versuchs 3.5.5	50
Tabelle 48 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlamms des Versuchs 3.5.5	50
Tabelle 49 Schlammvolumen der fünf Schlämme aus dem Versuch 3.5.5	51
Tabelle 50 ISV der unterschiedlichen Schlämme aus dem Versuch 3.5.5	51
Tabelle 51 Trockenrückstandsbestimmung für den Versuch 3.5.6	52
Tabelle 52 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlamms des Versuchs 3.5.6	53
Tabelle 53 Schlammvolumina der Schlämme des Versuchs 3.5.6	53
Tabelle 54 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlamms 0,6 ml/l Polymerdosierung des Versuchs 3.5.6	55
Tabelle 55 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlamms 0,3 ml/l Polymerdosierung des Versuchs 3.5.6	55
Tabelle 56 ISVs der Schlämme des Versuchs 3.5.6	55
Tabelle 57 Ergebnisse des Versuchs 3.5.2 Polymerbedarf	56

Tabelle 58 Schlammvolumenindex der Schlämme aus den Versuchen aus Kapitel 3.5.2	56
Tabelle 59 Nullstellen der Klarwassertitrationen des Nachversuchs 3.5.6.....	57
Tabelle 60 ISVs der Schlämme des Versuchs 3.5.6.....	57
Tabelle 61 Mittelwerte der Polymerbedarfe, ermittelt am Schlamm, der unterschiedlichen Schlämme des Versuchs 3.5.3	57
Tabelle 62 Mittelwerte der Schlammvolumenindices der unterschiedlichen bemessenen Schlämme des Versuchs 3.5.3	58
Tabelle 63 Mittelwerte der Polymerbedarfe, ermittelt am Schlamm, der unterschiedlichen Schlämme des Versuchs 3.5.4	59
Tabelle 64 Mittelwerte der Schlammvolumenindices der unterschiedlichen Schlämme des Versuchs 3.5.4	59
Tabelle 65 Mittelwerte der Polymerbedarfe, ermittelt am Klarwasser, der unterschiedlichen Schlämme des Versuchs 3.5.4	59
Tabelle 66 ISV der unterschiedlichen Schlämme aus dem Versuch 3.5.5.....	60

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Potentialverlauf an einem geladenen Kolloidteilchen über den Abstand zur Partikeloberfläche nach dem BMD-Modell [5, p. 259]	5
Abbildung 2 Strukturformel eines Polyacrylamids [8, p. 168].....	6
Abbildung 3 Hydrolyse von Polyacrylamid [9].....	7
Abbildung 4 Copolymerisation von Polyacrylamid und Natriumpolyacrylat [6, p. 63].....	7
Abbildung 5 Darstellung eines Polyacrylamids und eines kationisch modifizierten Polyacrylamids [6, p. 63]	7
Abbildung 6 Mannichreaktion von Polyacrylamid [10, p. 203].....	7
Abbildung 7 Reaktionspfad der durch Wasser unterstützten Hydrolyse von Polyacrylamid mit den entsprechenden Energieniveaus [13, p. 74].....	9
Abbildung 8 Die durch Ammoniak unterstützten Reaktionswege mit den Energieniveaus unter neutralen Bedingungen (a) schrittweise (b) konzentriert [13, p. 74]	9
Abbildung 9 Reaktionsweg der Hydrolyse von Polyacrylamid unter basischen Bedingungen mit den dazugehörigen Energieniveaus [13, p. 72]	10
Abbildung 10 Reaktionswege der Hydrolyse von Polyacrylamid unter sauren Bedingungen mit den dazugehörigen Energieniveaus [13, p. 73]	11
Abbildung 11 Die durch divalente Ionen angeregte Hydrolyse von Polyacrylamid [13, p. 76]	12
Abbildung 12 Die grafische Darstellung der vier Phasen des Flockungsmechanismus der Brückenbildung [6, p. 249]	14
Abbildung 13 negativ geladene Partikeloberfläche mit adsorbierten positiv geladenen Polymerketten [6, p. 254].....	15
Abbildung 14 Blockfließbild einer Entwässerung mit PolyLyzer	16
Abbildung 15 Strukturformel der Polyethylensulfonsäure [18].....	19
Abbildung 16 chemische Struktur des Poly-Dadmac [19]	20
Abbildung 17 schematische Aufbau des Messgeräts PCD 2 [22, p. 9]	21
Abbildung 18 Titrationskurven der Titration des unbehandelten Schlammes für die Versuche aus Kapitel 3.5.2	30
Abbildung 19 Titration des Klarwassers des Versuches aus Kapitel 3.5.2	33
Abbildung 20 Verlauf der Titration des Klarwasser nach der Polymernachdosierung des Versuches aus Kapitel 3.5.2.....	35
Abbildung 21 Schlammtitration des ersten unbehandelten Schlammes aus dem Versuch des Kapitels 3.5.3	37
Abbildung 22 Schlammtitration des ersten unbehandelten Schlammes aus dem Versuch des Kapitels 3.5.3	37
Abbildung 23 Titrationskurven des ersten modifizierten Schlammes des Versuchs 3.5.3	39
Abbildung 24 Titrationskurven des zweiten modifizierten Schlammes des Versuchs 3.5.3.....	39
Abbildung 25 Titrationskurven aus den Messwerten der Tabelle 78 des ersten unbehandelten Schlammes aus Versuch 3.5.4	42
Abbildung 26 Titrationskurven aus den Messwerten der Tabelle 79 des ersten unbehandelten Schlammes aus Versuch 3.5.4	43
Abbildung 27 Schlammtitration aus den Messwerten der Tabelle 80 des Schlammes pH 10,7 aus dem Versuch 3.5.4	45

Abbildung 28 Schlammtitration aus den Messwerten der Tabelle 81 des Schlammes pH 9,6 aus dem Versuch 3.5.4.....	45
Abbildung 29 Titrationsverlauf des Klarwassers des Schlammes pH 7,6 des zweiten Versuchstags des Versuches 3.5.4.....	48
Abbildung 30 Titrationsverlauf des Klarwassers des Schlammes pH 9,6 des zweiten Versuchstags des Versuches 3.5.4.....	48
Abbildung 31 Titrationskurven aus den Messwerten aus Tabelle 85 des Schlammes für den Versuch 3.5.5.....	50
Abbildung 32 Titrationsverlauf der Schlammtitration des Versuches 3.5.6.....	52
Abbildung 33 Titrationskurve des Klarwassers mit einer Polymerdosierung von 0,6 ml des Versuches 3.5.6.....	54
Abbildung 34 Titrationskurve des Klarwassers mit einer Polymerdosierung von 0,3 ml des Versuches 3.5.6.....	54

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
TS	g/l	Trockensubstanz des Schlamms
TR	%	Trockenrückstand des Schlamms
m_a	g	Leergewicht der Schale zur Bestimmung des TR
m_b	g	Gewicht der Schale und dem feuchten Schlamm
m_c	g	Gewicht der Schale und dem trockenen Schlamm
V_s	ml/ml	Schlammvolumen
V_α	ml	Ausgangsvolumen des Schlamms zur V_s Bestimmung
V_ω	ml	Grenze zwischen Schlamm und Klarwasser im Absetzversuch
ISV	-	Schlammvolumenindex
dEq_z	eq/l	Zielladungsdichte zur optimalen Flockung
dEq_p	eq/l	Flockungsmittelladungsdichte
dEq_M	eq/l	Suspensionsladungsdichte
D_p	ml/l	Polymerbedarf
$D_{P,A}$	ml/l	zuvor ermittelter Polymerbedarf
$D_{P,N}$	ml/l	neuer Polymerbedarf
$C_{anionisch}$	eq/l	Ladungsdichte des anionischen Titranten
$C_{kationisch}$	eq/l	Ladungsdichte des kationischen Titranten
$C_{Flockungsmittel}$	eq/l	Ladungsdichte des Polymers
V	l	verbrauchter Titrant
c	eq/l	Ladungsdichte auf das Volumen bezogen
m	g	Masse der aktiven Substanz der Suspension/Lösung
q	eq/g	Ladungsdichte auf die Masse bezogen
x_o	ml	verbrauchtes Volumen am isoelektrischen Punkt
x_α	ml	verbrauchtes Volumen vor dem Vorzeichenwechsel
x_ω	ml	verbrauchtes Volumen nach dem Vorzeichenwechsel
y_o	mV	Strömungspotential am isoelektrischen Punkt
y_α	mV	Strömungspotential vor dem Vorzeichenwechsel

γ_{ω}	mV	Strömungspotential nach dem Vorzeichenwechsel
C_{Schlamms}	eq/l	Ladungsdichte des Schlamms
C_{Titrant}	eq/l	Ladungsdichte des verwendeten Titranten
V_{Titrant}	ml	verbrauchter Titrant am isoelektrischen Punkt
V_{Probe}	ml	Volumen der titrierten Probe
Δx	ml	Fehler des Volumens des Titranten
Δy	mV	Fehler des Strömungspotential
ΔV	ml	Fehler der Volumenbestimmung
ΔTR	%	Fehler des Trockenrückstands
ΔISV	-	Fehler des Schlammvolumenindex
Δc	eq/l	Fehler der Ladungsdichte
ΔD_P	ml/l	Fehler des Polymerbedarfs

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Heutzutage fallen jeden Tag Abwässer von kommunaler und industrieller Quelle an, welche aufbereitet werden müssen, damit diese wiederverwendet werden können. Das kann bedeuten, dass das Wasser zurück in einen Wasserkreislauf geleitet wird oder in ein Gewässer zurückgeführt wird. Dabei unterliegt das zurückgeleitete Wasser besonders im Falle einer Zurückleitung in ein Gewässer zumeist hohen Anforderungen in Bezug auf seine Eigenschaften und Inhaltsstoffen. So dürfen zum Beispiel bestimmte pH-Werte oder Temperaturen nicht überschritten werden. Das Gleiche gilt für Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Kohlenwasserstoffe oder Phosphorverbindungen. Um diese Richtlinien einzuhalten wird das Abwasser in einem zumeist dreistufigen Prozess aufbereitet. Zusammengefasst werden diese Prozesse in einer Kläranlage. Die drei Stufen sind die mechanische, biologische und chemische Reinigung. Die mechanische Wasseraufbereitung sind Prozesse in denen ungelöste Verunreinigungen durch physikalische Verfahren wie zum Beispiel Sedimentation, Flotation, Filtration, Trocknung und weiteren ähnlichen Prozessen abgetrennt werden. Im Gegensatz zu der mechanischen Aufbereitung werden in der chemischen und biologischen Stufe zusätzlich Chemikalien und Bakterien eingesetzt, die es ermöglichen, auch gelöste Verunreinigung aus dem Abwasser zu entfernen oder umzuwandeln. Ein Beispiel für die chemische Aufbereitung ist die Zugabe von Fällungsreagenzien zur Abtrennung von Schwermetallen oder die Zugabe von Flockungsmittel zur Abscheidung von kolloidal gelösten Substanzen. In der biologischen Aufbereitung werden durch die Zugabe von Bakterien organische und anorganische Schadstoffe, die im Abwasser vorhanden sind, eliminiert.

Neben den gereinigten und aufbereiteten Wässern fallen in diesen Prozessen zusätzliche Nebenprodukte an, die aus den abgeschiedenen Substanzen bestehen und ebenfalls unter dem Einsatz von biologischen, chemischen und mechanischen Verfahren behandelt werden. So zum Beispiel in der biologischen Abwasserreinigung in einer Kläranlage in der Bakterien Nähr- und Schadstoffe aufnehmen, das als totes Material zu Boden sinkt. Das sedimentierende Material wird als Klärschlamm bezeichnet und ist ein Nebenprodukt der Abwasserreinigung in einer Kläranlage, das separat entsorgt werden muss. Dieser Klärschlamm wird in der Regel in Nachklärung (Sedimentationsbecken) abgetrennt und anschließend einer Entwässerung zugeführt. Der entstehende Klärschlamm kann zur Gewinnung von Biogas in Faultürmen genutzt werden oder als Abfall einer Müllverbrennung zugeführt werden. Da der Klärschlamm, der nach dem Sedimentationsbecken anfällt, einen hohen Wassergehalt von circa 95 % besitzt, wird dieser entwässert, um die Entsorgung des Schlammes aus logistischer und finanzieller Sicht zu optimieren. Die Schlammmentwässerung erfolgt mit unterschiedlichen technischen Hilfsmitteln wie Zentrifugen, Schneckenpressen oder Filterbandpressen und in der Regel unter Zugabe von chemischen Hilfsmitteln. So werden z.B. Flockungshilfsmittel eingesetzt, um die Entwässerbarkeit des Schlammes zu verbessern. Dies erfolgt in vielen kommunalen und industriellen Kläranlagen zumeist noch manuell auf der Grundlage der Erfahrung des Betriebspersonals oder den Ergebnissen von einzelnen Laboranalysen. Die Erfahrungswerte beruhen oft auf einer sensorischen Bewertung von Farbe, Geruch und Textur des Schlammes oder Filtrat und sind dementsprechend, neben einer persönlichen Bewertung auch von äußeren Faktoren abhängig. Problematisch an der Laboranalyse ist insbesondere, dass zwischen der Probenahme, der Auswertung im Labor und der tatsächlichen Einstellung der

Dosiermenge immer eine gewisse Zeit vergeht, in der sich die Schlammzusammensetzung bereits geändert haben kann. Beide Methoden begünstigen das Auftreten einer Über- oder Unterdosierung, was neben einer Verschlechterung der Entwässerbarkeit auch zu einem erhöhten Austrag an Hilfsmitteln führen kann. In diesem Zusammenhang befasst sich die Arbeit mit einem neu entwickelten System zur kontinuierlichen Messung des Polymerbedarfs und der Steuerung der Dosierung der Polymerlösung. Durch den Einsatz des Systems wird eine Optimierung des Polymerverbrauchs sowie ein gleichmäßig gutes Entwässerungsergebnis erwartet. Die Arbeit umfasst die Untersuchung von möglichen betriebsbeeinflussenden Parametern des Systems zur Polymerbedarfsermittlung.

2 Theoretische Grundlagen

Das folgende Kapitel befasst sich mit den theoretischen Grundlagen der Schlammwässerung. Hauptaugenmerk liegt hierbei auf dem Mechanismus der Flockung mit Flockungshilfsmitteln und der Technik zur Ermittlung der benötigten Menge an Flockungshilfsmitteln. Desweiteren wird die Theorie der Funktionsweise der Flockungshilfsmittel und die damit zusammenhängenden Eigenschaften erläutert.

2.1 Charakterisierung von Klärschlamm

Die Charakterisierung eines Klärschlammes erfolgt anhand seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie der vorangegangenen Prozessschritte. Die für die Arbeit wichtigen Größen werden in diesem Kapitel beschrieben.

Die Trockenmassenkonzentration, auch als Trockensubstanz (TS) bezeichnet beschreibt den Feststoffanteil des Schlammes in Bezug auf das gesamte Schlammvolumen und hat somit die Einheit Gramm pro Liter (g/l) oder auch Kilogramm pro Kubikmeter (kg/m³). Die Trockensubstanz wird zur Bewertung von stark wasserhaltigen Belebtschlämmen benutzt. Um die Trockensubstanz eines Schlammes zu ermitteln, wird dieser eingedickt, filtriert und bei 105 °C getrocknet [1, p. 1423].

Eine weitere Möglichkeit den Feststoffanteil zu beschreiben ist der sogenannte Trockenrückstand (TR). Der Trockenrückstand beschreibt den Anteil, den die Trockenmasse am Gesamtgewicht des Schlammes hat [1, p. 1423]. Definiert ist der Trockenrückstand in der Norm DIN EN 12880, als der Massenanteil des Schlammes der nach einem festgelegtem Trocknungsverfahren als feste Substanz vorliegt. Der Trockenrückstand wird in Prozent (%) oder Gramm pro Kilogramm (g/kg) angegeben [2, p. 2].

Das Trocknungsverfahren zur Ermittlung des Trockenrückstands, dass in der Norm DIN EN 12880 beschrieben ist, umfasst folgende Schritte. Zuerst wird das verwendete Gefäß eingewogen. Hierbei erhält man die Größe Leergewicht Gefäß m_a . Im zweiten Schritt wird das Gefäß mit dem homogenisierten Schlamm aufgefüllt und erneut eingewogen. Die Größe m_b ist das Gewicht des Gefäßes mit dem homogenisierten Schlamm. Der dritte Schritt ist die Trocknung des Schlammes bei einer Temperatur von 105 °C bis zur Massenkonstanz. Das Gefäß wird erneut eingewogen und es ergibt sich die Masse m_c , die das Gewicht des Gefäßes mit der Trockenmasse wiedergibt. Mit den gemessenen Größen und der Formel (1) lässt sich der Trockenrückstand ermitteln. Die Variable f dient der Umrechnung des Trockenrückstands in die entsprechenden Größen [2, p. 4].

$$TR = \frac{m_c - m_a}{m_b - m_a} \times f \quad (1)$$

Eine weitere Größe ist das Schlammvolumen (V_s), dessen Ermittlung nach dem in der Norm DIN EN 14702 beschriebenen Verfahren ausgeführt wird. Hierfür wird eine repräsentative Probe des Schlammes in einen 1000 ml Messzylinder gegeben. Danach lässt man die Probe für 30 Minuten sedimentieren. Das Schlammvolumen kann an der Grenzfläche zwischen Schlamm und Wasser abgelesen werden. Ist dieser Wert jedoch größer als 250 ml/l muss die Messung mit einer durch Wasser einer Schlamm suspension verdünnten Suspension wiederholt werden. Die Suspension der neuen Messung wird in einem Verhältnis von 1 zu 1, 1 zu 2 oder 1 zu 3

verdünnt. Bei der Bewertung wird dann später der passende Verdünnungsfaktor (f) von 2, 3 oder 4 angewendet. Der Test wird zur Validierung jeweils zweimal durchgeführt. Der Wert des Schlammvolumens wird zum Schluss mit Formel (2) berechnet [3].

$$V_s = \frac{V_\omega}{V_\alpha} \quad (2)$$

Die Kombination des Schlammvolumens (V_s) und dem Trockensubstanzgehalt (TS) führt, wie in Formel (3) zu sehen; zum Schlammvolumenindex (ISV) [3].

$$ISV = \frac{\text{Schlammvolu } V_s \text{ in } \frac{ml}{l}}{\text{Trockensubstanzgehalt TS in } \frac{g}{l}} \quad (3)$$

Der Schlammvolumenindex (ISV) beschreibt das Absatzverhalten des Schlammes bezogen auf seine Masse. Dabei wird ein möglichst niedriger Wert angestrebt [1, p. 1425].

In der Arbeit wird das Schlammvolumenindex (ISV) mit der folgenden Formel berechnet.

$$ISV = \frac{\text{Schlammvolu } V_s \text{ in } \frac{ml}{l}}{\text{Trockenrückstand TR in \%}} \quad (4)$$

2.2 Flockung

Die Flockung gehört zu den Fest-Flüssig-Trennverfahren. Bei diesem Verfahren werden feinst-suspendierte oder kolloidale Teilchen einer Suspension unter Zugabe von Flockungsmitteln und Flockungshilfsmitteln zur Agglomeration gebracht. Durch die Flockung werden die schwer abzutrennenden Feststoffpartikel in eine abtrennbare Form überführt [4, p. 74]. Der Begriff der Flockung fasst hierbei die Begriffe der Koagulation und der Flocculation zusammen. Die Unterscheidung der beiden Begriffe basiert auf den zugrundeliegenden Mechanismen und den entsprechend verwendeten Chemikalien. Zu diesen Chemikalien gehören unter anderem dreiwertige Eisen- und Aluminium-Salze und Polymere auf Acrylamidbasis. In den folgenden Kapiteln werden die für die Flockung relevanten Zusammenhänge und Theorien erläutert.

2.2.1 Stabilität von Suspensionen

Die Stabilität einer Suspension aus Kolloiden und feinkörnigen Feststoffen basiert auf den Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. Die hierbei relevanten Wechselwirkungen sind die London Kräfte und die elektrostatischen Kräfte. Der Grund der elektrostatischen Kräfte ist die Oberflächenladung, die die suspendierten Partikel besitzen. Diese Oberflächenladungen der Partikel einer Suspension besitzen häufig die gleiche elektrische Ladung und stoßen sich deshalb ab. Die elektrostatische Abstoßung wirkt den London Kräften entgegen, die für eine Anziehung zwischen den Partikeln sorgt. Daraus resultierend ist die Suspension stabil [5, p. 285]. Für die Flockung ist diese Ladung der Partikel ein ausschlaggebender Faktor und um die Verteilung der Ladung qualitativ bewerten zu können, wird das Zeta-Potential (ζ -Potential) verwendet. Hierbei handelt es sich um eine theoretische Größe der Elektrochemie, die die Wirkung einer Ladung auf die umgebenden Teilchen beschreibt [5, p. 261]. Das Zeta-Potential (ζ -Potential) kann mit dem Bockris-Müller-Devanathan-Modell beschrieben werden.

Das Bockris-Müller-Devanathan-Modell beschreibt den Potentialverlauf und die Verteilung der Ionen in einer Suspension um die geladenen Partikel, welches in Abbildung 1 grafisch

dargestellt ist. Dieses Modell ermöglicht die Beschreibung des vorliegenden Potentialverlaufs an einem Partikel, welcher wie folgt beschrieben wird.

Nach diesem Modell verteilen sich freie Ionen aus der Suspension entsprechend der Abbildung 1 um ein geladenes Partikel und es ergibt sich ein Potentialverlauf, der als blaue Linie in Abbildung 1 dargestellt ist. Die Verteilung der Ionen wird in diesem Modell in mehreren charakteristischen Schichten eingeteilt. Die erste Schicht am Partikel ist die innere Helmholtz-Schicht in der sich ausschließlich die entsprechenden Gegen-Ionen befinden. Die folgende äußere Helmholtz-Schicht enthält wiederum Ionen mit der gleichen Ladung wie das Partikel. Diese Ionen sind aufgrund ihrer räumlichen Nähe, die aus den elektrostatischen Wechselwirkungen resultieren, fest an das Partikel gebunden und bilden die sogenannte Stern-Schicht. Nach der Stern-Schicht folgen die Scherschicht und die diffuse Schicht in denen das Potential mit zunehmendem Abstand vom Kolloid exponentiell abnimmt [5, p. 259]. In diesen Schichten sind die Ionen nicht fest an das Kolloid gebunden und die Ladungsdichte gleicht sich mit zunehmendem Abstand dem des freien Volumens an. Im Bereich der Scher- und diffusen Schicht befindet sich das Zeta-Potential.

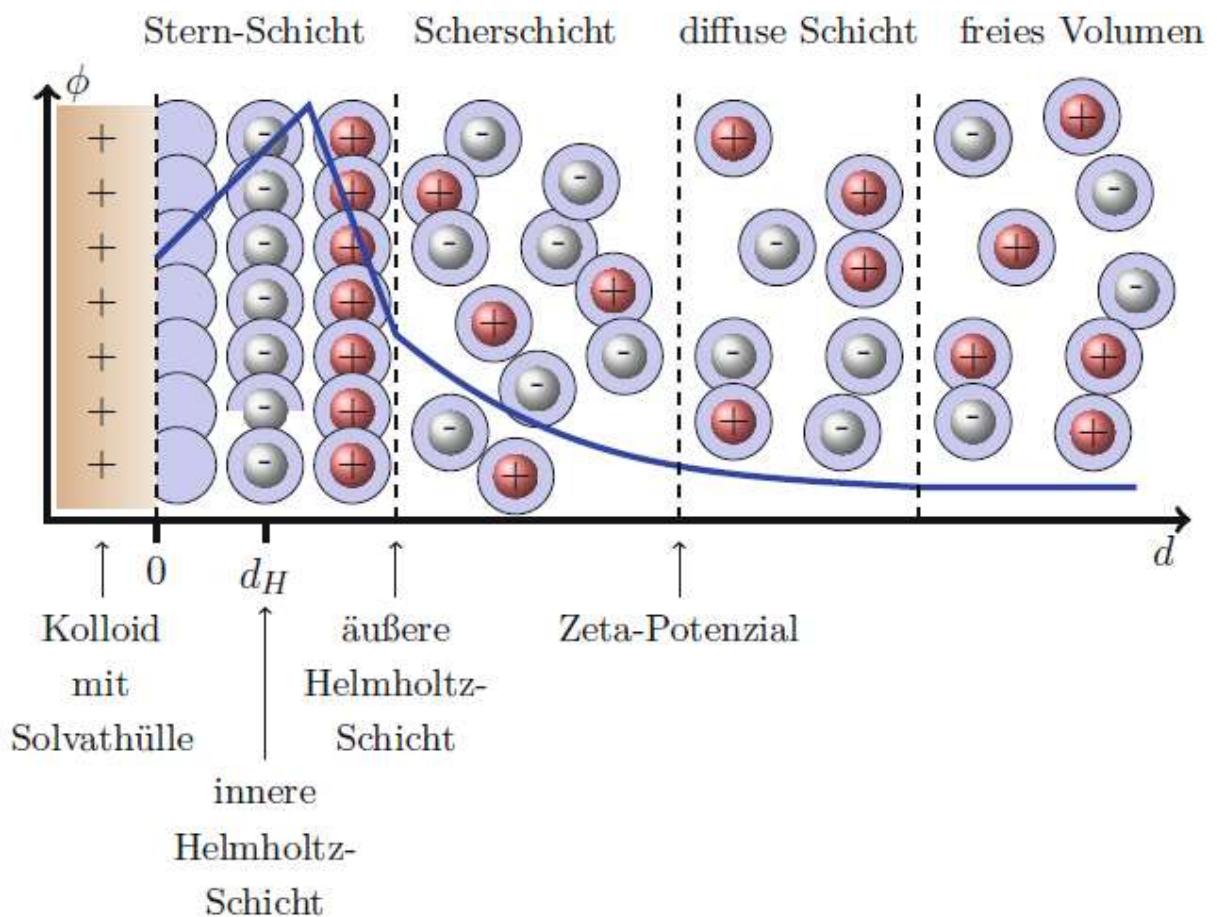


Abbildung 1 Potentialverlauf an einem geladenen Kolloidteilchen über den Abstand zur Partikeloberfläche nach dem BMD-Modell [5, p. 259]

Das Zeta-Potential ist an einem sich bewegenden Partikels messbar, denn durch die Bewegung des Kolloids in der Lösung schert sich die diffuse Schicht ab. Das messbare Potential zwischen der Lösung und der Scher-Schicht des Partikels ist das Zeta-Potential [5, p. 261]. Die exakte

Position der Scher-Schicht ist nicht bekannt, da diese von den adsorbierten Ionen und der Hydratation abhängt. Es wird angenommen, dass die Position der Scher-Schicht etwas weiter von der Oberfläche des Partikels entfernt ist als die Sternschicht. Hierbei wird angenommen, dass das Zeta-Potential nur geringfügig kleiner ist als das tatsächliche Oberflächenpotential [6, p. 31].

2.2.2 Flockungsmittel

Die Flockungsmittel werden zur Destabilisierung von feinstdispersen bis kolloidalen Systemen eingesetzt. Dies fällt unter den Begriff der Koagulation. Zu den häufig verwendeten Flockungsmitteln für die Koagulation gehören die dreiwertigen Salze des Eisens und Aluminiums. Die bei der Dissoziation entstehenden Kationen eignen sich für die Destabilisierung von negativ geladenen Kolloiden. Zusätzlich bieten die Hydroxid-Flocken, die durch die Hydratation der Kationen entstehen, eine Anlagerungsfläche für Mikrofloken. Die Flocke wirkt als Kristallisationskern [4, p. 74]. Die Zugabe von Flockungsmitteln vor der Zugabe von Flockungshilfsmitteln soll den Verbrauch der Flockungshilfsmittel senken und um gleichzeitig ein gleiches Entwässerungsergebnis zu erzielen, da Flockungsmittel in der Regel günstiger sind als Flockungshilfsmittel.

2.2.3 Flockungshilfsmittel

Die in dieser Arbeit zur Flocculation verwendeten Flockungshilfsmittel sind Polymere auf Basis von Acrylamid. Bei den Polyacrylamiden und den darauf basierenden Copolymeren handelt es sich um synthetische Polymere bei denen die Bildung der Moleküle zumeist sehr genau gesteuert werden kann und aufgrund der gesteuerten Herstellung gibt es eine Vielzahl an Polymeren, die für die unterschiedlichsten Anwendung verwendbar sind. Da jedoch nicht für jede Problemstellung ein neues Polymer entwickelt wird, ist es sinnvoll, in Laborversuchen das passende Polymer aus der Vielzahl an verfügbaren Polymeren für die eigene Anwendung zu ermitteln [6, p. 62].

Grob lassen sich die Polymere in zwei Gruppen aufteilen. Diese Gruppen sind ionischen Polymere und nichtionische Polymere. Die ionischen Polymere können entsprechend in kationische, anionische und Mischpolymerisate mit anionischen und kationischen Gruppen aufgeteilt werden [7].

Während das Polyacrylamid ein ungeladenes Polymer ist, kann es durch chemische Modifikation in ein geladenes Polymer umgewandelt werden. Die Strukturformel des Polyacrylamids ist in Abbildung 2 dargestellt.

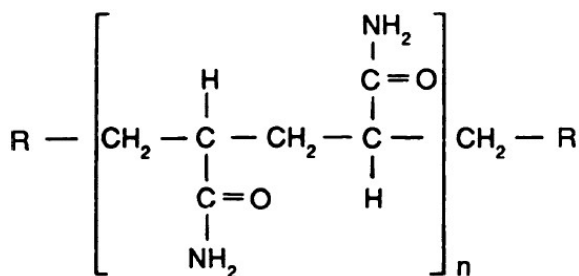


Abbildung 2 Strukturformel eines Polyacrylamids [8, p. 168]

Die einfachste Reaktion um ein geladenes Polymer zu erhalten, ist die Hydrolyse des Polyacrylamid. Bei der Hydrolyse der Amidgruppe entsteht eine Carboxylatgruppe, die negativ geladen ist. Die Reaktion und die Strukturformeln der Polymere ist in Abbildung 3 zu sehen. Das anionische Polyacrylamid lässt sich ebenfalls durch Copolymerisation herstellen. Hierfür wird Polyacrylamid mit Natriumpolyacrylat copolymerisiert. In Abbildung 4 sind die Strukturformeln der für die Reaktion verwendeten Monomere als auch das entstehende Polymer dargestellt [6, p. 63].

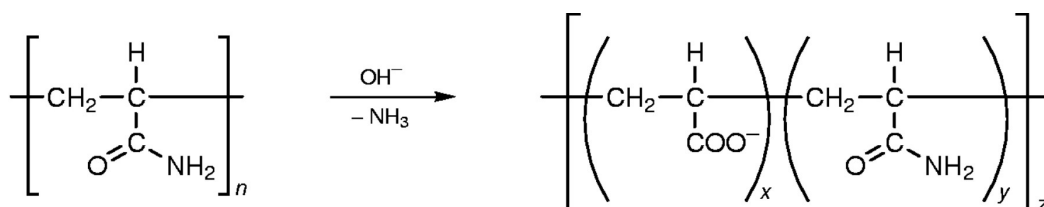


Abbildung 3 Hydrolyse von Polyacrylamid [9]

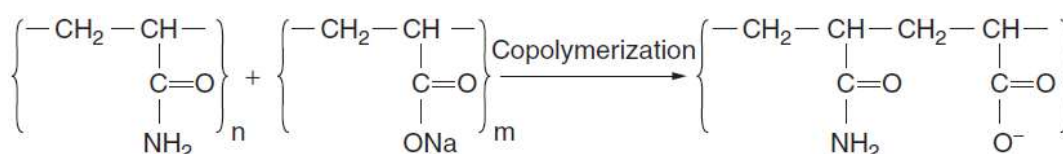


Abbildung 4 Copolymerisation von Polyacrylamid und Natriumpolyacrylat [6, p. 63]

Die Herstellung von kationischen Derivaten des Acrylamids kann ebenfalls über die Copolymerisation erfolgen. Hier werden dann zum Beispiel neben dem Acrylamid noch ein kationisches Monomer verwendet. Abbildung 5 zeigt das Polyacrylamid und die allgemeine Schreibweise der kationischen Copolymere. Bei dem Rest R der kationischen Copolymere handelt es sich zumeist um Derivate der Methylgruppe oder Ethylgruppe [6, pp. 63-64].

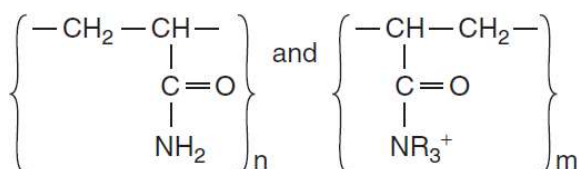


Abbildung 5 Darstellung eines Polyacrylamids und eines kationisch modifizierten Polyacrylamids [6, p. 63]

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von kationischen Polyacrylamid umfasst die Nachbehandlung des Polyacrylamids mit Formaldehyd und Dimethylamin. Diese Reaktion ist in Abbildung 6 dargestellt. Die hierbei entstehenden Polymere werden Mannich Polymere genannt [6, pp. 63-64].

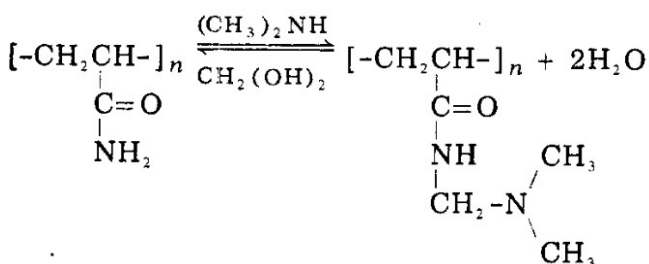


Abbildung 6 Mannichreaktion von Polyacrylamid [10, p. 203]

2.2.4 Die Alterung von Polymeren (Flockungshilfsmittel)

Die Alterung beschreibt alle mit voranschreitender Zeit irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse [11, p. 3] und umfasst somit im Falle der Polymeralterung ein großes Gebiet an Ursachen, Prozessen und Ergebnissen. Diese werden in der Literatur wie folgt klassifiziert.

Die Ursachen, die zur Alterung der Polymere führen, werden in innere und äußere Ursachen aufgeteilt. Zu den inneren Ursachen zählt unter anderem die thermodynamisch instabilen Zustände, aus denen eine Veränderung des Polymers folgt. Äußere Alterungsursachen umfassen äußere thermisch und mechanisch verursachte Alterungsprozesse. Ein Beispiel hierfür ist die Verflüchtigung von Weichmachern. Ebenso zählen durch andere Einflüsse ausgelöste Reaktionen des Polymers dazu. Die tatsächliche Ursache für die Alterung eines Polymers ist somit von der Umgebung und dem verwendeten Polymer abhängig. Allgemein können diese Prozesse in drei Reaktionstypen eingeteilt werden. Die erste Reaktion ist die Abbaureaktion, bei der es zu einer Spaltung der Hauptketten kommt und folglich der Polymerisationsgrad abnimmt. Die zweite Reaktion ist die Vernetzungsreaktion, welche alle Reaktionen, bei denen der Polymerisationsgrad zunimmt, umfasst. Hierzu zählt die weitere Polymerisation der Hauptkette als auch Brückenbildung zwischen den Seitengruppen der Polymere. Der dritte Reaktionstyp sind die strukturändernden Reaktionen. Dies sind alle Reaktionen, bei denen sich die chemische Struktur der Grundbausteine des Polymers verändert wie zum Beispiel die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Polyvinylchlorid [12, pp. 664-665].

Im Bereich der Alterung von Polymeren wurden im Laufe der Zeit viele Studien durchgeführt, von denen einige im Folgenden aufgeführt sind. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der Alterung des Polyacrylamids, da dieses die Basis für viele Flockungshilfsmittel ist. Zusammengefasst kommen die Studien zu dem Ergebnis, dass die Alterung des Polyacrylamids von dem pH-Wert, dem Salzgehalt der Lösung und der Temperatur abhängig ist. Unter den Bedingungen eines neutralen pH-Werts und 25 °C gilt Polyacrylamid als stabil.

2.2.4.1 Theoretische Studie zur Hydrolyse und Stabilität von Polyacrylamid Polymeren

Die durchgeführte Studie von Qisheng Ma, Patrick J. Shuler, Carl W. Aften und Yongchun Tang befasst sich mit der Hydrolyse und Stabilität von Polyacrylamiden. Dabei wurden die Reaktionsmechanismen und Aktivierungsenergien unter unterschiedlichen Bedingungen betrachtet. Die Reaktion unter neutralen Bedingungen lässt sich durch die Formel (4) beschreiben und die Hydrolyse findet an der Amidgruppe statt. Dies ist die Reaktion die zu Abbildung 3 gehört.



Die Aktivierungsenergie für die Reaktion (7) liegt bei 57,8 kcal/mol und ist somit sehr hoch. Daher kann angenommen werden, dass die Hydrolyse von Polyacrylamid unter neutralen Bedingungen nur schwer abläuft [13, p. 71]. In einem weiteren Reaktionspfad ist ein zweites Wassermolekül katalytisch an der Reaktion beteiligt. Die Aktivierungsenergie kann so auf 42,4 kcal/mol gesenkt werden. Die dazugehörige Reaktionsgleichung ist die Reaktionsgleichung (5) und der Reaktionspfad ist anschaulich in Abbildung 7 dargestellt. Ebenfalls wird analog zum

wasserunterstützten Mechanismus dem Ammoniak eine ähnliche katalytische Wirkung wie dem Wasser nachgesagt. Dies folgt der Reaktionsgleichung (6) und ist in Abbildung 8 dargestellt. Für diese Reaktion gibt es den Reaktionspfad (a) und (b).

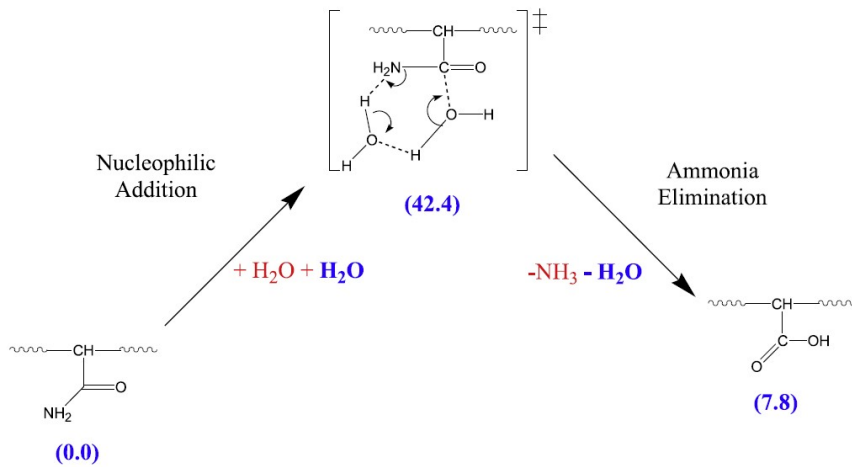
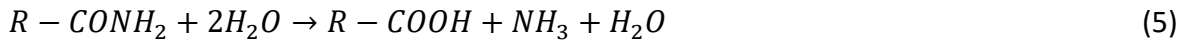


Abbildung 7 Reaktionspfad der durch Wasser unterstützten Hydrolyse von Polyacrylamid mit den entsprechenden Energieniveaus [13, p. 74]

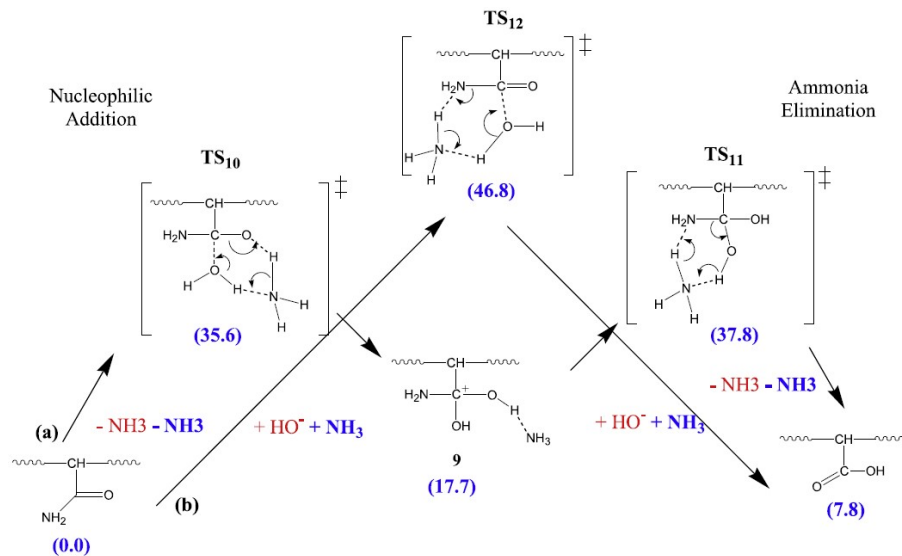
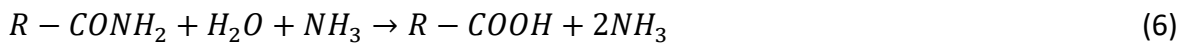


Abbildung 8 Die durch Ammoniak unterstützten Reaktionswege mit den Energieniveaus unter neutralen Bedingungen (a) schrittweise (b) konzentriert [13, p. 74]

Aufgrund der Aktivierungsenergie wird die Annahme getroffen, dass die Hydrolyse der Amidgruppe unter neutralen Bedingungen nicht gelingt. Mit der Annahme des Mechanismus aus Reaktionsgleichung (6) besteht jedoch die Vermutung, dass es sich um eine selbstbeschleunigende Reaktion handelt, in der Ammoniak ein Endprodukt der Hydrolyse ist [13, pp. 71-72].

Weiterhin wurde die Hydrolyse in basischen und sauren Umgebungen untersucht. In einer basischen Umgebung läuft die Reaktion nach Reaktionsgleichung (7) ab. Der zugehörige Reaktionsweg ist in Abbildung 9 zu sehen.

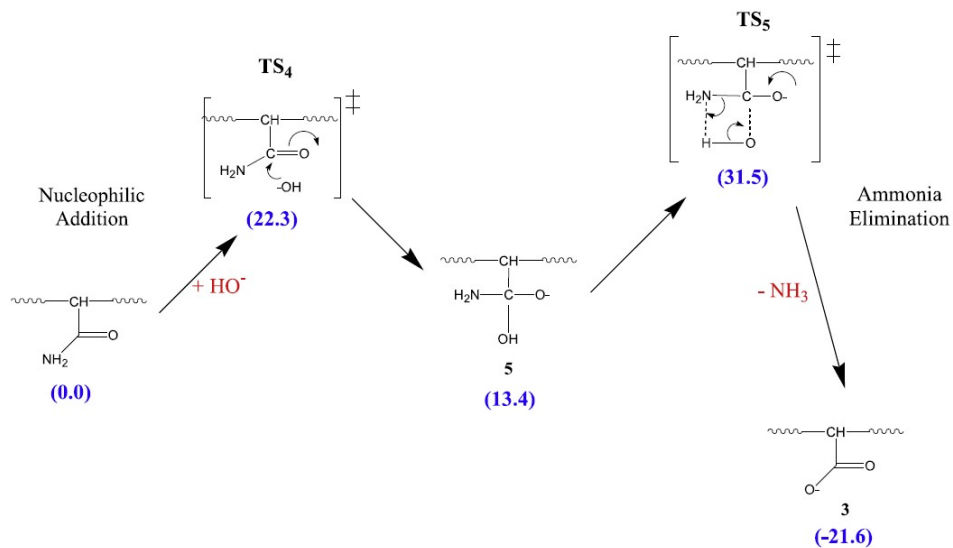
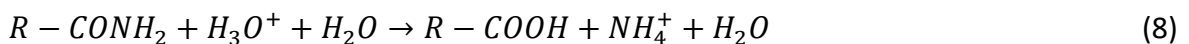


Abbildung 9 Reaktionsweg der Hydrolyse von Polyacrylamid unter basischen Bedingungen mit den dazugehörigen Energieniveaus [13, p. 72]

Diese Reaktion weist in einem Temperaturbereich von 25 – 100 °C eine Aktivierungsenergie von 20 – 30 kcal/mol auf [13, p. 71].

Zuletzt wurde die Hydrolyse in einem sauren Medium getestet. Die Reaktion folgt dem Reaktionsweg aus Abbildung 10. Die Reaktionspfade (a) und (b) aus Abbildung 10 unterscheiden sich in dem Schritt der Protonierung. Für Reaktionsweg (a) liegt eine O-Protonierung vor, während in Reaktionsweg (b) eine N-Protonierung stattfindet. Allgemein folgt die Reaktion der Gleichung (8) [13, p. 72].



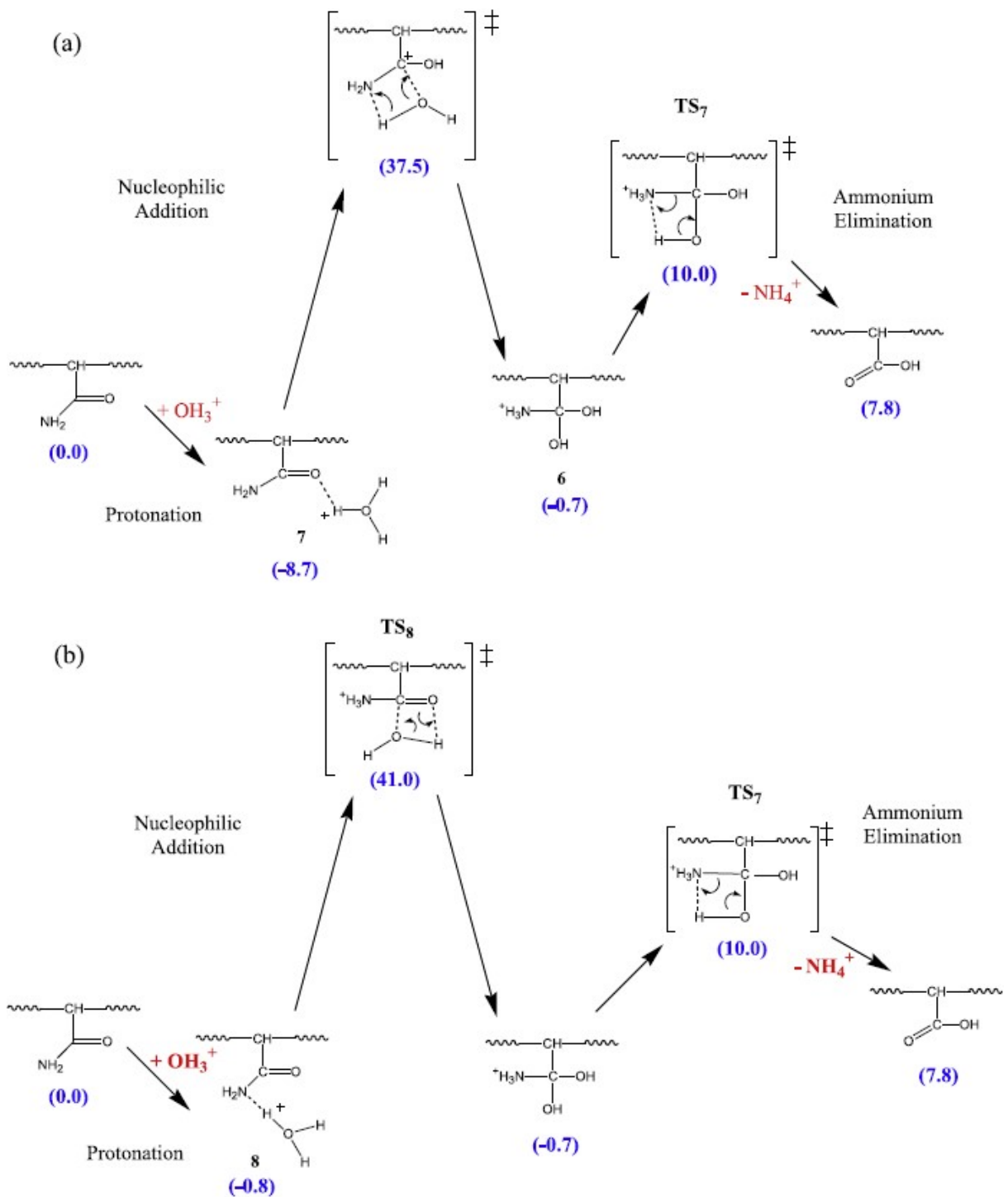


Abbildung 10 Reaktionswege der Hydrolyse von Polyacrylamid unter sauren Bedingungen mit den dazugehörigen Energieniveaus [13, p. 73]

Diese Reaktion läuft ähnlich wie die basische Reaktion mit einer Aktivierungsenergie von 20-30 kcal/mol ab [13, p. 74]. Das bei der Reaktion entstehende Ammonium-Ion begünstigt ebenfalls die Hydrolyse, ähnlich wie die wasserunterstützte Reaktion. Aufgrund der Reaktionen (6) und (8) wird die Schlussfolgerung gezogen, dass divalente Ionen die Hydrolyse ebenfalls begünstigen. Ein entsprechender Reaktionsweg ist in Abbildung 11 dargestellt [13, p. 72].

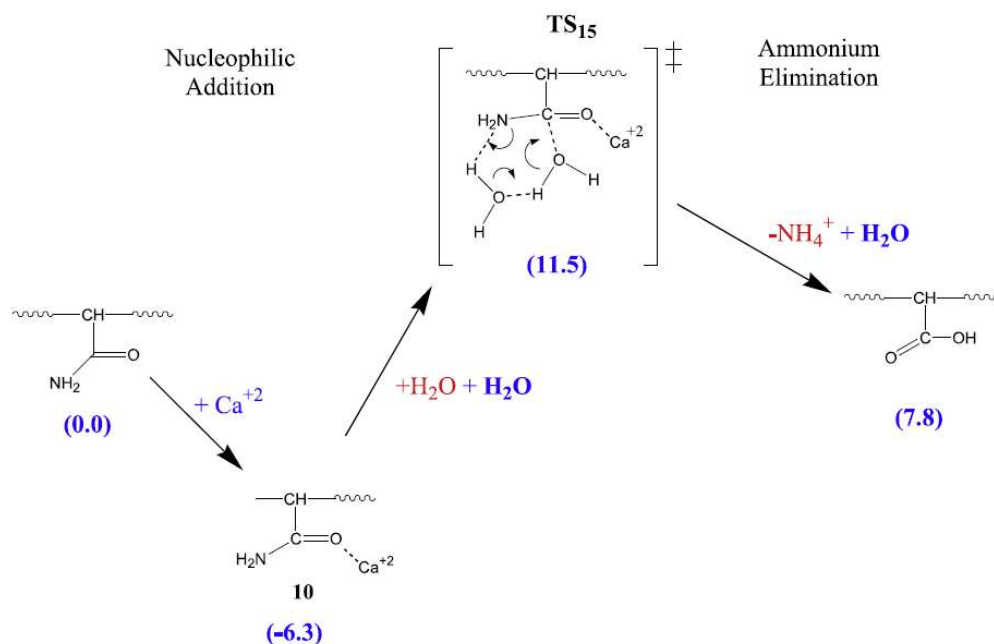


Abbildung 11 Die durch divalente Ionen angeregte Hydrolyse von Polyacrylamid [13, p. 76]

Zusammenfassend ist die Aussage der zitierten Arbeit, dass die Hydrolyse von Polyacrylamid sowohl vom pH-Wert als auch vom Salzgehalt abhängig ist und diese begünstigt [13, p. 74].

2.2.4.2 Stabilität und Abbau von Acrylamid basierten Polymeren in sauren Medien

Passend zu der Studie aus Kapitel 2.2.4.1 wurde eine Studie zur Untersuchung der Stabilität von Acrylamid basierten Polymeren in sauren Lösungen durchgeführt. Die von Yuxin Pei, Liqiang Zhao, Guangyan Du, Nianyin Li, Kun Xu und Hanjie Yang verfasste Studie, befasst sich hierbei mit der Veränderung der Polymere in unterschiedlichen starken Säurelösungen über einen Zeitraum von einer Stunde bis 30 Tagen. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und wurden von anderen äußeren Einflussfaktoren geschützt [14, p. 402]. Grundlage dieser Studie ist, dass der Abbau des Polymers auf die Hydrolyse der Amid-Gruppe zurückzuführen ist. Ebenfalls wird die Hydrolyse als eine saure, beziehungsweise basisch katalysierte Reaktion beschrieben [14, p. 400]. Diese Grundlage ist mit der der Studie aus Kapitel 2.2.4.1 konform.

Ergebnis dieser Studie ist, dass die Amid-Gruppe während der ersten Stunde in einer sauren Lösung hydrolysiert. Mit fortlaufender Zeit begann zusätzlich die Spaltung der Polymerkette, was eine Abnahme des Polymergewichts zur Folge hatte. Die Effekte sind bei einem niedrigeren pH-Wert ausgeprägter. Die Beobachtung beziehen sich auf das nicht modifizierte Polyacrylamid. Durch die Modifizierung der Moleküle lässt sich die Stabilität in sauren Medien erhöhen [14, p. 406].

2.2.4.3 Stabilität von Polyacrylamid unter Einfluss von Wärme und Licht

Einen anderen Ansatz verfolgen Marcus J. Caulfield, Xianjuan Hao, Greg G. Qiao und David H. Solomon mit ihrer Studie. In der Studie wird die Stabilität von Polyacrylamid unter dem Einfluss von Wärme, UV Licht und fluoreszierendem Licht untersucht. Die Versuche führen zu den folgenden Ergebnissen. Unter dem Einfluss von fluoreszierendem Licht und

Raumtemperatur konnten keine Acrylamide oder Produkte der Hydrolyse nach 15 Tagen nachgewiesen werden. Unter den hier als Laborbedingungen bezeichneten Bedingungen ist das Polyacrylamid stabil [15, p. 1336]. Das Erhitzen der Polyacrylamid-Lösung auf 95 °C führte zu einem Anstieg des pH-Werts der Lösung, der durch das freigesetzte Ammoniak, das bei der Hydrolyse der Amidgruppe entstand, erklärt wurden [15, p. 1336]. Die Reaktionsgleichung entspricht der Formel (4). Nach zehn Tagen sind ungefähr 10% aller Amidgruppen hydrolysiert. [15, p. 1337]. Nach dem Erhitzen konnten keine Acrylamide nachgewiesen werden. Der Einfluss von UV Licht führte in den Versuchen zu keiner messbaren Hydrolyse. Es konnten aber kleinere Mengen an Acrylamid nachgewiesen werden. Hierbei handelt es sich normalerweise um 50 ppm Monomer nach zehn Tagen. Die Schlussfolgerung ist, dass es sich hierbei um eine zufällige Kettenspaltung handelt und es sich hierbei um keine gezielte durch UV-Strahlung ausgelöste Spaltung handelt [15, p. 1337].

2.2.4.4 Studie zur Alterung von Polyacrylamid unter sterilen Bedingungen bei 298K

Eine weitere Studie befasst sich mit der Veränderung des Moleküls Polyacrylamid über einen Zeitraum von 62 Tagen in einer sterilen Umgebung bei 298 K (25 °C). In der Studie wurden unterschiedliche Größen gemessen, die eine Auskunft über das Molekulargewicht sowie die Dimension des Makromoleküls geben [16, p. 2515]. In den vom Autor durchgeführten Experimente und Messungen sind innerhalb der Messgenauigkeit alle Messgrößen bis auf die dynamische Viskosität η konstant, wobei die Viskosität mit einer Abnahme von 6 % nicht den in anderen Arbeiten gemessenen Abnahmen entspricht [16, p. 2517]. Aufgrund der vorliegenden Daten kam der Autor zu dem Schluss, dass es innerhalb der 62 Tage unter sterilen Bedingungen und 298 K zu keiner Veränderung des Molekulargewichts kommt [16, p. 2524].

2.2.5 Flockungsmechanismen

Die Stabilität einer Suspension beruht auf dem Zusammenspiel der London Kräfte und elektrostatischen Kräften, wie es bereits in Kapitel 2.2.1 erläutert wurde. Um nun eine Flockung der Partikel in der Suspension zu ermöglichen, kommen Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel zum Einsatz, die die abstoßenden elektrostatischen Kräfte zwischen den Partikeln reduzieren sollen. Durch die Zugabe von entsprechend entgegengesetzt geladenen Flockungshilfsmitteln, wie sie in Kapitel 2.2.3 beschreiben werden, wird die Oberflächenladung der Partikel kompensiert, so dass sie nach außen neutral erscheinen. Durch diese Neutralisation der Oberflächenladung der Partikel ist eine Zusammenschluss mehrerer Partikel zu Mikroflocken möglich und ein Sedimentationsprozess setzt ein. Weiterhin können die langkettigen Polymere über einzelne Partikel hinaus zur Vernetzung der Partikel beitragen. Die entstehenden Partikel werden Makroflocken genannt und weisen ein gutes Sedimentationsverhalten auf. Zusätzlich sind die Makroflocken zumeist gut filtrierbar [1, pp. 1449-1450].

Der tatsächliche Mechanismus der Flockung unter der Zuhilfenahme von Flockungshilfsmitteln lässt sich nicht auf einen einzelnen Mechanismus zurückführen. Mögliche Mechanismen, die in einem Flockungshilfsmittel-Schlamm-System auftreten, sind zum Beispiel elektrostatische Wechselwirkungen, Adsorption oder auch chemische Reaktionen zwischen den funktionellen Gruppen des verwendeten Polymers und den

Partikeln der Schlamm suspension. Welche Mechanismen in einem System tatsächlich zur Flockung führen ist von System zu System unterschiedlich. Die Hauptmechanismen lassen sich jedoch auf die die Brückenbildung zwischen den Partikeln und die Reduzierung der Potentiale der Partikel durch Polymere mit Gegenionen eingrenzen [6, p. 248]. Zum Verständnis werden die Hauptmechanismus im Folgenden näher erläutert.

2.2.5.1 Flockungsmechanismus von nichtionischen Polymeren

Die Flockung durch Brückenbildung erfolgt in mehreren Schritten, die in Abbildung 12 schematisch dargestellt werden. Die vier Schritte sind die Dispersion, die Adsorption, die Bedeckung der Oberfläche des Partikels und die Kollision der vom Polymer bedeckten Partikel [6, p. 249].

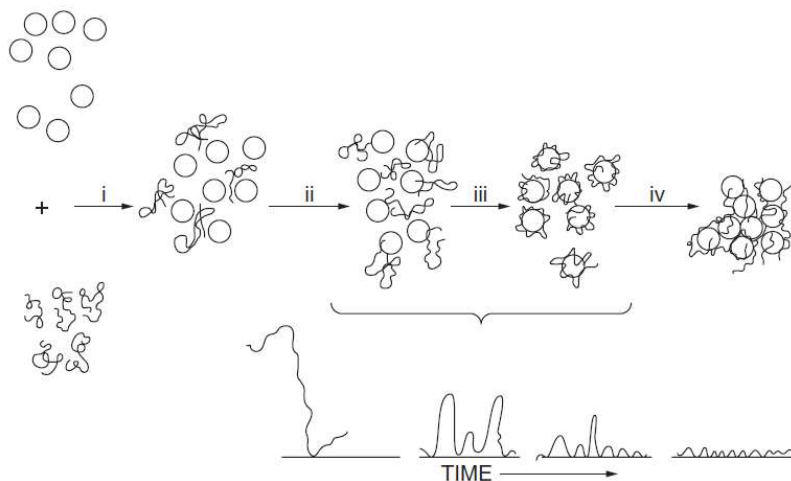


Abbildung 12 Die grafische Darstellung der vier Phasen des Flockungsmechanismus der Brückenbildung [6, p. 249]

In der (i) Phase der Dispersion wird das Flockungshilfsmittel mit der Suspension gemischt. Die Problematik hierbei ist die hohe Viskosität der Polymerlösung und die daraus resultierende langsame Diffusionsgeschwindigkeit. Da zumeist die Adsorption an der Oberfläche der Partikel schneller abläuft als das Durchmischen, muss das Mischen möglichst schnell und gleichmäßig erfolgen, um eine gleichmäßige Adsorption an den Partikeloberflächen zu ermöglichen. Die Adsorption (ii) beginnt mit der Adsorption der funktionalen Gruppen an den Partikeln. Aufgrund der brownischen Bewegung der bereits adsorbierten Polymere werden immer mehr funktionale Gruppen an das Partikel adsorbiert und es findet eine Schlaufenbildung des Polymers statt. Phase (iii) und Phase (iv) finden zur gleichen Zeit statt. Hierbei ist zu beachten das Phase (iii) die Brückenbildung aus Phase (iv) verschlechtert. In Phase (iii) werden weiterhin funktionale Gruppen an dem Partikel gebunden. Dadurch reduziert sich die Länge des in die Lösung ragende Polymer, an das sich weitere Partikel binden könnten. Dieser Vorgang kann bis zur vollständigen Adsorption des Polymers voranschreiten und somit die Brückenbildung zwischen Partikeln verhindern. Besonders problematisch ist dies bei geringen Partikelkonzentration in der Lösung. Um diesen Effekt entgegenzuwirken sind Polymere mit höherem Molekulargewicht empfehlenswert, da diese sich nicht flach an das Partikel legen und weiterhin in die Lösung hineinragen. Phase (iv) beschreibt die Brückenbildung zwischen den Partikeln mit den Polymerketten. Bereits adsorbierte Polymere reichen in die Lösung

hinein und weitere Partikel können an das Polymer gebunden werden. Die Stärke der Bindung hängt dann von der Anzahl an Brücken zwischen den Partikeln ab. [6, pp. 249-253]

2.2.5.2 Flockungsmechanismus von ionischen Polymeren

Während die Flockung mit nichtionischen Flockungshilfsmittel durch die Bildung von Polymerbrücken zwischen den einzelnen Partikeln beschreiben werden kann, trifft dies für die Flockung mit ionischen Flockungshilfsmitteln meist nicht zu. Um Systeme mit geladenen Partikeln und Flockungshilfsmittel mit entsprechenden Gegenionen zu beschreiben, wurde der „electrostatic patch mechanism“ postuliert. Dieser Mechanismus besagt, dass die Polymere vollständig adsorbiert werden und sich dadurch auf der Oberfläche ein Ladungsmosaik ausbildet. Ein solches Mosaik ist in Abbildung 13 dargestellt. [6, pp. 253-254]

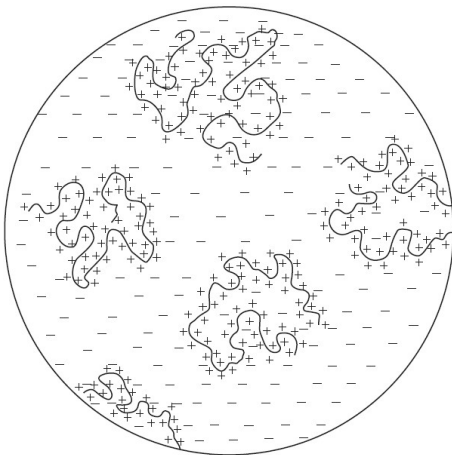


Abbildung 13 negativ geladene Partikeloberfläche mit adsorbierten positiv geladenen Polymerketten [6, p. 254]

Die Destabilisierung erfolgt nun durch die starken elektrostatischen Anziehungskräfte, die sich zwischen den Ladungsmosaiken benachbarter Partikel ausbilden. Die elektrostatischen Anziehungskräfte führen zur Bildung der Flockung bei der Überlagerung benachbarter Mosaiken. [6, p. 254]

2.3 Der PolyLyzer

Der PolyLyzer ist der Name des Systems, mit dem sich diese Arbeit beschäftigt. Das System umfasst mehrere Tätigkeiten, die anhand der Abbildung 14 näher erläutert werden. Die Analysemethode des PolyLyzers wird in dem Kapitel 3.2 noch einmal näher erläutert.

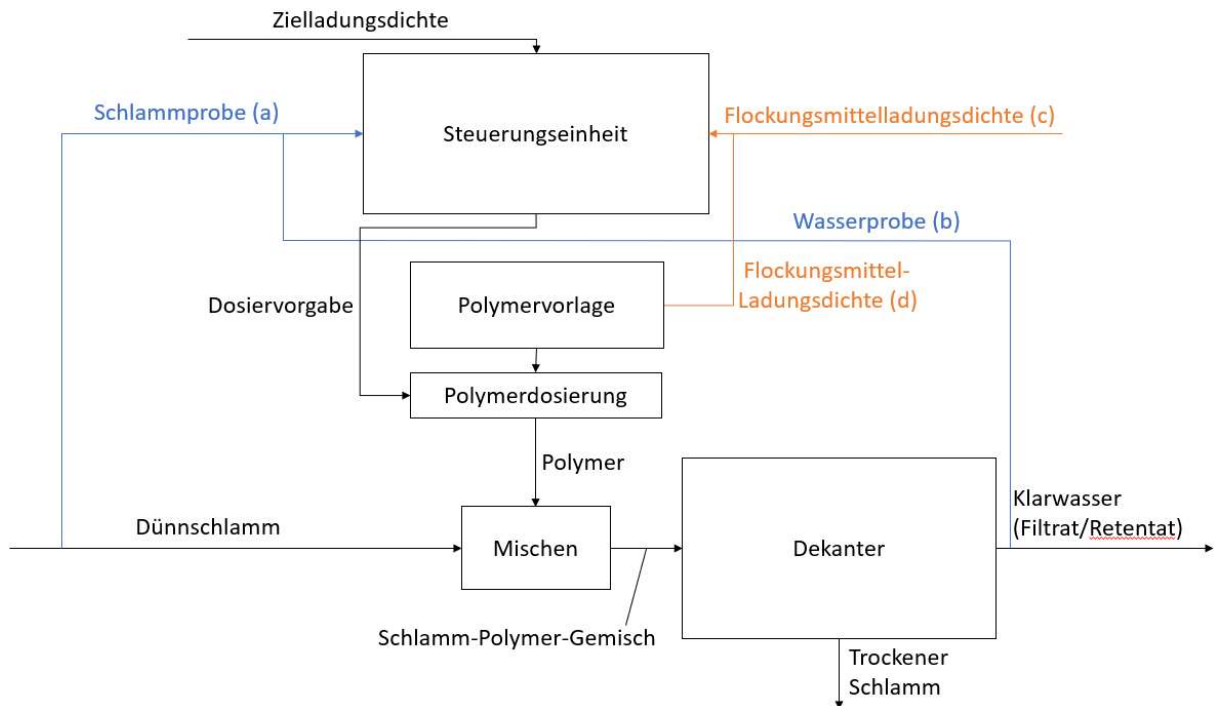


Abbildung 14 Blockfließbild einer Entwässerung mit PolyLyzer

Die Abbildung 14 zeigt ein Blockfließbild einer Schlammentwässerung mit dem PolyLyzer. Ein Großteil der ausgeführten Tätigkeiten des PolyLyzers finden in dem Block, der in der Abbildung 14 als Steuerungseinheit bezeichnet ist, statt. Abhängig von der Ausführung des PolyLyzers fällt unter diese Tätigkeiten die Bemessung der Proben (a) oder (b) und die Bemessung des Flockungshilfsmittels (d). Weiterhin findet in diesem Block die Berechnung des Polymerbedarfs statt. Die dazugehörigen Größen und Berechnungsvorschriften werden im Folgenden erläutert. Zu diesen Messgrößen gehören die Zielladungsdichte dEq_z , die Flockungsmittel-Ladungsdichte dEq_p und die Suspensions-Ladungsdichte dEq_M sowie die Dosiermenge D_p .

Die Zielladungsdichte (dEq_z) beschreibt die Ladungsdichte, bei der ein optimales Flockungsergebnis vorliegt. Der idealisierte Wert würde einem Wert von $0 \mu\text{Eq/L}$ entsprechen. Dies ist der isoelektrische Punkt. Der für die Anwendung tatsächliche Wert kann in Laborversuchen mit Hilfe von Titration ermittelt werden und dem Apparat als Zieladungsdichte vorgegeben werden. Der Wert kann ebenfalls als Ziel-Konzentration oder Ziel-Stoffmenge angegeben werden. Der Apparat kann so designed werden, dass eine manuelle oder automatische Probenahme des Schlammes möglich ist. Mit dieser Probe kann die Zielladungsdichte im Labor oder innerhalb des Aggregats bestimmt werden. [17, p. 5]

Die Flockungsmittel-Ladungsdichte (dEq_p), ist die Ladungsdichte des Polymers und wird zur Bestimmung der benötigten Flockungsmittelmenge benötigt. Der Wert für die Flockungsmittel-Ladungsdichte kann vom Hersteller angegeben sein oder mit einer Titration im Labor ermittelt werden. Dieser Wert entspricht dann der Flockungsmittelladungsdichte (c)

in Abbildung 14 [17, pp. 5-6]. Eine weitere Möglichkeit ist die Ermittlung der Flockungsmittel-Ladungsdichte (d) automatisiert per Strömungspotential basierenden Titration durch den PolyLyzer. Weiterhin ist es möglich die Alterung des Flockungsmittels über Korrekturfaktoren zu berücksichtigen [17, pp. 11-13]. Diese Verfahren zur Berücksichtigung der Alterung haben einen besonderen Stellenwert, denn die verwendeten Flockungsmittel, die in einer wässrigen Lösung vorliegen, untergehen einem Alterungsprozess, wie dieser in Kapitel 2.2.4 bereits beschrieben wurde. Resultierend aus dem Alterungsprozess kann sich die Ladungsdichte des Flockungsmittel verändern.

Die Suspensions-Ladungsdichte (dEq_M) wird auf dem Wege der titrimetrischen Analyse unter Messung des Strömungspotentials ermittelt. Die Messmethode basiert auf dem Prinzip der ζ -Potentialmessung, wie es in Kapitel 2.2.1 beschrieben wurde. Es ist zu beachten, dass es keine Rolle spielt, ob bei der Messung Partikel aus der Suspension oder überschüssige Flockungsmittel gemessen werden. Die Messmethode ist für beide Fälle gleich. Um die Suspensionsladungsdichte zu ermitteln, wird eine Probe der Suspension in die Messzelle gegeben. Die Probe kann entweder eine Probe aus dem Schlamm (a) vor der Polymerdosierung sein oder eine Probe aus dem Klarwasser (b) nach dem Dekanter. Hierbei legen sich die in der Suspension befindlichen Partikel oder das Flockungsmittel an die Wand der Messzelle. Durch eine reversible Bewegung des Teflon-Stößels entlang der Längsachse innerhalb der Messzelle wird die Scherschicht der Partikel oder Flockungsmittel abgetragen und es ist ein elektrisches Potential zwischen Stößel und Wand messbar. Siehe hierfür das Kapitel 2.2.1. Dieses messbare elektrische Potential steht im Zusammenhang mit dem Flockungsmittelbedarf oder Flockungsmittelüberschuss. Der Aufbau und die Funktionsweise werden in dem Kapitel 3.2 näher erläutert. Um nun den exakten Überschuss an geladenen Partikeln oder dem Flockungshilfsmittel festzustellen wird eine Titration mit entsprechenden Gegenionen durchgeführt. Die Titration wird bis zum isoelektrischen Punkt fortgesetzt und erfolgt automatisch durch den Apparat [17, pp. 6-8].

Nach der Bestimmung der drei Ladungsdichten wird die benötigte Flockungsmittelmenge D_P ermittelt. Dies erfolgt entsprechend der Formel (6), wenn die Probenahme zur Ermittlung der Suspensions-Ladungsdichte im Zulauf (a) befindet. Im Falle, dass die Probenahme der Suspensionsladungsdichte im Ablauf (b) geschieht, muss die vorangegangene Messung berücksichtigt werden. Die Formel (7) wird in diesem Fall angewendet [17, pp. 16-18].

$$D_P = \frac{dEq_Z - dEq_M}{dEq_P} \quad (6)$$

$$D_{P,N} = D_{P,A} + \frac{dEq_Z - dEq_M}{dEq_P} \quad (7)$$

Weitere Möglichkeiten umfassen auch den Einsatz eines PID Reglers, der die Suspensionsladungsdichte mit der Zielladungsdichte vergleicht [17, p. 19].

Die ermittelte Flockungsmittelmenge wird dann in der Einheit Volumen des benötigten Flockungsmittel pro Volumen der Suspension. Bei weiteren bekannten Größen wie zum Beispiel die Zulaufdaten der Suspension zum Messaggregat ist es möglich die Bezugsgrößen umzurechnen. Mögliche Größen sind zum Beispiel Volumen Flockungsmittel pro Masse der Suspension oder Volumen des Flockungsmittel pro Zeit. Hierfür werden die Formeln durch

passende Faktoren ergänzt. Ein Beispiel hierfür ist Formel (8), in der die Formel (7) um den Faktor $1/fTS_s$ ergänzt wurde. fTS_s ist der Feststoffgehalt der Suspension. [17, pp. 16-18]

$$D_{P,N} = D_{P,A} + \frac{\frac{dEq_M}{dEq_P - dEq_Z}}{fTS_s} \quad (8)$$

3 Experimenteller Teil

Der folgende Abschnitt behandelt die in der Arbeit durchgeführten Laborversuche. Neben der Durchführung der Versuche werden ebenfalls die verwendete Messtechnik deren Messfehler und die Methodik zur Auswertung der Versuche näher erläutert. Zu den durchgeführten Versuchen zählt die Untersuchung der Einwirkung unterschiedlicher Parameter auf die Polymerbedarfsermittlung. Die untersuchten Parameter sind der pH-Wert, die Vordosierung von Flockungsmitteln wie Eisen-III-Chlorid und die Polymeralterung. Weiterhin werden die Messergebnisse der zwei möglichen Betriebsweisen des Geräts verglichen. Alle Versuche werden im Labor mit vergleichbaren Analysegeräten zu dem PolyLyzer durchgeführt.

3.1 Verwendete Chemikalien

Im Folgenden sind die in den Versuchen verwendeten Chemikalien aufgelistet und beschrieben.

Für die Titration stehen zwei Titranten der Firma BTG Instruments AB zur Verfügung. Zum einen der anionische Titrant mit dem Handelsnamen PES-Na 0.001 N und der kationische Titrant mit dem Handelsnamen Poly-Dadmac 0.001 N. Der anionische Titrant ist eine 0,013 % wässrige Lösung des Natriumsalzes der Polyethylensulfonsäure, dessen Strukturformel in der Abbildung 15 dargestellt ist. Der anionische Titrant hat eine Ladungsdichte von $C_{\text{anionisch}} = 0,001$ meq/l

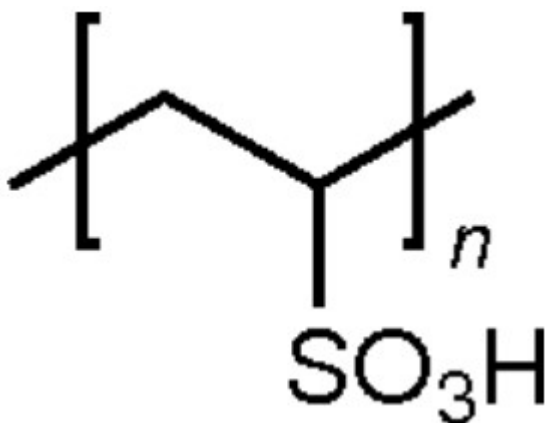


Abbildung 15 Strukturformel der Polyethylensulfonsäure [18]

Der kationische Titrant mit dem Namen Poly-Dadmac ist eine wässrige Lösung des Stoffes Polydiallyldimethylammoniumchlorid und hat die Struktur, die in Abbildung 16 zu sehen ist.

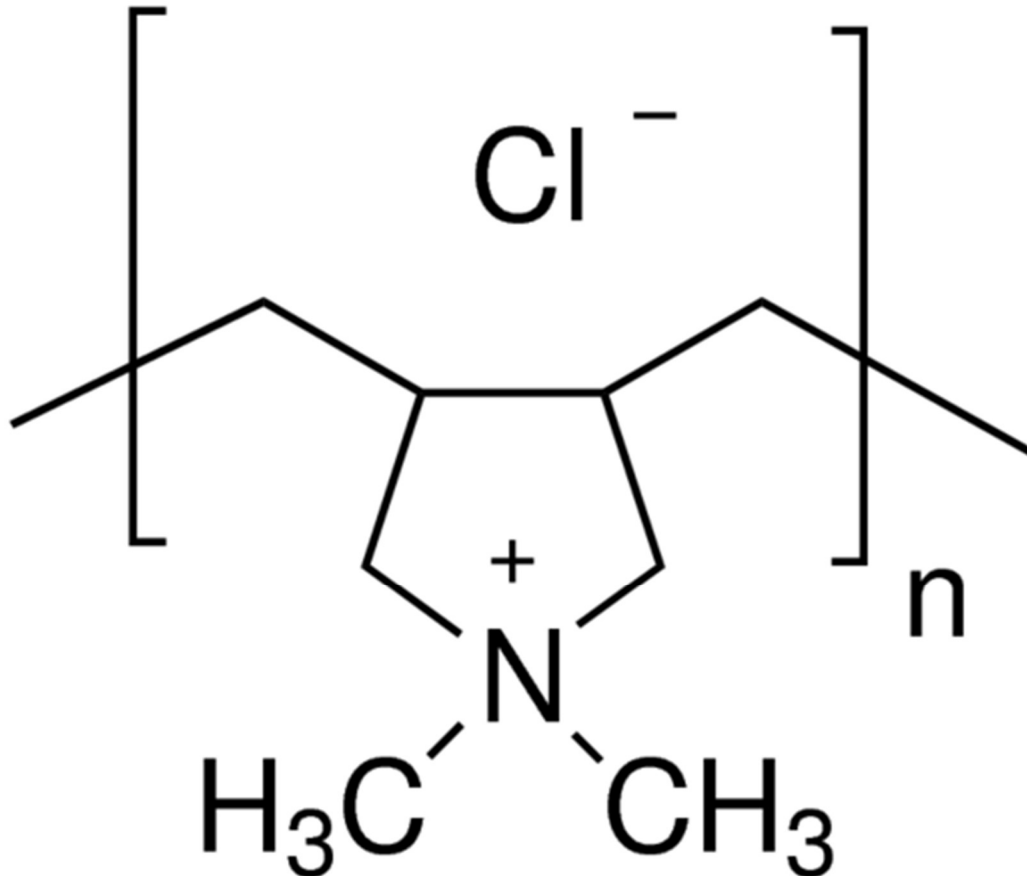


Abbildung 16 chemische Struktur des Poly-Dadmac [19]

Die Ladungsdichte des kationischen Titranten wird in Kapitel 3.4 ermittelt, da dieser nicht langzeitstabil ist und keine Angabe zu der Ladungsdichte gemacht werden kann. Die Ladungsdichte des kationischen und des anionischen Titranten wird für die Ermittlung der Ladungsdichte der titrierten Schlämme und Klarwasser benötigt.

Für die Modifizierung der Schlämme werden in den Versuchen drei unterschiedliche Chemikalien eingesetzt. Dazu zählen eine 10 % Natronlauge, eine 10 % Salzsäure und eine Eisen-III-Chlorid-Lösung. Die Natronlauge und die Salzsäure werden in dem Versuch 3.5.4 verwendet, um den pH-Wert des Schlammes anzupassen, damit für den Versuch ein neutraler, ein saurer und ein basischer Schlamm zur Verfügung stehen. Das Eisen-III-Chlorid ist ein in der Kläranlage verwendetes Flockungsmittel. Damit der Einfluss des Eisen-III-Chlorid auf die Bestimmung des Polymerbedarfs in dem Versuch 3.5.3 ermittelt werden kann, wird eine Lösung benötigt, die mit dem unbehandelten Schlamm entsprechend der Dosierung der Kläranlage vermischt wird.

Das verwendete Flockungshilfsmittel, das in den Versuchen verwendet wird, steht als eine Lösung mit 50 % Wirksubstanz zur Verfügung und wird unter dem Handelsnamen nova-floc CEV646 der Firma nova Umwelttechnik GmbH geführt. Hierbei handelt es sich um ein Polymer-Gemisch, zu dem keine genauen Angaben bezüglich der Zusammensetzung gemacht werden können [20, p. 2]. Für die Versuche wird diese verdünnt, sodass eine Lösung mit 0,3 % Wirksubstanz vorliegt. Das Verfahren zur Verdünnung wird in dem Kapitel 3.3 beschrieben.

Dies entspricht der verwendeten Polymerlösung der Kläranlage Knapsack. Für die Berechnungen wird für die Ladungsdichte der 0,3 % Lösung ein Wert von $C_{\text{Flockungsmittel}} = 2000 \mu\text{eq/l}$ angesetzt und gilt für eine frisch angesetzte Lösung [21].

3.2 Ladungsdichtemessung und Polymerbedarf-Bestimmung

Die Messung der Ladungsdichte erfolgt in den durchgeführten Versuchen unter der Verwendung des PCD 02 von der Firma BTG Mütek GmbH. Das PCD wird zur Messung des Strömungspotentials von wässrigen Systemen wie z.B. Emulsion und Dispersionen verwendet. Das Messprinzip basiert auf dem Bockris-Müller-Devanathan-Modell und der Größe des ζ -Potentials, welches in Kapitel 2.2.1 beschrieben wird. Mit dem PCD 02 ist es möglich dieses Potential zu messen. Der schematische Aufbau des Messgeräts ist in Abbildung 17 dargestellt.

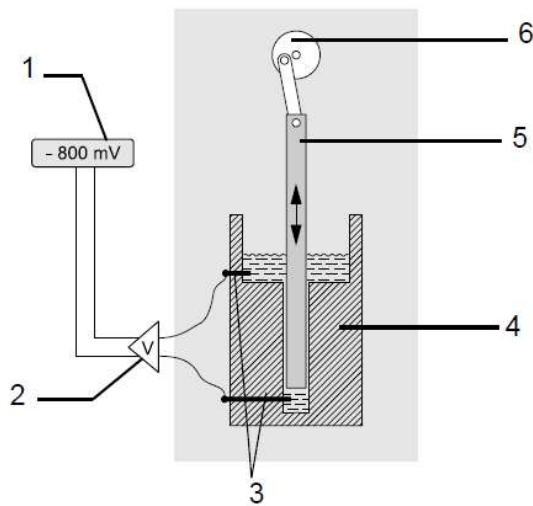


Fig. 2-1 Schematic of test setup

Designations

1 Display	4 Plastic measuring cell
2 Electronics	5 Displacement piston
3 Electrodes	6 Motor

Abbildung 17 schematische Aufbau des Messgeräts PCD 2 [22, p. 9]

Für die Messung wird die zu messende Dispersion oder Emulsion in die Messzelle (4) gefüllt. Die in der Dispersion Partikel oder Polymere lagern sich aufgrund von Van der Waals Kräften an die Wand der Messzelle (4) und des Stößels (5) an. Der Motor (6) lässt den Stößel (5) eine Auf- und Ab-Bewegung vollführen, die einen starken Flüssigkeitsbewegung erzeugt und sorgt somit dafür, dass die Gegen-Ionen, die die Partikel der Dispersion umgeben, abgeschert werden. Durch den Überschuss an Gegen-Ionen im unteren Bereich der Messzelle bildet sich Stromfluss zwischen den beiden Elektroden (3) aus. Dieser wird in (2) elektronisch gleichgerichtet und verstärkt, um anschließend auf dem Display (1) als Potential mit dem korrekten Vorzeichen angezeigt zu werden. [22, p. 9]

Die Ermittlung der Ladungsdichte ist ein indirektes Messverfahren über die Titration. Gemessen wird bei diesem Messverfahren der Verbrauch V des Titranten in $[l]$ des Titranten, mit der

Masse m der aktiven Substanz in [g] und der Ladungsdichte c des Titranten welche später mit Formel (9) in die Ladungsdichte der Dispersion umgerechnet wird. [22, p. 10]

$$q = \frac{V \times c}{m} \quad (9)$$

Die Formel (9) wird jedoch in den durchgeführten Versuchen nicht verwendet. Stattdessen wird die Formel (11) verwendet, da die Ladungsdichte der verwendeten Titranten in eq/l bekannt sind. So wandelt sich die Formel ab und man erhält die Formel (11) aus dem folgenden Kapitel 3.2.

Das Prinzip der Titration basiert auf der Ladungsneutralisation durch die Bildung von Ionenpaaren. Dazu wird mit der Lösung eines entsprechend entgegengesetzt zur Lösung geladenen Polymer titriert. Während der kontinuierlichen Messung des Strömungspotentials wird bis zum isoelektrischen Punkt titriert. [22, p. 11]

3.3 Allgemeine Verfahren der Versuche

Da die grundlegende Durchführung und Auswertung der Versuche nach demselben oder ähnlichen Muster ablaufen, wird die Durchführung in diesem Kapitel zusammengefasst. Die Durchführung der Versuche umfasst die Probenahme des Schlammes aus der Kläranlage, die Probenahme des Klarwassers nach einem Absetzversuch im Labor, den Ansatz der verwendeten Polymerlösung, die Titration des Schlammes und des Klarwassers, das Mischen des Polymer oder anderen Chemikalien mit dem Schlamm und die Ermittlung des Schlammvolumenindex (ISV).

Die Probenahme erfolgt mit einer Schöpfkelle aus dem Ablauf des Biobeckens der Kläranlage Knapsack. Für jeden Versuchstag wird am Morgen eine neue Probe entnommen, an der alle Versuche des Tages durchgeführt werden. Um eine Veränderung des Schlammes aufgrund der enthaltenen Bakterien zu reduzieren, wird dieser in einem Kühlschrank gekühlt gelagert, wenn er nicht benötigt wird. Die Probenahme von Klarwasser erfolgt aus dem Klarwasserüberstand, der sich beim Absetzen des Schlammes in einem Gefäß bildet.

Der erste Schritt jedes Versuches ist die Bestimmung des Trockenrückstands (TR). Die Ermittlung erfolgt entsprechend dem Normverfahren der Trockenrückstandermittlung aus Kapitel 2.1. Der Trockenrückstand wird für die Bestimmung des modifizierten Schlammvolumenindex des Schlammes benötigt. Eine Keramikschale wird auf einer Waage auf 0,01 g eingewogen. Dieses Gewicht wird in den Versuchen als m_a bezeichnet. Anschließend wird die eingewogene Schale mit homogenem Schlamm befüllt und erneut gewogen, um den Wert für m_b zu erhalten. Das Gefäß wird dann in einem Trockenschrank bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet und gewogen. Dies ist die Größe m_c . Mit den Größen m_a , m_b und m_c wird dann mit der Formel (1) der Trockenrückstand (TR) berechnet.

In den Versuchen wird mit einer Polymerlösung von 0,3 % Wirksubstanz gearbeitet, da dies der in der Kläranlage verwendeten Polymerlösung entspricht. Für die Herstellung wird die Ausgangslösung, die 50 % Wirksubstanz hat, verdünnt. Um die gewünschte Menge Wirksubstanz zu erhalten, muss 1 ml der Ausgangslösung auf 166 ml verdünnt werden. Hierfür wird unter ständigem Rühren in einem Becherglas 1 ml der Ausgangslösung mit 165 ml VE-Wasser vermischt und anschließend noch eine weitere Stunde gerührt, damit sich die Polymerknäuel

entknoten können. Um eine genaue Verdünnung zu ermöglichen werden die 165 ml VE-Wasser in mehreren Schritten abgemessen. Die VE-Wasser Zugabe in das Becherglas erfolgen in einem 100 ml und 50 ml Schritt. Die 100 ml und 50 ml VE-Wasser werden mit Messkolben abgemessen. Für die fehlenden 15 ml wird eine 5 ml Pipette verwendet. Die 1 ml Ausgangslösung werden mit einer 1 ml Pipette zudosiert.

In den Versuchen wurde jeweils eine Titration des Klärschlammes und des Klarwassers durchgeführt wurden. Die durchgeführten Titrations werden mit dem PCD02 von Müttek im Labor ausgeführt. Die Messmethode des PCD02 ist im Kapitel 3.2 beschrieben. Für die Messung des Schlammes wird eine 10 ml Probe aus dem homogenisierten Schlamm entnommen und in einem 100 ml Messkolben mit VE-Wasser auf 100 ml verdünnt. Anschließend wird aus dem verdünnten Schlamm eine 10 ml Probe entnommen und in die Messzelle des PCD 02 gefüllt. Mit dem PCD02 wird das Strömungspotential der Probe gemessen und notiert. Die Probe aus der Messzelle wird zurück zu dem verdünnten Schlamm gegeben. Titriert wird der verdünnte Schlamm mit dem Volumen von 100 ml. Die Titrationsschritte können zwischen den Versuchen variieren und sind in der Größenordnung von 1 ml bis 10 ml. Wenn das Strömungspotential negativ ist, ist der Schlamm negativ und der kationische Titrant wird verwendet. Ist jedoch das Strömungspotential positiv, wird der anionische Titrant verwendet, da dies einen kationischen Schlamm voraussetzt. Nach der Zugabe des Titranten wird die Probe mit dem Titranten vermischt indem die Mischung zwischen zwei Bechergläsern hin und her geschüttet wird. Es wird versucht die Scherkräfte auf die Flocken, die während der Titration entstehen, zu reduzieren und trotzdem eine gute Durchmischung zu ermöglichen. Im nächsten Schritt wird wieder eine 10 ml Probe in die Messzelle gefüllt und das Strömungspotential gemessen. Der Vorgang der Titration wird solange wiederholt, bis der isoelektrische Punkt oder ein Vorzeichenwechsel des Strömungspotential der Probe erreicht ist. Die Titration wird mit einer entsprechend großen Pipette für den vorgesehenen Titrationsschritt durchgeführt. Für die Beschickung der Messzelle und der Probenahme des Schlammes für die Verdünnung werden Einwegspritzen verwendet, da diese eine größere Öffnung besitzen als die Pipetten. Ziel ist es die Partikelverteilung nicht durch die Probenahme zu beeinflussen. Die Einwegspritze ist jedoch ungenauer als die Pipette.

Die Berechnung der Nullstelle des Titrationsverlaufs im Falle des Vorzeichenwechsels kann mit der Steigung einer Geraden zwischen den Messpunkten, die den Nulldurchgang umschließen, oder der umgestellten Formel einer Trendlinie, die aus den Messwerten erstellt wird, berechnet werden. Da beide Methoden Abweichungen vom tatsächlichen Wert aufweisen können und die Berechnung der Nullstelle mit der Geraden zwischen den Messpunkten einfacher ist, wird diese Methode verwendet. Hierfür wird die Formel (11) verwendet.

$$x_0 = \frac{x_\omega - x_\alpha}{y_\omega - y_\alpha} \times (y_0 - y_\alpha) + x_\alpha \quad (10)$$

Ein Vergleich der beiden Möglichkeiten zur Ermittlung der Nullstelle und dem daraus resultierenden Polymerbedarf wird im Kapitel 3.4.1 durchgeführt. Analog zu dieser Ermittlung der Ladungsdichte einer Schlammprobe verläuft die Ermittlung der Ladungsdichte des Klarwassers.

Mit dem Volumen an verbrauchten Titranten in l, dem Volumen der Probe in l und der Ladungsdichte des verwendeten Titranten in eq/l wird die Ladungsdichte des vermessenen Schlammes ermittelt. Dies erfolgt nach Formel (11).

$$c_{Schlamm} = c_{Titrant} \frac{V_{Titrant}}{V_{Probe}} \quad (11)$$

Mit der errechneten Ladungsdichte kann dann wiederum der Polymerbedarf berechnet werden. Der Polymerbedarf berechnet abhängig ob es eine Schlammprobe oder eine Klarwasserprobe ist mit der Formel (6) oder (7) wobei der Wert $c_{Schlamm}$ der Wert dEq_M entspricht.

Das Mischen Des Schlammes mit dem Polymer oder anderen Substanzen wie Eisen-III-Chlorid, Natronlauge und Salzsäure erfolgt unter ständigem Rühren bei circa 150 Umdrehungen pro Minute auf einem Rührstand mit einem Rührer. Für die Dosierung der Substanzen werden Messpipetten verwendet. Im Falle des Polymers folgt, nachdem das Polymer vollständig hinzugegeben wurde, eine Phase von einer Minute, in der der Schlamm mit 300 Umdrehungen pro Minute gerührt wird. Die Schlämme die mit Eisen-III-Chlorid, Natronlauge oder Salzsäure vermischt werden, werden in dieser Arbeit als modifizierte Schlämme bezeichnet.

Für die Betrachtung des Absetzverhalten der unterschiedlichen Schlämme wird sich an der Norm zur Ermittlung des Schlammvolumens aus Kapitel 2.1 orientiert. Hierfür werden 1000 ml eines behandelten oder unbehandelten Schlammes der Probe in einen Messzylinder gegeben und nach 30 Minuten wird der Milliliter Wert abgelesen, an dem sich die Grenzfläche zwischen Schlamm und Klarwasser befindet. Mit dem abgelesenen Wert und der Formel (2) wird das Schlammvolumen V_S berechnet. Zum Schluss wird der modifizierte ISV mit der Formel (4) berechnet. Die hierfür verwendeten Werte sind die Mittelwerte der Schlammvolumen (V_S) und der im Versuch bestimmte Trockenrückstand (TR). Diese Methode dient als Beurteilungsmethode. Es sei zu beachten, dass diese Methode kein repräsentatives Ergebnis für das Absetzverhalten in einer Zentrifuge darstellt und nur als grobe Bewertungsmethode verwendet wird, um die Auswirkung der getesteten Parameter zu überprüfen.

Die Auswertung der durchgeführten Versuche bezieht sich primär auf die Gegenüberstellung der Schlammvolumenindices der unterschiedlichen Schlämme der einzelnen Versuche. Weiterhin ist es sinnvoll, dass die Ergebnisse der Polymerbedarfe und Titrationsverläufe der Versuche mit modifizierten Schlämmen verglichen werden. Für die Bewertung des ermittelten Polymerbedarfs der Schlamm- und Klarwassertitration wird der ermittelte Polymerbedarf der im Versuch letzten Klarwassertitration betrachtet. Dabei wird darauf geachtet ob dieser eine weitere Erhöhung nach sich ziehen würde oder ob bereits eine Überdosierung festzustellen ist, die sich durch den Vorzeichenwechsel des benötigten Titranten zeigt.

3.4 Messfehlerbetrachtung und Ungenauigkeiten der durchgeführten Messverfahren

In diesem Kapitel wird eine Betrachtung der potentiell auftretenden Messfehler durchgeführt, damit die Ergebnisse der durchgeführten Versuche bewertet werden können. Es werden die Messfehler der Nullstellenermittlung, der Ladungsdichteermittlung, der Polymerbedarfsermittlung, der Schlammvolumenermittlung, der Trockenrückstandsermittlung und der ISV Ermittlung betrachtet. Des Weiteren werden die möglichen Fehler bei der Durchführung der

Versuche aufgezeigt. Alle Herleitungen der Formeln der Fehlerfortpflanzung sind dem Anhang zu entnehmen.

3.4.1 Fehler der Nullstellenermittlung

Für die Nullstellenermittlung gibt es in diesen Versuchen zwei Möglichkeiten. An den Messwerten der Abbildung 22 und Abbildung 28 werden beide Möglichkeiten präsentiert. Zum einen ist es möglich die Nullstelle an der Formel der Trendlinie der Messwerte zu ermitteln. Die zweite Möglichkeit umfasst die Geradenbildung zwischen den Messwerten, die den Nulldurchgang umschließen. An den Messwerten und der Abbildung 22 wird ein ausführliches Beispiel gemacht. Im Falle der ersten Variante muss die p-q-Formel angewendet werden, da die Trendlinie ein Polynom zweiter Ordnung ist. Es ist die Plausibilität der zwei errechneten Nullstellen zu beachten. Im Folgenden ist die Polynom der ersten Titration der Abbildung 22 und die mit der p-q-Formel errechneten Nullstellen zu sehen.

$$0 = -1,2143x^2 + 26,257x - 140,43 = x^2 - 21,6231x + 115,6469$$

$$x_{1,2} = -\frac{-21,6231}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{-21,6231}{2}\right)^2 - 115,6469}$$

$$x_1 = 11,9266 \text{ ml}$$

$$x_2 = 9,6965 \text{ ml}$$

Der erste Nulldurchgang ist in diesem Fall die gesuchte Nullstelle. Das ist in diesem Fall x_2 . Mit den Messwerten der Abbildung 22 aus der Tabelle 72 ergibt sich für die Formel (10) folgendes Ergebnis.

$$x = \frac{10-8}{3-(-1)} \times (0 - (-11)) + 8 = 9,5714 \text{ ml}$$

Die Werte der zwei Messreihen sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Nullstellen der ersten Titration der Abbildung 22 und Abbildung 28 der unterschiedlichen Ermittlungsansätzen

	Nullstellen berechnet nach Formel (11) in ml	Nullstellen berechnet anhand der Trendlinienformel in ml
Abbildung 22 1. Titration	9,5714	9,6965
Abbildung 28 1. Titration	22,5454	22,2369

Die sich aus den Ergebnissen der Tabelle 1 ergebenden Ladungsdichten, die mit der Formel (11) ermittelt werden, und entsprechenden Polymerbedarfe, die mit der Formel (7) ermittelt werden, sind in der Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2 Ladungsdichte und Polymerbedarf der Abbildung 22 und Abbildung 28 der unterschiedlichen Ermittlungsansätzen

	Ladungsdichte in meq/l mit der Formel (11) berechneten Nullstelle	Ladungsdichte in meq/l mit der Trendlinie berechneten Nullstelle
Abbildung 22 1. Titration	0,0011	0,0011
Abbildung 28 1. Titration	0,0025	0,0024
	Polymerbedarf in ml/l mit der Formel (11) berechneten Nullstelle	Polymerbedarf in ml/l mit der Formel (11) berechneten Nullstelle
Abbildung 22 1. Titration	0,55	0,55
Abbildung 28 1. Titration	1,25	1,2

Wenn die Ergebnisse des Polymerbedarfs auf die kleinste mögliche Dosiermenge von 0,1 ml gerundet werden, weist nur das Ergebnis des Beispiels der Abbildung 28 aus der Tabelle 2 eine Abweichung auf und bei genauerer Betrachtung der Trendlinie der ersten Titration der Abbildung 28 fällt auf, dass dieser den Verlauf am Nullpunkt nicht exakt wiedergibt. Aufgrund dieser Tatsache, dass beide Methoden eine Abweichung von dem realen Wert aufweisen können, wird die einfacher zu bearbeitende Methode als hinreichend genau betrachtet und verwendet.

Der Messgenauigkeit der Formel (10) wird mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelt. Im Folgenden sind die Messfehler der x und y-Werte aufgeführt.

$$\Delta x_{\alpha,\omega} = \pm 1 \text{ ml}$$

$$\Delta y_{\alpha,\omega} = \pm 1 \text{ mV}$$

Mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz und der Formel (10) ergibt sich die folgende Formel (12), mit der sich der Fehler der Nullstelle berechnen lässt.

$$\Delta x_0 = \left| \frac{y_\alpha}{y_\omega - y_\alpha} \right| \Delta x_\omega + \left| \left(\frac{y_\alpha}{y_\omega - y_\alpha} + 1 \right) \right| \Delta x_\alpha + \left| -\frac{x_\omega y_\alpha - y_\alpha x_\omega}{(y_\omega - y_\alpha)^2} \right| \Delta y_\omega + \left| \frac{x_\omega y_\omega - y_\omega x_\alpha}{(y_\omega - y_\alpha)^2} \right| \Delta y_\alpha \quad (12)$$

Die Einheit des berechneten Fehlers ist [ml].

3.4.2 Fehler des Trockenrückstands

Der Fehler des Trockenrückstands wird mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz und der Formel (1) berechnet. Die sich daraus ergebende Formel ist die Formel (13).

$$\Delta TR = \left(\frac{1}{m_b - m_a} \Delta m_c + \left| -\frac{m_c - m_a}{(m_b - m_a)^2} \right| \Delta m_b + \frac{m_c - m_b}{(m_b - m_a)^2} \Delta m_a \right) \times 100 \quad (13)$$

Der Messfehler der Wiegung hat den Wert $\Delta m_{a,b,c} = \pm 0,01 \text{ g}$ und die Einheit des Messfehlers ist %.

3.4.3 Fehler des Schlammvolumens V_s

Um den Fehler des Schlammvolumens zu berechnen wird das Fehlerfortpflanzungsgesetz auf die Formel (2) angewandt, was zu der Formel (14) führt.

$$\Delta V_S = \left| -\frac{V_\omega}{V_\alpha^2} \right| \Delta V_\alpha + \left| \frac{1}{V_\alpha} \right| \Delta V_\omega \quad (14)$$

Der Fehler der Volumenmessung beträgt den Wert $\Delta V_{\alpha,\omega} = \pm 5 \text{ ml}$.

3.4.4 Fehler der ISV-Ermittlung

Die Berechnung des Fehlers der ISV-Ermittlung erfolgt mit der Formel (15), die aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz und der Formel (4). Die Messfehler ΔTR und ΔV_S werden aus den vorangegangenen Kapiteln 3.4.2 und 3.4.3 entnommen.

$$\Delta ISV = \left| -\frac{V_S}{TR^2} \right| \Delta TR + \left| \frac{1}{TR} \right| \Delta V_S \quad (15)$$

Das Einsetzen der Fehler ΔTR , ΔV_S und der Formel (1) zur Berechnung des Trockenrückstands aus den vorangegangenen Kapiteln führt zu der Formel (15), die mit den Messwerten berechnet werden können.

$$\Delta ISV = \left| -\frac{V_S}{\left(\frac{m_c - m_a}{m_b - m_a}\right) \times 100^2} \right| \left(\left(\left| \frac{1}{m_b - m_a} \right| \Delta m_c + \left| -\frac{m_c - m_a}{(m_b - m_a)^2} \right| \Delta m_b \right) \times 100 \right) + \left| \frac{1}{\frac{m_c - m_a}{m_b - m_a} \times 100} \right| \left(\left| -\frac{V_\omega}{V_\alpha^2} \right| \Delta V_\alpha + \left| \frac{1}{V_\alpha} \right| \Delta V_\omega \right)$$

3.4.5 Fehler der Ladungsdichteberechnung

Die mit den Nullstellen berechnete Ladungsdichte des Schlammes, Klarwassers oder Titranten berechnet sich mit der Formel (16).

$$\Delta c_{Suspension} = \left| \frac{c_{Titrant}}{V_{Probe}} \right| \Delta V_{Titrant} + \left| \frac{V_{Titrant}}{V_{Probe}} \right| \Delta c_{Titrant} + \left| -\frac{V_{Titrant} \times c_{Titrant}}{V_{Probe}^2} \right| \Delta V_{Probe} \quad (16)$$

Der Wert der V_{Probe} entspricht den ermittelten Nullstellen. Der Fehler des zugeführten Titranten ist $\Delta V_{Titrant} = \pm 0,1 \text{ ml}$. Der Fehler der Probe ΔV_{Probe} entspricht dem Messfehler der Nullstelle, der in nach der Formel (12) berechnet wird. $\Delta c_{Titrant}$ kann im Falle des kationischen Titranten wie der Fehler $\Delta c_{Suspension}$ berechnet werden. Da keine Messung des anionischen Titranten durchgeführt wird, ist hierfür kein Messfehler vorhanden. Der berechnete Messfehler hat die Einheit [meq/l].

3.4.6 Fehler der Polymerbedarfsberechnung

Für die Berechnung des Fehlers des Polymerbedarfs wird die Formel (17) oder Formel (18) verwendet. Der Fehler $\Delta c_{Suspension}$ wird dem Kapitel 3.4.5 entnommen.

$$\Delta D_P = \left| \frac{1}{c_{Polymer}} \right| \Delta c_{Suspension} + \left| -\frac{c_{Suspension}}{c_{Polymer}^2} \right| \Delta c_{Polymer} \quad (17)$$

$$\Delta D_{P,N} = \left| \frac{1}{c_{Polymer}} \right| \Delta c_{Suspension} + \left| -\frac{c_{Suspension}}{c_{Polymer}^2} \right| \Delta c_{Polymer} + |1| \Delta D_{P,A} \quad (18)$$

Da es sich bei der Ladungsdichte des Polymers nur um einen Schätzwert, der angenommen wird, handelt, existiert hierfür kein Messfehler. Deshalb wird für den Fehler des Polymers ein Wert von $\pm 0,1 \text{ meq/l}$ angenommen. Diese Abweichung ist nicht quantitativ bestimmt. Aus

den Formeln (17) und (18) ergibt sich der Fehler mit der Einheit [l/l] Hierbei handelt es sich um das Volumen des Polymers pro dem Volumen des Schlamms.

3.5 Versuchsdurchführung

Die folgenden Unterkapitel behandeln die Versuchsdurchführung der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche. Die Kapitel enthalten eine kurze Erläuterung zum Versuch, die aufbereiteten Messwerte und sich daraus ergebenden Größen und die Ergebnisse der Fehlerfortpflanzung, die als Beispiel ausführlich in Kapitel 3.5.2 durchgeführt wird. Für die anderen Versuche werden nur die Ergebnisse der Fehlerrechnung aufgeführt.

3.5.1 Vorversuch: Bestimmung der Ladungsdichte des kationischen Titranten

Bevor die Versuche in Bezug auf den PolyLyzer durchgeführt werden können, wird ein Versuch zur Bestimmung der Ladungsdichte der in den Versuchen verwendeten kationischen Lösung durchgeführt. Im Vergleich zu der anionischen Lösung ist diese nicht langzeitstabil und muss deshalb vor der Durchführung der anderen Versuche bestimmt werden. Dies geschieht entsprechend mit Hilfe der Titration unter Messung des Strömungspotentials mit dem PCD02. Die Vorgehensweise entspricht hierbei der Beschreibung aus dem Kapitel 3.3.

Für die Ermittlung der Ladungsdichte des kationischen Titranten wird die Messung dreimal wiederholt. Die Messwerte der Titration sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3 Messwerte der Titration der kationischen Lösung

Durchlauf	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	460	470	425
3		425	
5	510		429
6		500	
9		305	
10	163		135
11			-90
12		-170	
13	-270		

Anhand dieser Messwerte und der Formel (10) wird die Menge an Titrant für den isoelektrischen Punkt berechnet.

Tabelle 4 Nullstellen der Titration des kationischen Titranten

Durchgang	1	2	3	Mittelwert
Nullpunkt in ml	11,1293	10,9263	10,6	10,8852

Die Fehler der Nullpunkte die sich aus den Messfehlern der Titration und dem Strömungspotential ergeben sind in der folgenden Tabelle 5 dargestellt. Die Werte wurden nach der Methode aus Kapitel 3.4.1S ermittelt.

Tabelle 5 Fehler der Nullstellenberechnung der Titration des kationischen Titranten

Durchgang	1	2	3
Fehler der Nullstelle Δx_0 in ml	1,0069	1,0059	1,0044

Mit den errechneten Nullstellen aus Tabelle 4 wird ein Mittelwert gebildet, welcher 10,8552 ml beträgt. Mit diesem wird wiederum mit Formel (11) die Ladungsdichte berechnet. Hierbei ist der Mittelwert des verbrauchten anionische Titranten $V_{\text{anionisch}}$ und mit der Ladungsdichte $c_{\text{anionisch}} = 0,001 \text{ meq/l}$, während der Werte des kationischen Titranten für den Wert c_{Schlamm} aus der Formel (11) bezeichnet wird.

$$c_{\text{kationisc}} = c_{\text{anionisch}} \frac{V_{\text{anionisch}}}{V_{\text{kationisc}}} = 0,001 \frac{\text{meq}}{\text{l}} \times \frac{10,8852 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} = 0,0011 \frac{\text{meq}}{\text{l}}$$

Somit beträgt die Ladungsdichte des Titranten 0,0011 meq/l. Der Fehler dieses Ergebnisses beläuft sich laut Formel (16) auf $\Delta c_{\text{kationisc}} = 0,0002 \text{ meq/l}$ und ist der Mittelwert der der errechneten Fehler $\Delta c_{\text{kationisc}}$ aus den Werten der Tabelle 5.

3.5.2 Vergleich der Beschickungsmöglichkeit der Messzelle

In diesem Versuch werden die möglichen Betriebsweisen der Analytik verglichen. Die möglichen Betriebsweisen des PolyLyzers sind die Messung des Polymerbedarfs anhand des unbehandelten Dünnschlamm vor dem Dekanter und die Messung des Polymerbedarfs anhand des Zentrats beziehungsweise des Filtrats. Um die Betriebsweisen zu vergleichen, werden die Schlammvolumenindices der zwei möglichen Betriebsweisen ermittelt. Hierfür muss der Trockenrückstand TR des unbehandelten Schlamms sowie das Schlammvolumen V_s des Schlamm-Polymer-Gemisches ermittelt werden. Das Schlammvolumen wird jeweils für den Fall der Ermittlung des Polymerbedarfs anhand des Schlamms und anhand des Klarwassers bestimmt.

Zu Beginn des Versuches wird der Trockenrückstand nach dem Verfahren aus Kapitel 2.1 ermittelt. Die entsprechenden Messungen und der sich ergebende Trockenrückstand in %, ist in Tabelle 6 dargestellt. Der Trockenrückstand beträgt 0,87 %.

Tabelle 6 Trockenrückstandbestimmung des Schlamms des Kapitels 3.5.2

m_a in g	554,48
m_b in g	600,30
m_c in g	554,88
TR in %	0,87

Die Fehler des Trockenrückstands wird mit der Formel (13) berechnet und sieht mit den eingesetzten Werten der Tabelle 6 und den Messfehlern für die Massenmessung von $\Delta m = 0,01$ g wie folgt aus:

$$\Delta TR = \left(\frac{1}{600,30g-5,48} \times 0,01g + \left| -\frac{554,88g-5,48}{(600,30-554,48)^2} \right| \times 0,01g + \frac{554,88g-554,48g}{(600,30g-5,48g)^2} \times 0,01g \right) \times 100 = 0,07\%$$

Somit beläuft sich der Fehler auf $\Delta TR = \pm 0,07\%$.

Im nächsten Schritt wird der Polymerbedarf des Schlammes anhand einer Schlammprobe bestimmt. Der sich ergebende Titrationsverlauf der drei durchgeführten Messungen ist in Abbildung 18 zu sehen. Die Messwerte für die Abbildung 18 sind aus Tabelle 67 entnommen.

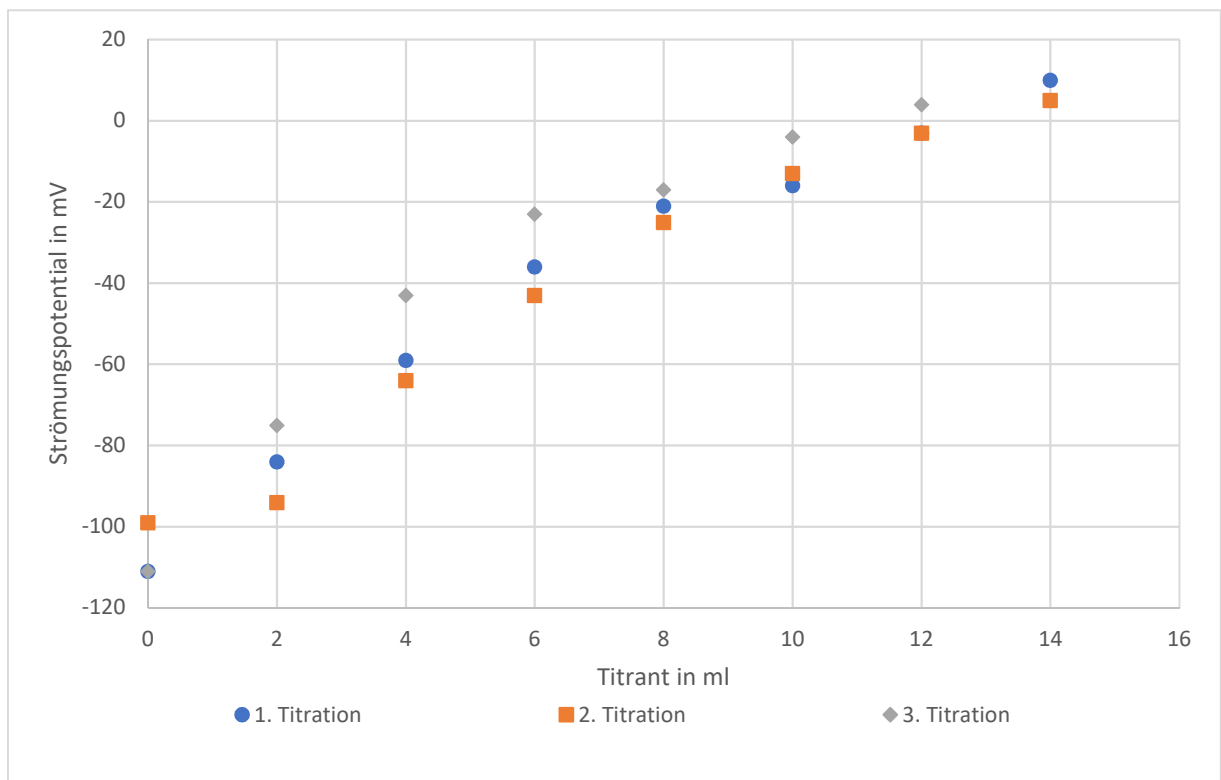


Abbildung 18 Titrationskurven der Titration des unbehandelten Schlammes für die Versuche aus Kapitel 3.5.2

Anhand dieser Messdaten wird der Nullpunkt der jeweiligen Titrationen ermittelt. Daraus ergibt sich am Beispiel der 1. Titration aus Abbildung 18 mit der Formel (10) zur Nullpunktermittlung ein Wert von 12,4615 ml.

$$x = \frac{x_\beta - x_\alpha}{y_\beta - y_\alpha} \times (y - y_\alpha) + x_\alpha = \frac{14-12}{10-(-3)} \times (0 - (-3)) + 12 = 12,4615 \text{ ml}$$

Der Fehler dieser Rechnung berechnet sich mit der Formel (12). Mit den Messwerten der ersten Titration sieht diese Formel wie folgt aus:

$$\Delta x_0 = \left| \frac{-3 \text{ mV}}{10 \text{ mV} - (-3 \text{ mV})} \right| \times 1 \text{ ml} + \left| \left(\frac{-3 \text{ mV}}{10 \text{ mV} - (-3 \text{ mV})} + 1 \right) \right| \times 1 \text{ ml} + \left| -\frac{14 \text{ ml} \times -3 \text{ mV} - 12 \text{ ml} \times -3 \text{ mV}}{(10 \text{ mV} - (-3 \text{ mV}))^2} \right| \times 1 \text{ mV} + \left| \frac{14 \text{ ml} \times 10 \text{ mV} - 12 \text{ ml} \times 10 \text{ mV}}{(10 \text{ mV} - (-3 \text{ mV}))^2} \right| \times 1 \text{ mV} = 1,1538 \text{ ml}$$

Die weiteren Nullstellen sind in Tabelle 7 dargestellt und die Fehler dieser Nullstellen sind der Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 7 Nullpunkte der Titrationskurven aus Abbildung 18

	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt in ml	12,4615	12,75	11

Tabelle 8 Fehler der Nullstellenberechnung der Titration der Schlammtitration des Versuchs 3.5.2

Durchgang	1	2	3
Fehler der Nullstelle Δx_0 in ml	1,1583	1,25	1,125

Anhand dieser Nullstellen lassen sich anschließend die Schlammladungsdichten berechnen, die für die Bestimmung des Polymerbedarf benötigt werden. Mit der Formel (11) und der Formel (6) ergeben sich die Ergebnisse der Tabelle 10. Für die Berechnung der Schlammladungsdichte $c_{Schlamm}$ wird die ermittelte Ladungsdichte aus dem Vorversuch aus Kapitel 3.4 verwendet. Daraus ergibt sich für den Fall der ersten Titration die folgende Rechnung.

$$c_{Schlamm} = c_{Titrant} \frac{V_{Titrant}}{V_{Probe}} = 0,0011 \frac{meq}{l} \times \frac{12,4615 ml}{10 ml} = 0,0014 \frac{meq}{l}$$

Die dazugehörige Fehlerrechnung, die im Folgenden dargestellt ist, kommt für den erste Titration auf das Ergebnis $\Delta c_{Schlamm} = 0,004 meq/l$. Die Ergebnisse der weiteren Ladungsdichten sind der Tabelle 9 zu entnehmen.

$$\Delta c_{Suspension} = \left| \frac{0,0011 \frac{meq}{l}}{10 ml} \right| \times 0,1 ml + \left| \frac{12,4615 ml}{10 ml} \right| \times 0,0002 \frac{meq}{l} + \left| - \frac{12,4615 ml \times 0,0011 \frac{meq}{l}}{(10 ml)^2} \right| \times 0,1 ml = 0,004 \frac{meq}{l}$$

Tabelle 9 Fehler der Ladungsdichteberechnung aus den Werten der Schlammtitration des Versuchs 3.5.2

Durchgang	1	2	3
Fehler der Ladungsdichte $\Delta c_{Suspension}$ in meq/l	0,004	0,005	0,004

Mit dem Ladungsdichte des Schlammes, der Polymerladungsdichte der 0,3 % Polymerlösung von $c_{Flockungsmittel} = 2 meq/l$ und den idealisierten Wert der Zielladungsdichte von $c_{Ziel} = 0 eq/l$ berechnet sich der Polymerbedarf am Beispiel der 1. Titration.

$$D_P = \frac{dEq_Z - dEq_M}{dEq_P} = \frac{c_{Ziel} - c_{Schlamm}}{c_{Flockungsmittel}} = \frac{0 \frac{eq}{l} - (-0,0014 \frac{meq}{l})}{\frac{2 \frac{meq}{l}}{1000 \frac{ml}{l}}} = 0,7 \frac{ml}{l}$$

Die Ergebnisse des Polymerbedarfs werden auf 0,1 ml gerundet, da dies die kleinste mögliche Dosierung ist, die im Labor technisch gebräuchlich ist.

Tabelle 10 Ladungsdichte des Schlammes und die benötigte Polymerdosierung zur Flockung des Schlammes des Versuches aus dem Kapitel 3.5.2

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration	Mittelwert
c_{Schlamm} in meq/l	-0,0014	-0,0014	-0,0012	
D_P in ml/l	0,68	0,69	0,60	0,66

Der Fehler der Polymerbedarfsbestimmung wird anhand der ersten Titration gezeigt. Die Werte der anderen Titrations sind in der Tabelle 11 zu sehen.

$$\Delta D_P = \left(\left| \frac{1}{2 \frac{\text{meq}}{\text{l}}} \right| \times 0,004 \frac{\text{meq}}{\text{l}} + \left| -\frac{0,0014 \frac{\text{meq}}{\text{l}}}{\left(2 \frac{\text{meq}}{\text{l}}\right)^2} \right| \times 0,1 \frac{\text{meq}}{\text{l}} \right) \times 1000 = 0,25 \frac{\text{ml}}{\text{l}}$$

Tabelle 11 Fehler der Polymerbedarfsbestimmung aus den Werten der Schlammtitration des Versuchs 3.5.2

Durchgang	1	2	3
Fehler des Polymerbedarfs D_P in ml/l	0,25	0,26	0,22

Aufgrund der technischen Möglichkeiten im Labor wird dem Schlamm 0,7ml/l zudosiert. 1 l des Schlammes wird somit mit 0,7 ml der 0,3 % Polymerlösung vermischt. Anschließend werden die Absetzversuche, wie sie in Kapitel 3.3 beschreiben werden, durchgeführt. Dieser Teil des Versuches wird ebenfalls dreimal wiederholt. Somit ergibt sich die Tabelle 12, die die Ergebnisse des Absetzversuches darstellt. Die für die Berechnung mit der Formel (2) verwendeten Messwerte sind der Tabelle 70 im Anhang zu entnehmen.

Tabelle 12 Absetzversuche des behandelten Schlammes des Versuchs aus Kapitel 3.5.2

	1. Durchgang	2. Durchgang	3. Durchgang	Mittelwert
V_S in ml/ml	9,60	9,40	9,40	9,47

Der Fehler der Schlammvolumenermittlung wird mit der Formel (14) berechnet. Eine Beispielrechnung wird anhand des ersten Durchgangs durchgeführt. Die weiteren Ergebnisse, die nach demselben Prinzip berechnet werden, sind in der Tabelle 13 aufgeführt.

$$\Delta V_S = \left| -\frac{960 \text{ ml}}{(1000 \text{ ml})^2} \right| \times 5 \text{ ml} + \left| \frac{1}{1000 \text{ ml}} \right| \times 5 \text{ ml} = 0,0097 \text{ ml/ml}$$

Tabelle 13 Fehler des Schlammvolumens des behandelten Schlammes des Versuchs 3.5.2

Durchgang	1	2	3
Fehler des Schlammvolumen V_S in ml/ml	0,0097	0,0098	0,0097

Nach dem letzten Absetzversuch werden drei Proben des Klarwassers aus dem Klarwasserüberstand entnommen und titriert. Daraus ergeben sich die Titrationsverläufe der Abbildung 19. Die dazugehörigen Messwerte sind in Tabelle 68 im Anhang zu finden.

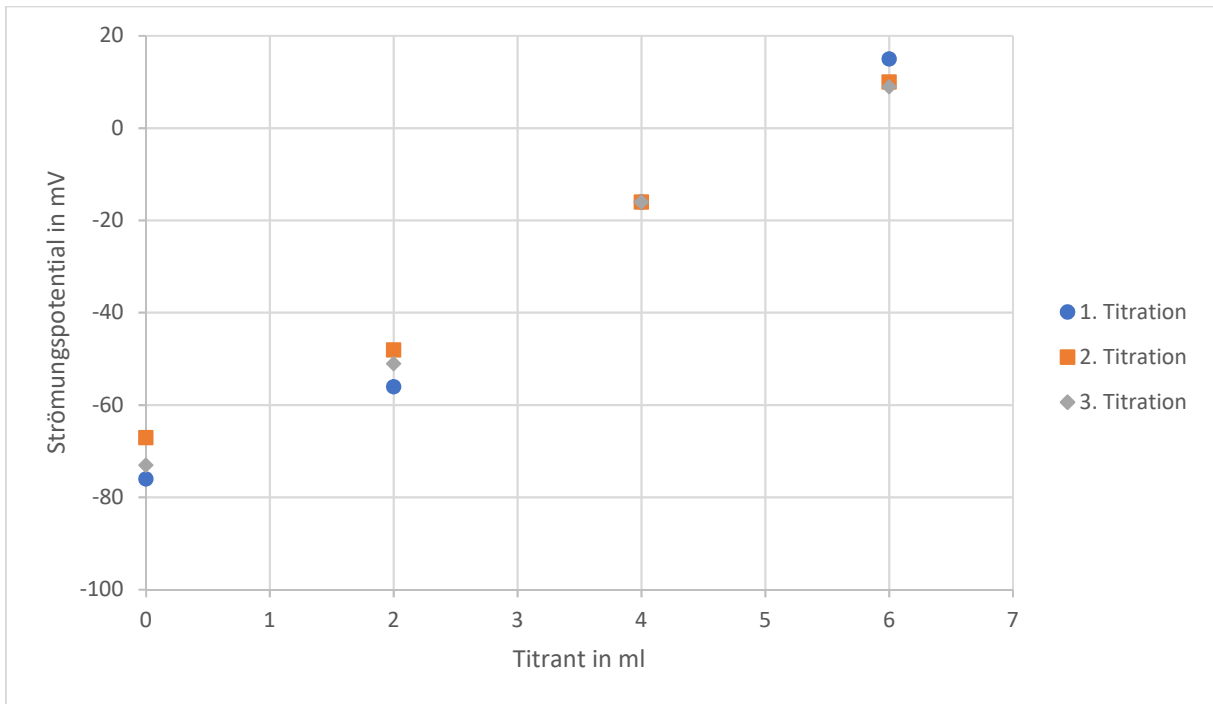


Abbildung 19 Titration des Klarwassers des Versuches aus Kapitel 3.5.2

Mit den Werten der Abbildung 19 ergibt sich die Tabelle 14 mit den Ergebnissen und Fehlern der Nullstellen der Titration und der Ladungsdichte des Klarwassers.

Tabelle 14 Nullpunkte und Ladungsdichte der Klarwassertitration des Versuches aus Kapitel 3.5.2

	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	5,0323	5,2308	5,2800
Δx_0 in ml	1,0645	1,0769	1,08
$c_{\text{Klarwasser}}$ in meq/l	-0,0005	-0,0006	-0,0006
$\Delta c_{\text{Klarwasser}}$ in meq/l	0,0002	0,0002	0,0002

Die Ergebnisse der Tabelle 14 werden wie bereits der Messwerte der Schlammtitration verarbeitet, jedoch mit der Besonderheit dass für die Berechnung des Polymerbedarfs die Formel (7) anstatt der Formel (6) verwendet wird. Das Gleiche gilt für den Fehler des Polymerbedarfs. Hierfür wird die Formel (17) anstatt der Formel (18) verwendet. Das bedeutet das eine vorangegangene Polymerdosierung sowie der Fehler der vorangegangenen Polymerdosierung benötigt werden. In diesem Fall wird hierfür der Wert des Polymerbedarfs der Titration des Schlammes aus Tabelle 10 und der Fehler der ersten Titration aus Tabelle 11 verwendet. Des Weiteren wird der Messfehler der Ladungsdichte der Suspension aus Tabelle 14 verwendet. Daraus folgt für die 1. Titration die folgenden Rechnungen.

$$D_{P,N} = D_{P,A} + \frac{c_{\text{Ziel}} - c_{\text{Schlamm}}}{c_{\text{Flockungsmittel}}} = 0,7 \frac{\text{ml}}{\text{l}} + \frac{0 \frac{\text{meq}}{\text{l}} - (-0,0006 \frac{\text{meq}}{\text{l}})}{\frac{2 \frac{\text{meq}}{\text{l}}}{1000 \frac{\text{ml}}{\text{l}}}} = 1 \frac{\text{ml}}{\text{l}}$$

$$\Delta D_{P,N} = \left(\left| \frac{1}{2 \frac{meq}{l}} \right| \times 0,0002 \frac{meq}{l} + \left| -\frac{0,0006 \frac{meq}{l}}{\left(2 \frac{meq}{l}\right)^2} \right| \times 0,1 \frac{meq}{l} \right) \times 1000 + |1| \times 0,25 \frac{ml}{l} = 0,35 \text{ ml/l}$$

Somit resultieren aus den Messwerten, die in Tabelle 15 dargestellten neuen Polymerbedarfe mit ihren Fehlern für die Flockung des Schlammes.

Tabelle 15 ermittelter Polymerbedarf anhand des Klarwassers des Versuches aus Kapitel 3.5.2

	1. Titration	2. Titration	3. Titration	Mittelwert
$D_{P,N}$ in ml/l	0,95	0,98	0,89	0,94
$\Delta D_{P,N}$ in ml/l	0,35	0,37	0,33	0,35

Somit besitzt der Schlamm laut dieser Messung ein Polymerbedarf von 1 ml/l Schlamm. Für den Absetzversuch werden 3 l Schlamm mit 3 ml der 0,3% Polymerlösung vermischt. Die Ergebnisse des neuen Schlamm-Polymer-Gemischs sind in Tabelle 16 dargestellt und werden aus den Daten der Tabelle 70 berechnet.

Tabelle 16 Absetzversuch nach der Dosierung des Polymerbedarfs aus Tabelle 15 des Versuches aus Kapitel 3.5.2

	1. Durchgang	2. Durchgang	3. Durchgang	Mittelwert
V_s in ml/ml	0,54	0,94	0,94	0,94
ΔV_s in ml/ml	0,0076	0,0097	0,0097	0,0097

Für die Mittelwertbildung werden nur der zweite und dritte Durchgang verwendet, da der erste Durchgang außerhalb des Bereiches des zweiten und dritten Durchgangs von $V_s = 0,94 \pm 0,0097$ ml/ml liegt.

Der Vergleich der beiden Polymerbedarfe erfolgt anhand des Schlammvolumenindexes, der nach dem Verfahren aus Kapitel 3.3 ermittelt wurde. Die Ergebnisse werden wie im folgenden Beispiel ermittelt und sind in Tabelle 17 aufgeführt.

$$ISV = \frac{\text{Schlammvolumen } V_s \text{ in } \frac{ml}{l}}{\text{Trockenrückstand TR in \%}} = \frac{9,47 \frac{ml}{l}}{0,87 \%} = 10,89$$

Die dazugehörige Fehlerrechnung wird mit den Fehlern des Trockenrückstands und des Schlammvolumens mit der Formel (15) durchgeführt. Die Ergebnisse der Fehlerrechnung für jeweils die drei ISV Ermittlung der Schlämme sind der Tabelle 18 zu entnehmen.

$$\Delta ISV = \left| -\frac{0,95 \frac{ml/l}}{(0,87 \%)^2} \right| \times 0,07 \% + \left| \frac{1}{0,87 \%} \right| \times 0,0097 \frac{ml}{l} = 0,09$$

Tabelle 17 Schlammvolumenindex der Schlämme aus den Versuchen aus Kapitel 3.5.2

Polymerbedarf D_P in ml/l	Mittelwert des V_s in ml/l	ISV
0,7	0,95	1,09
1,0	0,94	1,08

Tabelle 18 Ergebnis der ISV Fehlerrechnung der beiden Schlämme des Versuchs 3.5.2

	1. Durchgang	2. Durchgang	3. Durchgang
$\Delta ISV (0,7 \text{ ml/l})$	0,09	0,09	0,05
$\Delta ISV (1,0 \text{ ml/l})$	0,09	0,09	0,09

Zum Schluss dieses Versuches wird noch eine weitere Titration des Klarwassers aus dem Absatzversuch der zweiten Dosierung durchgeführt. Aus den Messwerten der Tabelle 69 ergibt sich die Abbildung 20 mit den Titrationsverläufen.

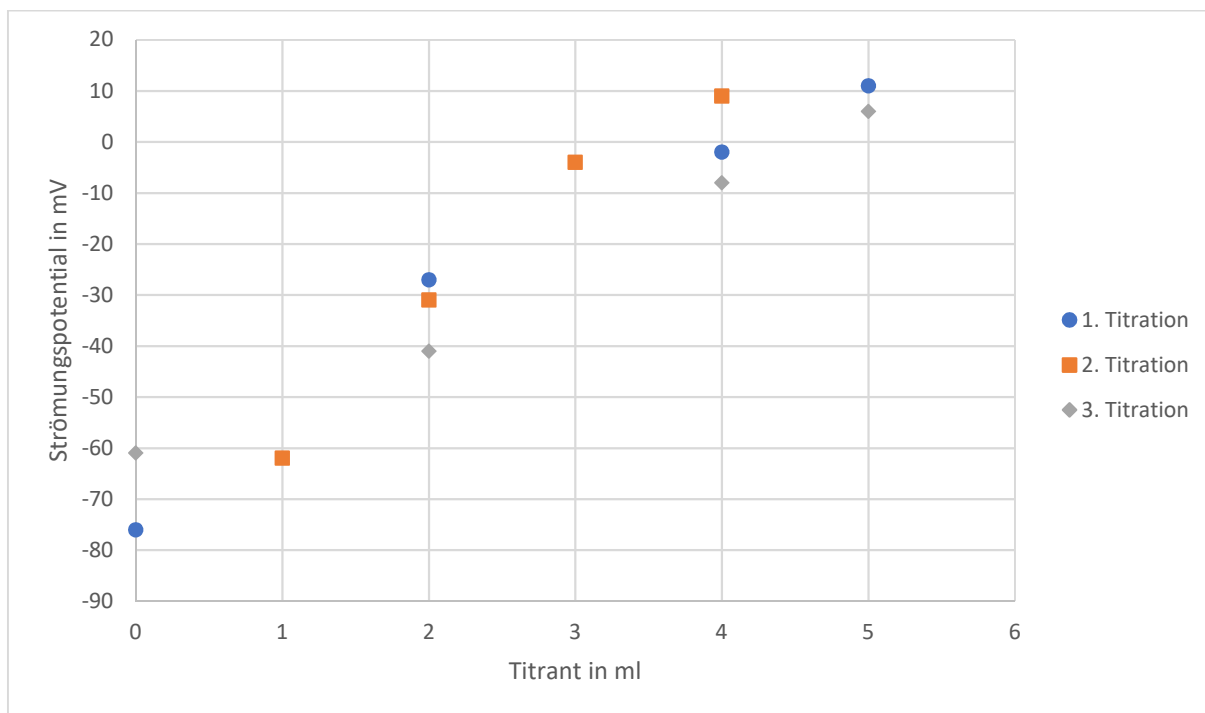


Abbildung 20 Verlauf der Titration des Klarwasser nach der Polymernachdosierung des Versuches aus Kapitel 3.5.2

Wie bereits zuvor wird mit diesen Messwerten die Nullstelle und die dazugehörige Ladungsdichte ermittelt um anschließend den Polymerbedarf mit Formel (7) zu berechnen. Die Werte der Nullstellen, der Ladungsdichten und den Polymerbedarf sind in Tabelle 19 zu sehen.

Tabelle 19 Nullpunkte der Titration, Ladungsdichte des Klarwassers und der Polymerbedarf der Klarwassertitration nach der Nachdosierung des Versuches aus Kapitel 3.5.2

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	4,1534	4,3077	4,5714
Δx_0 in ml	1,0769	1,0769	1,0714
$c_{\text{Klarwasser}}$ in meq/l	-0,0005	-0,0005	-0,0005
$\Delta c_{\text{Klarwasser}}$ in meq/l	0,0002	0,0002	0,0002
$D_{P,N}$ in ml/l	1,18	1,21	1,13
$\Delta D_{P,N}$ in ml/l	0,44	0,46	0,43

3.5.3 Auswirkung der Vorbehandlung des Schlammes mit Eisen-III-Chlorid auf die Polymerbedarfsbestimmung

Es besteht die Möglichkeit einem Klärschlamm vor der Entwässerung und der Zugabe von Flockungshilfsmitteln bereits Flockungsmittel wie zum Beispiel Eisen-III-Chlorid hinzuzugeben. Das Eisen-III-Chlorid soll für eine Vorflockung sorgen und somit ebenfalls das Entwässerungsergebnis verbessern. Ein Beispiel hierfür ist die Kläranlage Knapsack. In dieser Anlage wird ein Mengenverhältnis von Eisen-III-Chlorid zu Dünnschlamm von 1 ml/l angewendet. Um die Auswirkungen der Eisen-III-Chlorid Dosierung auf die Analysemethode zu überprüfen, werden ein unbehandelter Schlamm und ein mit Eisen-III-Chlorid vermischter Schlamm verglichen. An beiden Schlämme wird mit dem PCD02 der Polymerbedarf bestimmt und anschließend das Absetzverhalten der Schlämme mit der entsprechenden Polymermenge überprüft. Dieser Versuch wurde für zwei unterschiedliche Schlämme durchgeführt. Hierbei handelt es sich lediglich um Schlämme von unterschiedlichen Tagen. Es wurde keine nähere Analyse der Zusammensetzung durchgeführt.

In diesem Versuch werden zwei Schlämme von unterschiedlichen Versuchstagen betrachtet daher werden zwei Trockenrückstände ermittelt. Die Messwerte für die Ermittlung des Trockenrückstands und der Trockenrückstand des ersten Schlammes sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20 Trockenrückstandermittlung des ersten Schlammes des Versuchs aus Kapitel 3.5.3

m_a in g	554,49
m_b in g	689,7
m_c in g	555,84
TR in %	0,99
Δ TR in %	0,02

Die Messwerte und der Trockenrückstand des zweiten Schlammes sind in der Tabelle 21 zu finden.

Tabelle 21 Trockenrückstandermittlung des zweiten Schlammes des Versuchs aus Kapitel 3.5.3

m_a in g	554,48
m_b in g	626,65
m_c in g	555,06
TR in %	0,80
Δ TR in %	0,04

Zu Beginn des Versuches wird wie in den Versuchen zuvor, der unbehandelte Schlamm titriert und der Polymerbedarf ermittelt. Die Verläufe für die beiden Schlämme, dessen Messdaten in Tabelle 71 und Tabelle 72 dargestellt sind, sind in den Abbildung 21 und Abbildung 22 zu sehen.

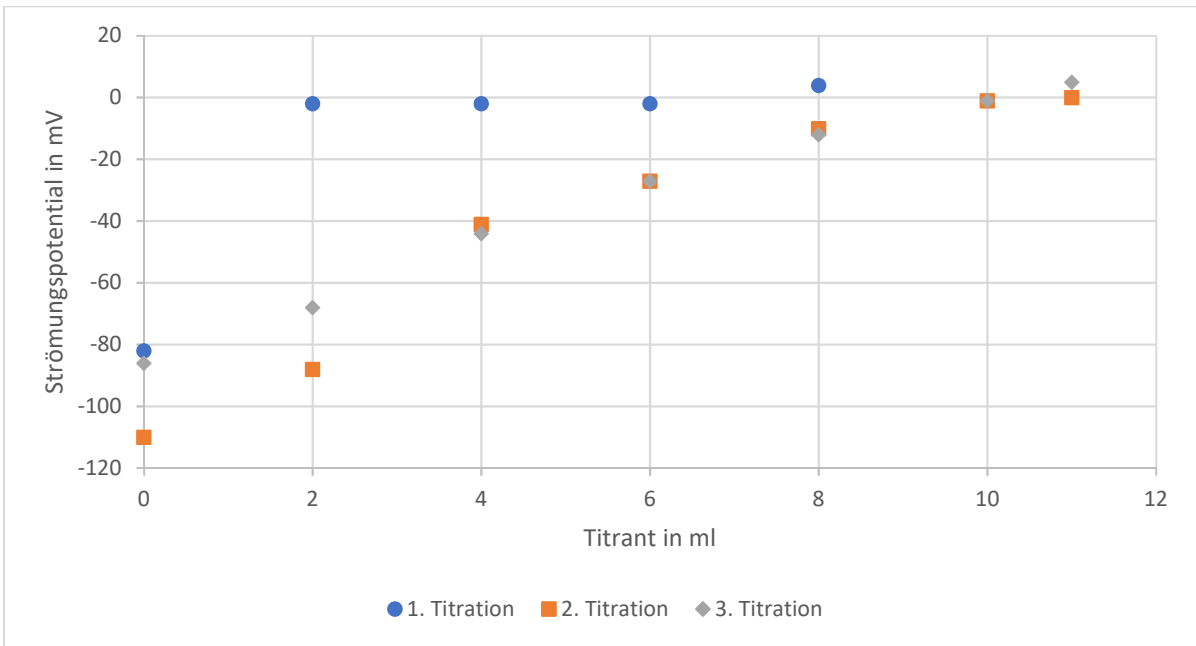


Abbildung 21 Schlammtitration des ersten unbehandelten Schlammes aus dem Versuch des Kapitels 3.5.3

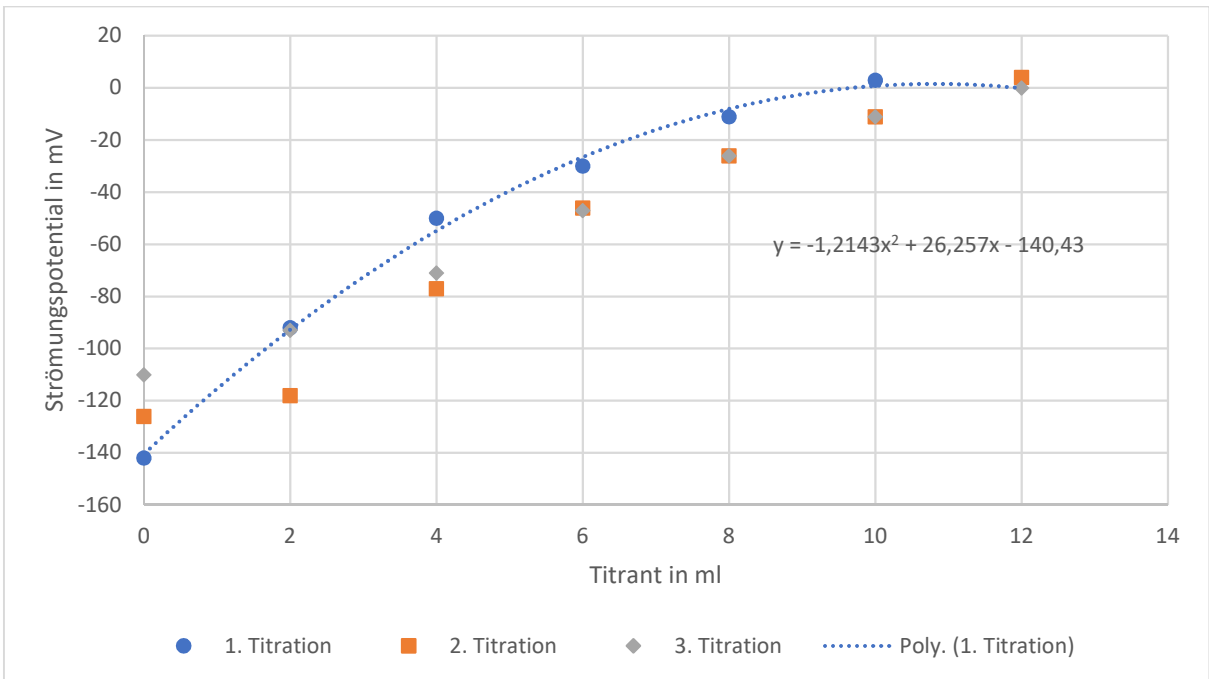


Abbildung 22 Schlammtitration des ersten unbehandelten Schlammes aus dem Versuch des Kapitels 3.5.3

Aus den Messwerten ergeben sich für die Schlämme die Tabelle 22 und Tabelle 23 mit den Nullstellen, den Ladungsdichten und dem Polymerbedarf.

Tabelle 22 Nullpunkte der Titration, Ladungsdichte des Schlammes und der Polymerbedarf der Schlammtitration des ersten Schlammes des Versuches aus Kapitel 3.5.3

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	6,6667	11	10,1818
Δx_0 in ml	1,3333	2	1,1667
c_{Schlamm} in meq/l	-0,0007	-0,0012	-0,0011
$\Delta c_{\text{Schlamm}}$ in meq/l	0,0002	0,0005	0,0004
$D_{P,N}$ in ml/l	0,36	0,60	0,55
$\Delta D_{P,N}$ in ml/l	0,14	0,27	0,21

Tabelle 23 Nullpunkte der Titration, Ladungsdichte des Schlammes und der Polymerbedarf der Schlammtitration des zweiten Schlammes des Versuches aus Kapitel 3.5.3

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	9,5714	11,4667	12
Δx_0 in ml	1,1429	1,1333	1,1818
c_{Schlamm} in meq/l	-0,001	-0,0012	-0,0013
$\Delta c_{\text{Schlamm}}$ in meq/l	0,0003	0,0004	0,0004
$D_{P,N}$ in ml/l	0,52	0,62	0,65
$\Delta D_{P,N}$ in ml/l	0,19	0,23	0,24

Für beide Schlämme wird die erste Titration für die Ermittlung des Mittelwerts des Polymerbedarfs nicht berücksichtigt, da diese nicht in dem Fehlerbereich der anderen Titrations liegen. Somit erhält man ein Mittelwert von 0,58 ml/l für den ersten Schlamm und 0,64 ml/l für den zweiten Schlamm. Im Versuch werden beide Schlämme mit 0,6 ml Polymer pro Liter Schlamm gemischt und das Absetzverhalten der beiden Schlämme wird aufgenommen. Die Messwerte, aus denen sich die Schlammvolumina der Tabelle 24 und der Tabelle 25 berechnen, sind der Tabelle 75 zu entnehmen. Es sei zu beachten das in diesem Fall der erste Schlamm für die Ermittlung 2 zu 1 mit VE-Wasser verdünnt wurde und für die Auswertung mit drei multipliziert werden muss, wie es in der Norm beschrieben ist. Die Norm ist in Kapitel 2.1 beschrieben.

Tabelle 24 Schlammvolumen des ersten Schlammes nach der Polymerdosierung

	1. Durchgang	2. Durchgang	3. Durchgang	Mittelwert
V_s in ml/ml	1,4	1,26	1,56	1,44
ΔV_s in ml/ml	0,0213	0,0228	0,0225	0,0222

Tabelle 25 Schlammvolumen des zweiten Schlammes nach der Polymerdosierung

	1. Durchgang	2. Durchgang	3. Durchgang	Mittelwert
V_s in ml/ml	0,95	0,95	0,96	0,95
ΔV_s in ml/ml	0,00975	0,00975	0,00975	0,00975

Der zweite Teil des Versuches befasst sich mit dem modifizierten Schlamm. Es werden jeweils für die zwei Schlämme zwei Liter des unbehandelten Schlammes mit 2 ml Eisen-III-Chlorid vermischt. Von diesen Schlämmen wird dann die Probe für die Titration entnommen. Die Verläufe der Titration sind in Abbildung 23 und Abbildung 24 zu sehen. Die dazugehörigen Messdaten können aus den Tabelle 73 und Tabelle 74 aus dem Anhang entnommen werden.

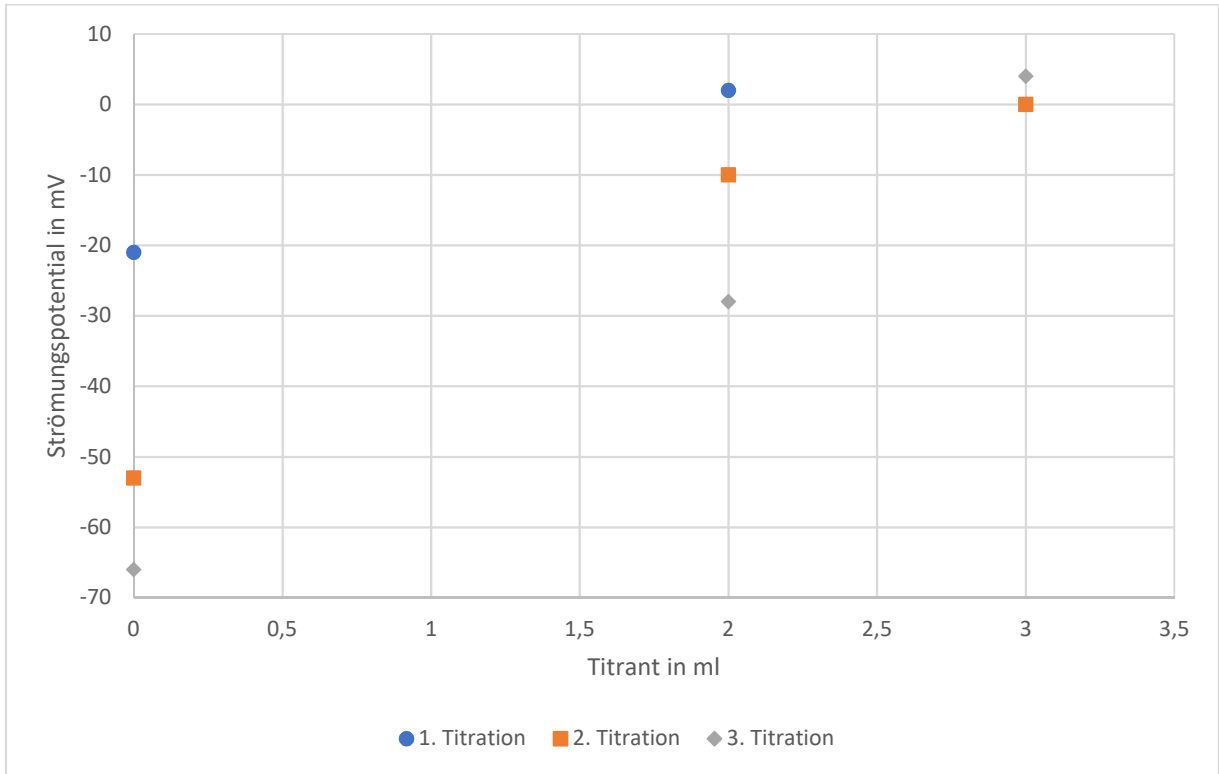


Abbildung 23 Titrationskurven des ersten modifizierten Schlammes des Versuchs 3.5.3

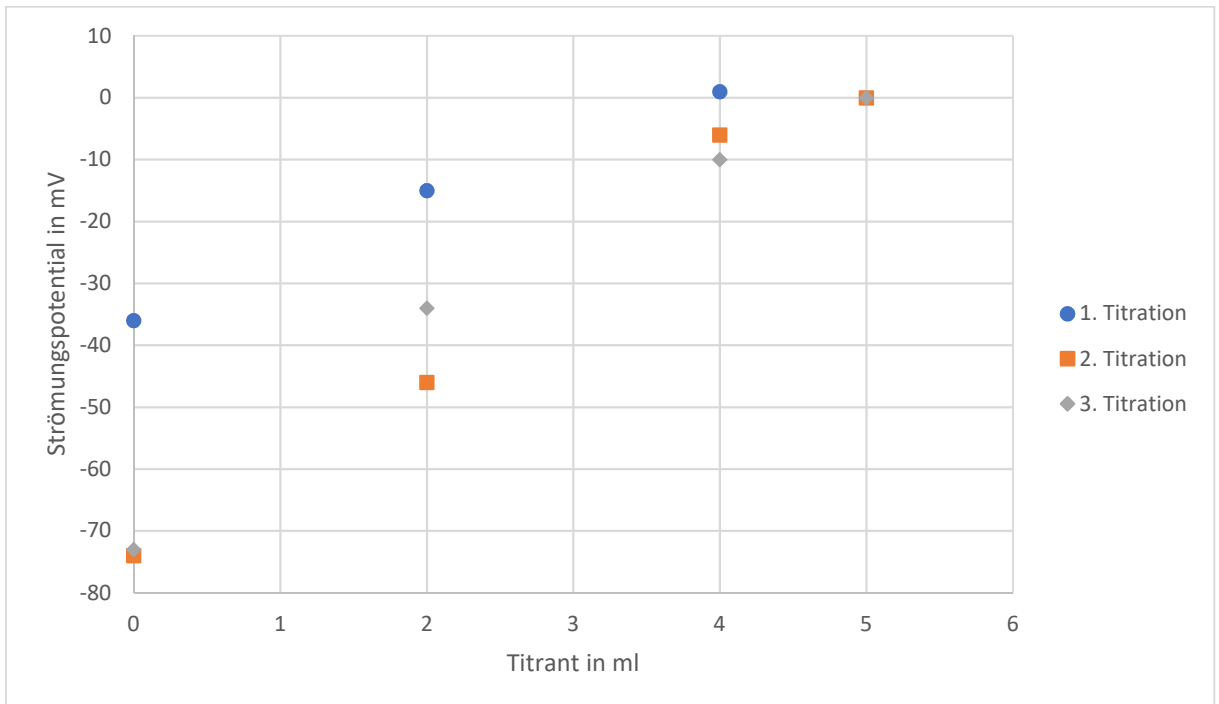


Abbildung 24 Titrationskurven des zweiten modifizierten Schlammes des Versuchs 3.5.3

Die Tabelle 26 zeigt die Nullstellen, die Ladungsdichte und den Polymerbedarf des ersten modifizierten Schlammes, während die Tabelle 27 die Werte des zweiten modifizierten Schlammes darstellen.

Tabelle 26 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des ersten modifizierten Schlammes des Versuchs 3.5.3

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	1,8261	3	2,875
Δx_0 in ml	1,0870	1,1	1,0313
c_{Schlamm} in meq/l	-0,0002	-0,0003	-0,0003
$\Delta c_{\text{Schlamm}}$ in meq/l	0,0001	0,0001	0,0001
$D_{P,N}$ in ml/l	0,10	0,16	0,16
$\Delta D_{P,N}$ in ml/l	0,04	0,06	0,06

Tabelle 27 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des zweiten modifizierten Schlammes des Versuchs 3.5.3

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	3,875	5	5
Δx_0 in ml	1,125	1,1667	1,1
c_{Schlamm} in meq/l	-0,0004	-0,0006	-0,0006
$\Delta c_{\text{Schlamm}}$ in meq/l	0,0001	0,0002	0,0002
$D_{P,N}$ in ml/l	0,21	0,28	0,28
$\Delta D_{P,N}$ in ml/l	0,08	0,1	0,1

Aus den Messwerten ergibt sich ein Polymerbedarf des ersten Schlammes von 0,2 ml und für den zweiten Schlamm von 0,3 ml. Es sei zu beachten, dass in beiden Fällen die 1. Titration für die Ermittlung Polymermenge nicht berücksichtigt wurde, da diese eine zu große Abweichung von den anderen beiden Titrations aufweist. Unter Berücksichtigung des möglichen Fehlers durch Messungenauigkeiten müssten diese jedoch mit einbezogen werden. Nach der Dosierung wird das Schlammvolumen der Schlämme ermittelt. Dies führt zu den Tabelle 28 und Tabelle 29, die sich aus den Werten der Tabelle 75 ergeben. Für die Ermittlung des Schlammvolumen des ersten Schlammes wurde die Probe zwei zu eins mit VE-Wasser verdünnt. Daher wird diese mit drei multipliziert. Siehe hierfür das Kapitel 2.1 unter dem Abschnitt zur Ermittlung des Schlammvolumen.

Tabelle 28 Schlammvolumen des ersten modifizierten Schlammes aus Versuch 3.5.3

	1. Durchgang	2. Durchgang	3. Durchgang	Mittelwert
V_s in ml/ml	2,25	2,31	2,31	2,28
ΔV_s in ml/ml	0,02625	0,02655	0,02655	

Tabelle 29 Schlammvolumen des ersten modifizierten Schlammes aus Versuch 3.5.3

	1. Durchgang	2. Durchgang	3. Durchgang	Mittelwert
V_s in ml/ml	0,97	0,97	0,97	0,97
ΔV_s in ml/ml	0,00985	0,00985	0,00985	

Für den Vergleich der Werte wird anschließend der ISV der Schlämme aus dem Schlammvolumen und dem Trockenrückstand ermittelt. Aus den Mittelwerten der Schlammvolumen der Tabelle 24 und Tabelle 28 und dem Wert des Trockenrückstands aus Tabelle 20 werden die zwei Schlammindeces für die beiden Fälle eines Schlammes berechnet und in Tabelle 30 dargestellt. Die Schlammindeces für den zweiten Schlamm werden auf die gleiche Methode ermittelt. Jedoch werden hierbei die entsprechenden Werte aus den Tabelle 21, Tabelle 25 und Tabelle 29 verwendet. Die Ergebnisse sind der Tabelle 31 zu entnehmen.

Tabelle 30 ISV des ersten Schlammes modifiziert und unmodifiziert des Versuchs 3.5.3

Polymerbedarf D_p in ml/l	Eisen-III-Chlorid	Mittelwert des V_s in ml/l	ISV	Δ ISV
0,6	Nein	1,44	1,45	0,3
0,2	Ja	2,28	2,30	0,4

Tabelle 31 ISV des zweiten Schlammes modifiziert und unmodifiziert des Versuchs 3.5.3

Polymerbedarf D_p in ml/l	Eisen-III-Chlorid	Mittelwert des V_s in ml/l	ISV	Δ ISV
0,6	Nein	0,95	1,19	0,07
0,3	Ja	0,97	1,21	0,07

3.5.4 Einfluss des pH-Werts auf die Ermittlung der des Polymerbedarfs

In diesem Versuch soll der Einfluss unterschiedlicher pH-Werte auf die Ermittlung des Polymerbedarfs überprüft werden. Die Durchführung des Versuches ähnelt dem Versuch aus Kapitel 3.5.3 mit dem Unterschied das in diesem Versuch der bemessene Schlamm mit Natronlauge oder Salzsäure vermischt wird. Die Zugabe der Natronlauge und der Salzsäure soll den pH-Wert des Schlammes anpassen. Insgesamt werden in diesem Versuch über zwei Versuchstage sechs Schlämme vermessen. An jedem Tag wird eine unbehandelte Probe als Vergleichsprobe vermessen und jeweils ein saurer und ein basischer Schlamm vermessen.

Zu Beginn wird der Trockenrückstand der zwei Versuchstage ermittelt. Für den ersten Versuchstag hat der Schlamm einen Trockenrückstand von 0,80 % wie aus Tabelle 32 zu entnehmen während der anhand der Messwerte aus Tabelle 33 ermittelte Trockenrückstand am zweiten Versuchstag nur 0,73 % beträgt.

Tabelle 32 Trockenrückstand des ersten unbehandelten Schlammes des Versuchs 3.5.4

m_a in g	554,48
m_b in g	626,65
m_c in g	555,06
TR in %	0,80
Δ TR in %	0,04

Tabelle 33 Trockenrückstand des zweiten unbehandelten Schlammes des Versuchs 3.5.4

m_a in g	554,47
m_b in g	621,81
m_c in g	554,96
TR in %	0,73
Δ TR in %	0,04

Um einen Vergleichswert für die modifizierten Schlämme zu haben, wird der unbehandelte Schlamm titriert und der Polymerbedarf ermittelt. Aus den Titrationskurven der Abbildung 25 und Abbildung 26. der beiden Schlämme wird die Nullstelle des Strömungspotential ermittelt, mit denen anschließend die Ladungsdichte und der Polymerbedarf der beiden unbehandelten Schlämme berechnet wird. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 34 und der Tabelle 35 zu sehen. Die beiden Schlämme haben einen pH-Wert von 7,6.

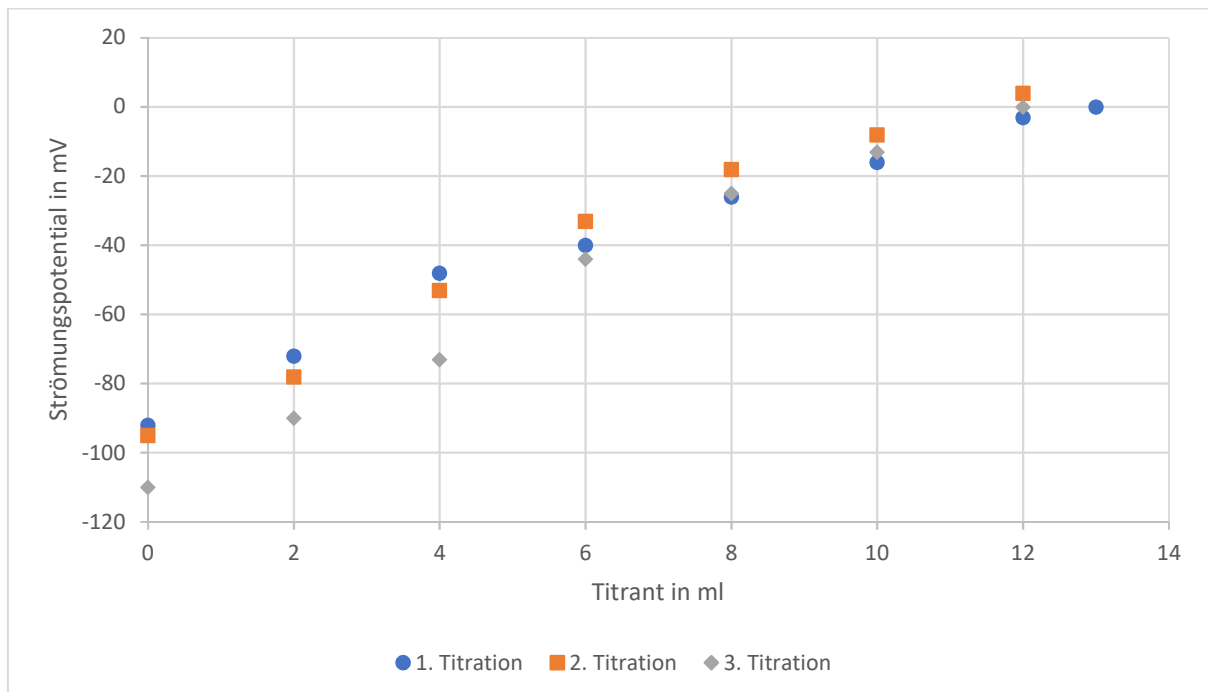


Abbildung 25 Titrationskurven aus den Messwerten der Tabelle 78 des ersten unbehandelten Schlammes aus Versuch 3.5.4

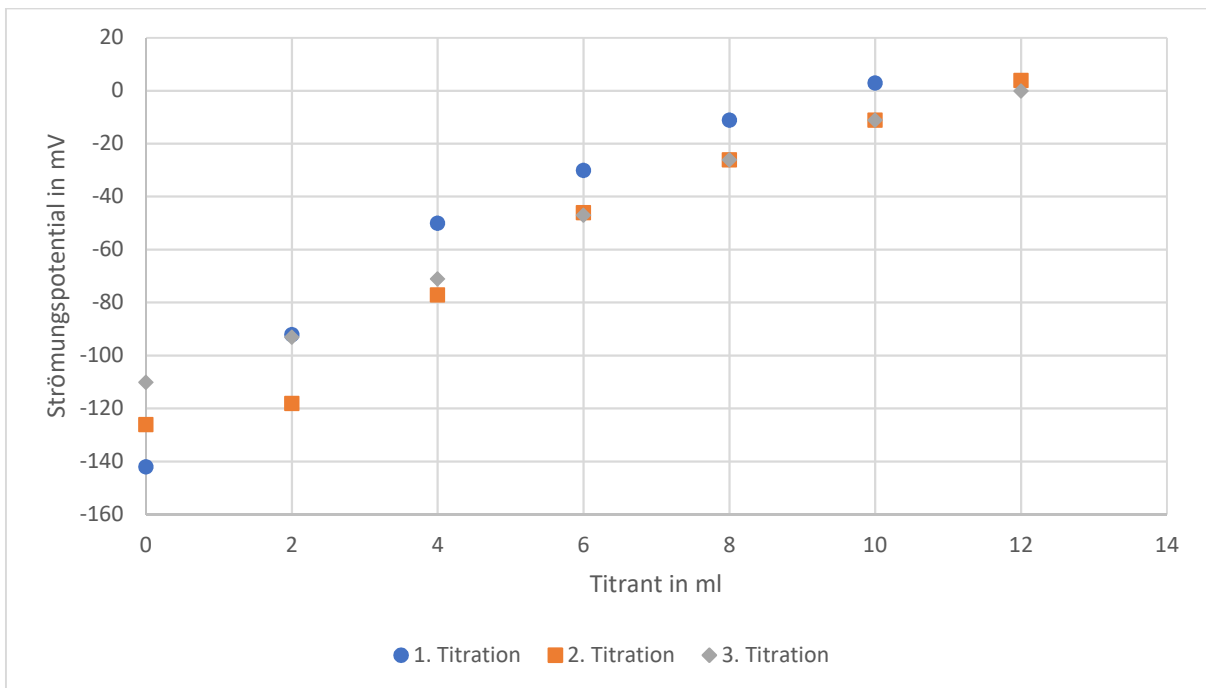


Abbildung 26 Titrationskurven aus den Messwerten der Tabelle 79 des ersten unbehandelten Schlammes aus Versuch 3.5.4

Tabelle 34 Nullpunkte, Ladungsdichte und Polymerbedarf des ersten Schlammes pH 7,6 des Versuches 3.5.4

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	13	11,3333	12
Δx_0 in ml	1,625	1,1667	1,1538
c_{Schlamm} in meq/l	-0,0014	-0,0012	-0,0013
$\Delta c_{\text{Schlamm}}$ in meq/l	0,0005	0,0004	0,0004
$D_{P,N}$ in ml/l	0,71	0,62	0,65
$\Delta D_{P,N}$ in ml/l	0,29	0,23	0,24

Tabelle 35 Nullpunkte, Ladungsdichte und Polymerbedarf des zweiten Schlammes pH 7,6 des Versuches 3.5.4

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	9,5714	11,4667	12
Δx_0 in ml	1,1429	1,1333	1,1818
c_{Schlamm} in meq/l	-0,0010	-0,0012	-0,0013
$\Delta c_{\text{Schlamm}}$ in meq/l	0,0003	0,0004	0,0004
$D_{P,N}$ in ml/l	0,52	0,62	0,66
$\Delta D_{P,N}$ in ml/l	0,19	0,23	0,24

Somit ergibt sich für die Mittelwert für den Polymerbedarfs des ersten Schlammes 0,66 ml/l, was in einer dosierten Menge von 0,7 ml/l resultiert. Für den zweiten Schlamm wird der Mittelwert des Polymerbedarfs nur mit der zweiten und dritten Titration ermittelt und hat den Wert 0,64 ml/l. Dies kann nach der Betrachtung der Fehlerfortpflanzung als Fehler angesehen

werden, da der Wert der ersten Titration im Fehlerintervall der zweiten und dritten Titration liegt. Die resultierte Dosierung ist somit 0,6 ml/l. Aus den Messwerten der Absetzversuche aus der Tabelle 82 werden die Ergebnisse für die Schlammvolumina berechnet. Diese sind in der Tabelle 36 und der Tabelle 37 aufgeführt.

Tabelle 36 Schlammvolumen des ersten mit Polymer vermengten Schlamms aus Versuch 3.5.4

	1. Durchgang	2. Durchgang	3. Durchgang	Mittelwert
V_s in ml/ml	0,97	0,97	0,97	0,97
ΔV_s in ml/ml	0,07	0,07	0,07	0,07

Tabelle 37 Schlammvolumen des zweiten mit Polymer vermengten Schlamms aus Versuch 3.5.4

	1. Durchgang	2. Durchgang	3. Durchgang	Mittelwert
V_s in ml/ml	0,95	0,96	0,95	0,95
ΔV_s in ml/ml	0,09	0,09	0,09	0,09

Der nächste Schritt des Versuches besteht in der Bestimmung des Polymerbedarfs anhand der sauren Schlämme. Durch die Zugabe von 10 % Salzsäure wird der pH-Wert angepasst. Für den Versuch werden circa Ein Liter Schlamm mit Drei Milliliter Salzsäure vermischt. Die daraus entstehenden Schlämme sind der Schlamm vom ersten Tag mit einem pH-Wert von 3,5 und der Schlamm vom zweiten Tag mit einem pH-Wert von 4,5. Die Titration des ersten Schlamms führt zu der Tabelle 38 und der zweite Schlamm führt zu den Ergebnissen der Tabelle 39. Aufgrund keiner übereinstimmenden Titrationsen werden die sauren Schlämme nicht weiterbearbeitet.

Tabelle 38 Schlammtitration des sauren Schlamms pH von 3,5 des Versuches 3.5.4

Duchgang	1	2	3	4	5
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	10	-38	-3	-3	-19
1			-2	-2	
2	-65	0	-2	-3	0
3			-3		
4			-3		
8				33	
-13			-3		

Tabelle 39 Schlammtitration des sauren Schlamms pH von 4,5 des Versuches 3.5.4

Duchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-22	49	11
2	18	-3	-32

Die Herstellung der basischen Schlämme erfolgt analog zu der Herstellung der sauren Schlämme mit dem Unterschied, dass 10 % Natronlauge verwendet wird. Es werden circa Ein Liter Schlamm mit Vier Milliliter Natronlauge vermischt. Daraus ergibt sich aus dem ersten Schlamm ein Schlamm mit dem pH- Wert von 10,7 und aus dem zweiten Schlamm entsteht ein Schlamm mit dem pH-Wert 9,6. Beide Schlämme werden titriert und grafisch in Abbildung 27 und Abbildung 28 dargestellt.

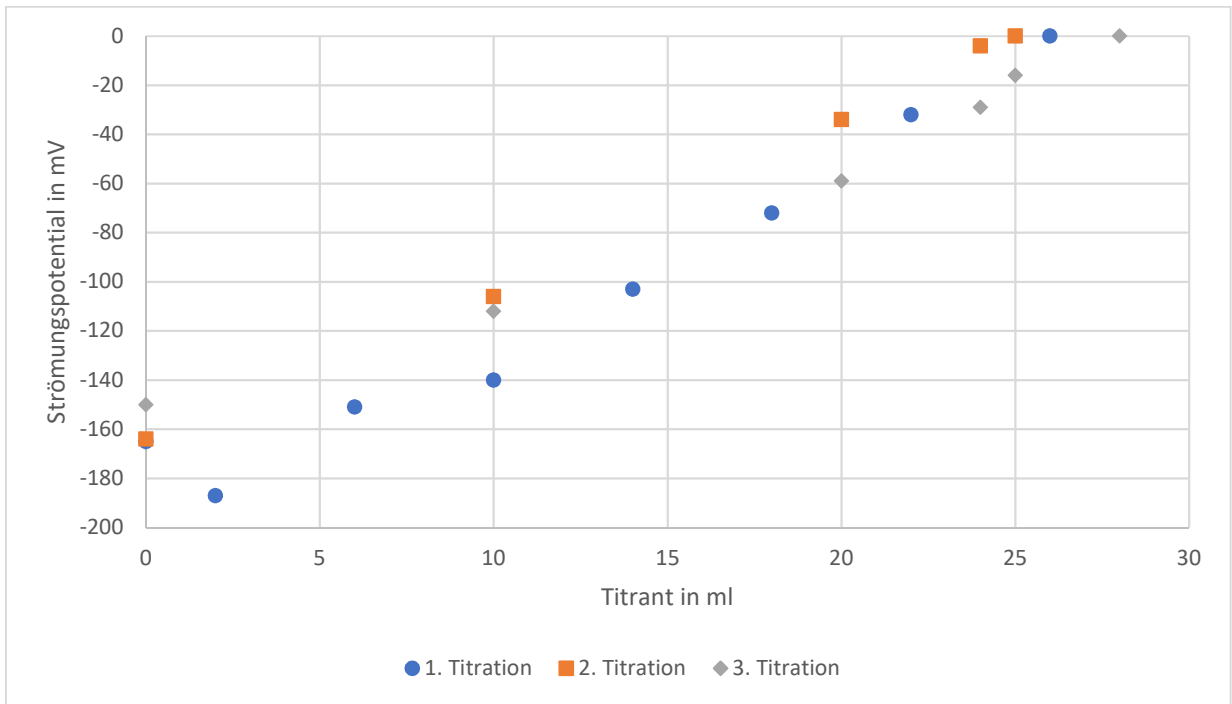


Abbildung 27 Schlammtitration aus den Messwerten der Tabelle 80 des Schlammes pH 10,7 aus dem Versuch 3.5.4

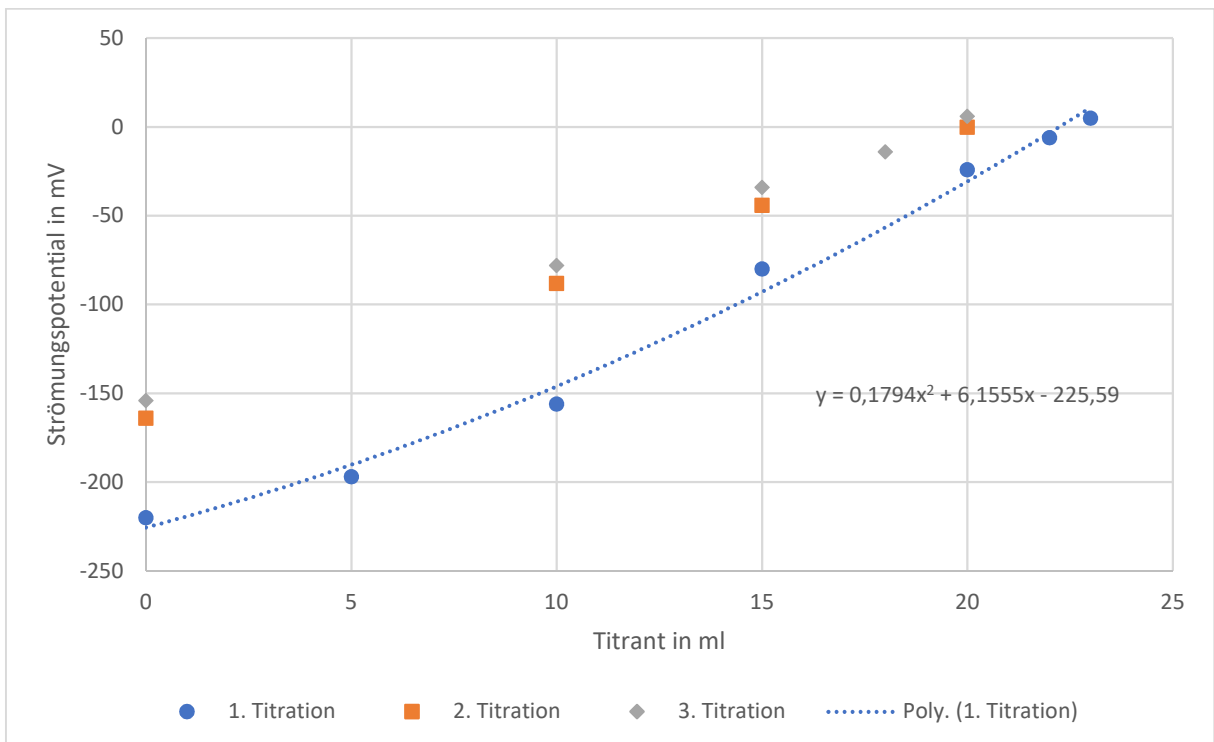


Abbildung 28 Schlammtitration aus den Messwerten der Tabelle 81 des Schlammes pH 9,6 aus dem Versuch 3.5.4

Anschließend wird anhand dieser Messdaten der Polymerbedarf der beiden Schlämme bestimmt. Die sich ergebenden Nullpunkte der Titrationskurven und die daraus resultierenden Ladungsdichten und Polymerbedarfe sind für den Schlamm pH 10,7 in der Tabelle 40 zu finden. Die Werte des Schlammes pH 9,6 sind in der Tabelle 41 dargestellt. Für den Schlamm pH 10,7 ergibt sich ein Mittelwert von 1,39 ml/l, was einer Dosierung von 1,4 ml/l entspricht. Dieser Mittelwert wurde aus der ersten und zweiten Titration gebildet, da die dritte Titration eine außerhalb des Fehlerbereiches der Messwerte der beiden anderen Titrations liegt. Der Mittelwert des Schlammes 9,6 liegt bei 1,07 ml/l was in einer Dosierung von 1,1 ml/l resultiert. Dieser Wert bildet sich aus der zweiten und dritten Titration, da die erste Titration nicht im Fehlerintervall der anderen Titrations liegt.

Tabelle 40 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlammes pH 10,7 des Versuchs 3.5.4

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	26	25	28
Δx_0 in ml	1,1250	1,2500	1,1875
c_{Schlamm} in meq/l	-0,0028	-0,0027	-0,0030
$\Delta c_{\text{Schlamm}}$ in meq/l	0,0009	0,0009	0,001
$D_{P,N}$ in ml/l	1,41	1,36	1,52
$\Delta D_{P,N}$ in ml/l	0,51	0,51	0,56

Tabelle 41 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlammes pH 9,6 des Versuchs 3.5.4

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	22,5454	20	19,4
Δx_0 in ml	1,0909	1,1136	1,1
c_{Schlamm} in meq/l	-0,0024	-0,0022	-0,0021
$\Delta c_{\text{Schlamm}}$ in meq/l	0,0008	0,0007	0,0007
$D_{P,N}$ in ml/l	1,23	1,09	1,06
$\Delta D_{P,N}$ in ml/l	0,44	0,39	0,38

Nach der Vermischung des Schlammes mit dem Polymer werden die Schlammvolumen der beiden Schlämme aufgenommen. Die Ergebnisse der Auswertung der Messwerte der Tabelle 82 sind in Tabelle 42 und Tabelle 43 aufgeführt. Es sei zu beachten das die Ergebnisse aus Tabelle 42 mit einer Probengröße von 970 ml ermittelt wurden. Das bedeutet, dass für die Berechnung des Schlammvolumen muss in der Gleichung (2) 970 ml für die Probengröße eingesetzt werden.

Tabelle 42 Schlammvolumen des mit Polymer vermengten Schlamms pH 10,7 aus dem Versuch 3.5.4

	1. Durchgang	2. Durchgang	3. Durchgang	Mittelwert
V_s in ml/ml	0,97	0,97	0,96	0,97
ΔV_s in ml/ml	0,00985	0,00985	0,00985	0,00985

Tabelle 43 Schlammvolumen des mit Polymer vermengten Schlamms pH.9,6 aus dem Versuch 3.5.4

	1. Durchgang	2. Durchgang	3. Durchgang	Mittelwert
V_s in ml/ml	0,96	0,96	0,96	0,96
ΔV_s in ml/ml	0,0098	0,0098	0,0098	0,0098

Mit den Mittelwerten der Schlammvolumina aus der Tabelle 36, der Tabelle 37, der Tabelle 42 und der Tabelle 43 und dem Trockenrückstand aus den Tabelle 32 und Tabelle 33 wird zum Schluss der ISV der überprüften Schlämme ermittelt und in der dargestellt.

Tabelle 44 Schlammindices der unterschiedlichen Schlämme des Versuches 3.5.4

Polymerbedarf D_P in ml/l	pH-Wert	Mittelwert des V_s in ml/l	ISV	Δ ISV
0,7	7,6	0,97	1,21	0,07
0,6	7,6	0,95	1,30	0,09
1,4	10,7	0,97	1,21	0,07
1,1	9,6	0,96	1,32	0,09

Die abschließende Klarwassertitration wird an den Schlämmen des zweiten Versuchstags durchgeführt. Dazu zählen das Klarwassers des Schlamms mit dem pH-Wert 7,6 und der basische Schlamm mit dem pH-Wert 9,6. Die Abbildung 29 zeigt den Titrationsverlauf der des Klarwassers des Schlamms pH 7,6 und die Abbildung 30 zeigt den Verlauf des Schlamms pH 9,6.

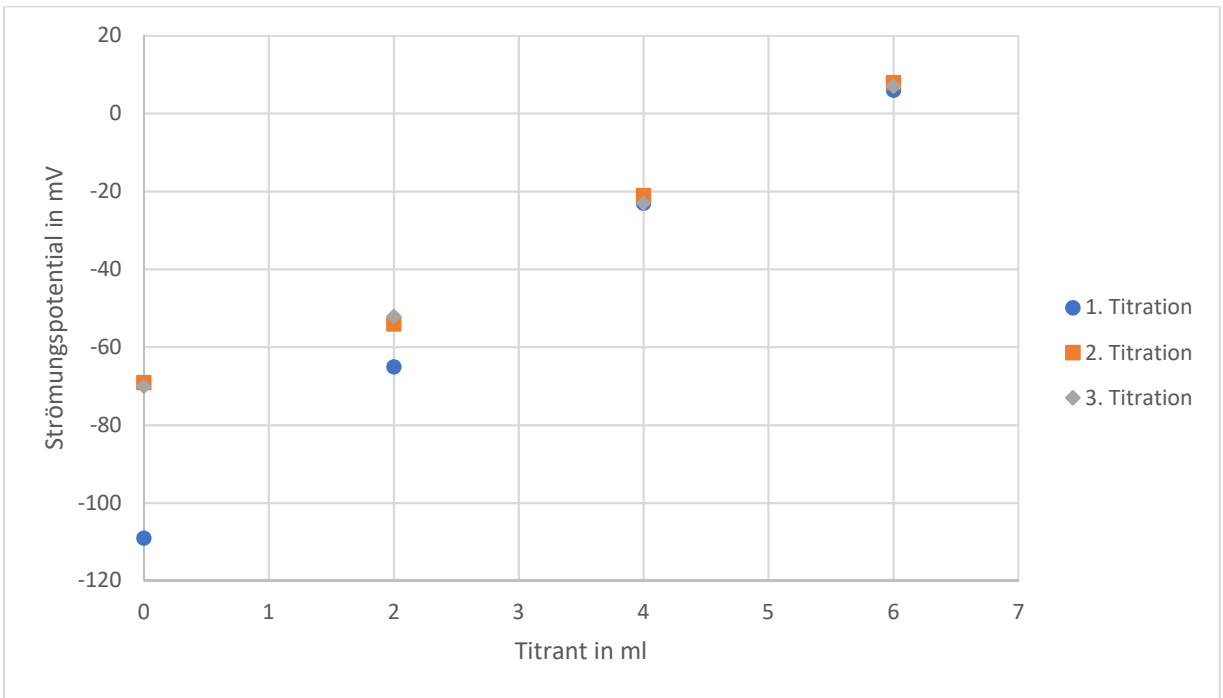


Abbildung 29 Titrationsverlauf des Klarwassers des Schlammes pH 7,6 des zweiten Versuchstags des Versuches 3.5.4

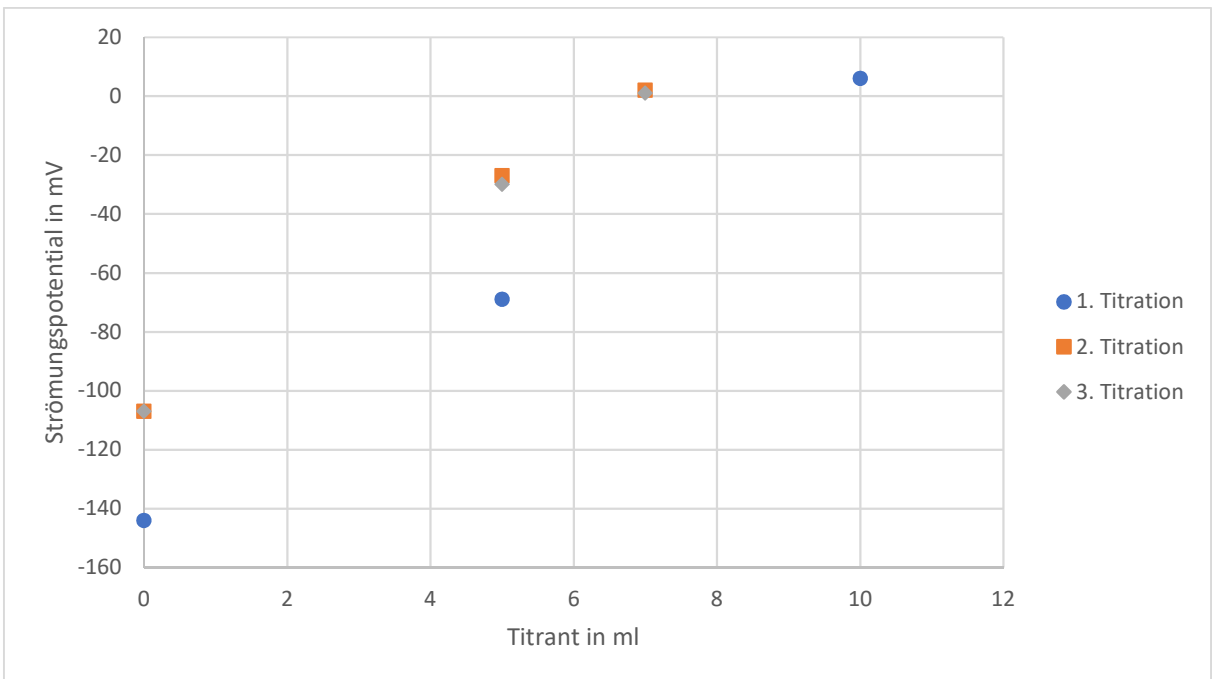


Abbildung 30 Titrationsverlauf des Klarwassers des Schlammes pH 9,6 des zweiten Versuchstags des Versuches 3.5.4

Aus den Messwerten der Abbildung 29, die der Tabelle 83 zu entnehmen sind, werden die Nullstellen, die in Tabelle 45 zu sehen sind, errechnet. Der sich daraus ergebende Polymerbedarf ist ebenfalls der Tabelle 45 zu entnehmen. Für die Berechnung des Polymerbedarfs nach der Formel (7) der Mittelwert des Polymerbedarfs der Tabelle 35 verwendet. Dieser hat den Wert 0,64 ml/l. Der Mittelwert der Titrationsen liegt somit bei 0,94 ml/l

Tabelle 45 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlammes pH 7,6 nach der Klarwassertitration des Versuchs 3.5.4

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	5,5862	5,4483	5,5333
Δx_0 in ml	1,069	1,069	1,0667
c_{Schlamm} in meq/l	-0,0006	-0,0006	-0,0006
$\Delta c_{\text{Schlamm}}$ in meq/l	0,0002	0,0002	0,0002
$D_{P,N}$ in ml/l	0,82	0,92	0,95
$\Delta D_{P,N}$ in ml/l	0,31	0,34	0,35

Die Ermittlung der Werte der Tabelle 46 erfolgt wie die Ermittlung der Werte der Tabelle 45 mit dem Unterschied, dass die Werte zur Berechnung der Tabelle 84 und der Tabelle 41 entnommen werden. Der Mittelwert des Polymerbedarfs laut Schlammtitration liegt bei 1,07 ml/l.

Tabelle 46 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlammes pH 9,6 nach der Klarwassertitration des Versuchs 3.5.4

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	9,6	5,1379	5,0645
Δx_0 in ml	1,0667	1,069	1,0645
c_{Schlamm} in meq/l	0,0010	0,0006	0,0006
$\Delta c_{\text{Schlamm}}$ in meq/l	0,0003	0,0002	0,0002
$D_{P,N}$ in ml/l	1,59	1,35	1,35
$\Delta D_{P,N}$ in ml/l	0,63	0,53	0,52

Für die Mittelwertbildung des Polymerbedarfs der Tabelle 46 wird die erste Titration ausgeschlossen da sie eine zu große Abweichung zu den anderen Titrations aufweist. Daraus folgt der Mittelwert von 1,35 ml/l.

3.5.5 Flockung mit unterschiedlich alten Polymeren

Es besteht die Möglichkeit den PolyLyzer so auszustatten, dass dieser die Alterung des Polymer durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt wird, Eine weitere Möglichkeit ist die Messung der Ladungsdichte des Polymer durch den PolyLyzer. In diesem Versuch wird an einem Schlamm der Polymerbedarf bestimmt, um anschließend diesen Schlamm mit unterschiedlich alten Polymeren zu vermischen und das Absetzverhalten zu betrachten. Die unterschiedlichen Polymeralter sind Eine Stunde, Ein Tag, Drei Tage, Vier Tage und fünf Tage. Das bedeutet, das fünf Absetzverhalten betrachtet werden. Um die Auswirkung der Alterung des Polymer zu sehen wird bei der Berechnung von einem frischen Polymer ausgegangen.

Zu Beginn wird der Trockenrückstand des verwendeten Schlammes bestimmt die Messwerte sind der Tabelle 47 zu entnehmen und führen zu dem Ergebnis von TR = 0,61 %.

Tabelle 47 Trockenrückstand des unbehandelten Schlammes des Versuchs 3.5.5

m_a in g	554,56
m_b in g	637,61
m_c in g	555,07
TR in %	0,61
Δ TR in %	0,04

Die Titrationskurve des Schlammes ist in Abbildung 31 dargestellt. Aus den Messwerten wird erneut die Menge des benötigten Titranten bis zum isoelektrischen Punkt berechnet mit dem anschließend die Ladungsdichte des Schlammes berechnet wird. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 48 dargestellt.

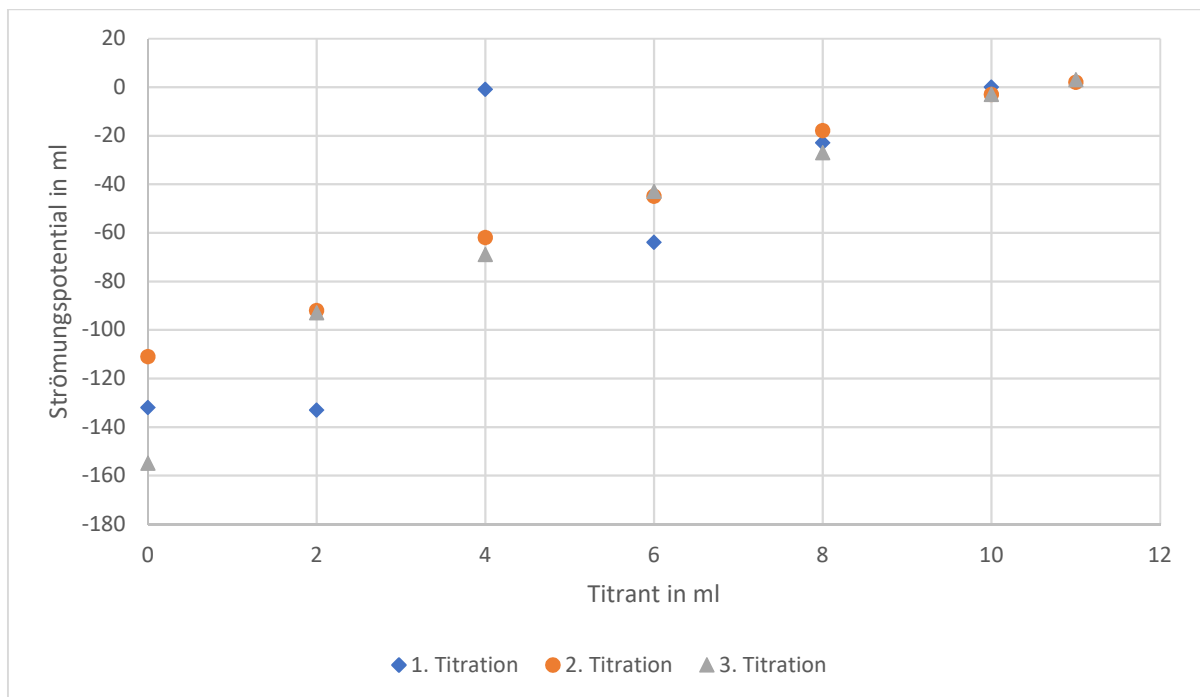


Abbildung 31 Titrationskurven aus den Messwerten aus Tabelle 85 des Schlammes für den Versuch 3.5.5

Tabelle 48 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlammes des Versuchs 3.5.5

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	10	10,6	10,5
C_{Schlamm} in meq/l	0,0010	0,0012	0,0011
$D_{P,N}$ in ml/l	0,54	0,58	0,57

Der Mittelwert des Polymerbedarfs wird aus allen drei Titration gebildet und hat somit einen Wert von 0,56 ml/l. Das hat ein Dosiermenge von 0,6 ml/l zur Folge. Mit dieser Dosierung

werden nun fünf Schlämme mit den unterschiedlich alten Polymeren angesetzt und das Schlammvolumen ermittelt. Das Schlammvolumen der fünf Schlämme ist in der Tabelle 49 aufgetragen und wird aus den Messwerten der Tabelle 86 errechnet.

Tabelle 49 Schlammvolumen der fünf Schlämme aus dem Versuch 3.5.5

	Polymeralter	1. Durchgang	2. Durchgang	3. Durchgang	Mittelwert
V_s in ml/ml	1 h	0,95	0,95	0,95	0,95
ΔV_s in ml/ml	1 h	0,0098	0,0098	0,0098	
V_s in ml/ml	1 d	0,96	0,96	0,96	0,96
ΔV_s in ml/ml	1 d	0,0098	0,0098	0,0098	
V_s in ml/ml	3 d	0,96	0,97	0,96	0,96
ΔV_s in ml/ml	3 d	0,0098	0,0099	0,0098	
V_s in ml/ml	4 d	0,96	0,97	0,96	0,96
ΔV_s in ml/ml	4 d	0,0098	0,0099	0,0098	
V_s in ml/ml	5 d	0,97	0,97	0,98	0,97
ΔV_s in ml/ml	5 d	0,0099	0,0099	0,0099	

Mit dem Trockenrückstand aus Tabelle 47 und den Schlammvolumina aus Tabelle 49 wird der ISV der unterschiedlichen Schlämme berechnet und in Tabelle 50 dargestellt.

Tabelle 50 ISV der unterschiedlichen Schlämme aus dem Versuch 3.5.5

Polymeralter	ISV	Δ ISV
1 h	1,56	0,11
1 d	1,57	0,11
3 d	1,57	0,11
4 d	1,57	0,11
5 d	1,59	0,11

3.5.6 Nachbereitung: absichtliche Polymer-Überdosierung des Schlammes

In diesem Versuch wird eine gewollte Überdosierung an Polymer mit der vorgeschriebenen Polymerdosierung verglichen. Hierfür werden wie in den vorherigen Versuchen das Absetzverhalten und der Polymerbedarf nach der Klarwassertitration der einzelnen Schlämme verglichen. Zu den drei Schlämmen gehört der unbehandelte Schlamm, der Schlamm mit der vorgeschriebenen Dosierung und der Schlamm mit der doppelten Dosierung.

Für die Berechnung des ISVs der unterschiedlichen Schlämme wird der Trockenrückstand des unbehandelten Schlammes ermittelt. Die benötigten Messwerte und der Trockenrückstand sind in der Tabelle 51 dargestellt. Der Trockenrückstand beträgt $TR = 0,93 \%$.

Tabelle 51 Trockenrückstandsbestimmung für den Versuch 3.5.6

M_a in g	554,48
m_b in g	613,51
m_c in g	555,03
TR in %	0,93
Δ TR in %	0,05

Für den unbehandelten Schlamm wird das Absetzverhalten aufgenommen. Die Messwerte sind der Tabelle 90 zu entnehmen und werden in Tabelle 53 verarbeitet dargestellt.

Die Polymerdosierung des Schlamms ist grafisch in der Abbildung 32 dargestellt. Mit den Messwerten der Abbildung 32 aus der Tabelle 87 berechnet sich die Nullstellen, mit denen dann der Polymerbedarf ermittelt wird.

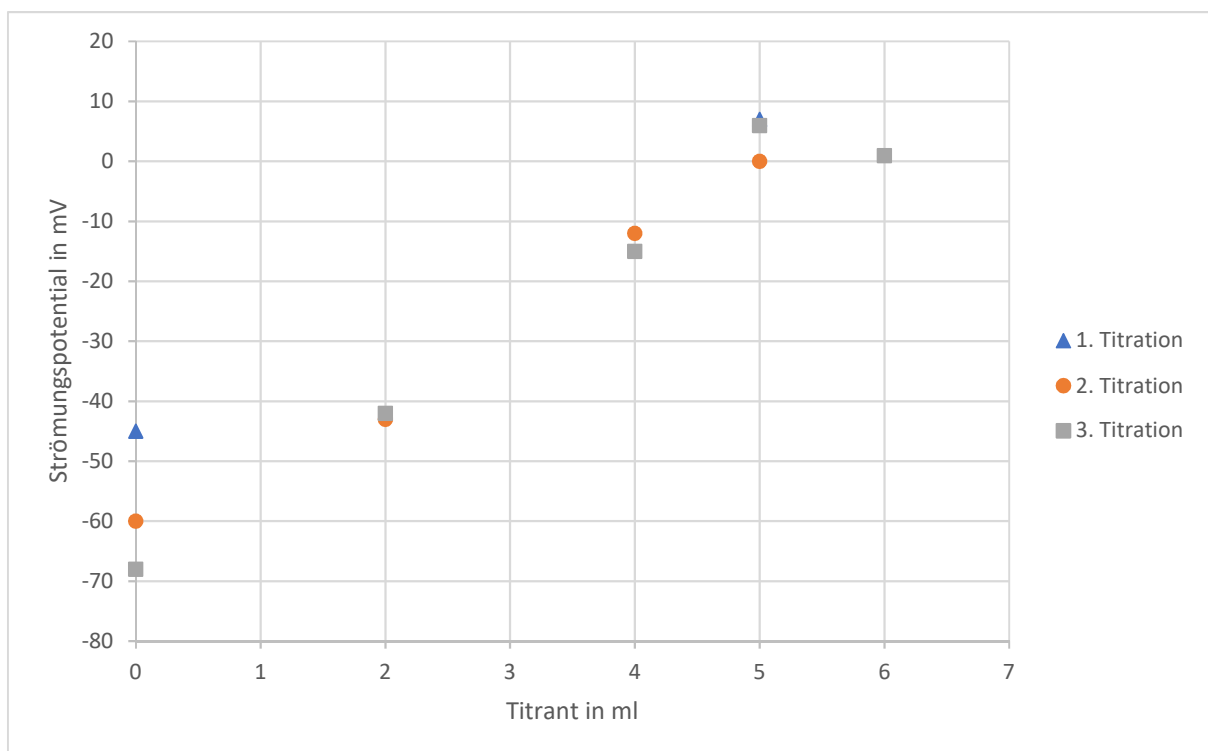


Abbildung 32 Titrationsverlauf der Schlammtitration des Versuchs 3.5.6

Die Ergebnisse der Nullstellenermittlung und der folgenden Polymerbedarfsermittlung sind aus der Tabelle 52 zu entnehmen. Der Mittelwert des Polymerbedarfs ist 0,27 ml/l, was zu einer Dosierung von 0,3 ml/l aufgerundet wird.

Tabelle 52 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlammes des Versuchs 3.5.6

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	4,3269	5	5,8571
Δx_0 in ml	1,0962	1,0833	1,0476
c_{Schlamm} in meq/l	0,0005	0,0006	0,0006
$\Delta c_{\text{Schlamm}}$ in meq/l	0,0002	0,0002	0,0002
$D_{P,N}$ in ml/l	0,24	0,28	0,28
$\Delta D_{P,N}$ in ml/l	0,09	0,1	0,1

Im nächsten Schritt werden zwei Schlämme mit Polymer vermischt. Ein Schlamm wird mit 0,3 ml/l Polymer vermischt und ein zweiter Schlamm mit der doppelten Menge, was 0,6 ml/l entspricht. Nach der Vermischung wird für beide Schlämme das Absetzverhalten aufgenommen. Mit den entsprechenden Messwerten aus der Tabelle 90 werden dann die Schlammvolumina berechnet und in Tabelle 53 dargestellt.

Tabelle 53 Schlammvolumina der Schlämme des Versuchs 3.5.6

	Polymermenge in ml/l	1. Durchgang	2. Durchgang	3. Durchgang	Mittelwert
V_s in ml/l	0	0,97	0,97	0,97	0,97
	0	0,0099	0,0099	0,0099	
V_s in ml/ml	0,3	0,95	0,95	0,95	0,95
ΔV_s in ml/ml	0,3	0,0098	0,0098	0,0098	
V_s in ml/ml	0,6	0,88	0,88	0,88	0,88
ΔV_s in ml/ml	0,6	0,0094	0,0094	0,0094	0,0094

Nach den Absetzversuchen werden von beiden behandelten Schlämmen Klarwasserproben genommen und titriert. Die Messwerte für die Abbildung 33 und die Abbildung 34 sind aus der Tabelle 88 und der Tabelle 89 zu entnehmen. Für den Vergleich der beiden Titration wird die Erhöhung des Polymerbedarfs, mit der Formel (6) berechnet, da für die erzwungene Überdosierung kein errechneter Wert für den Polymerbedarf vorliegt. Die Werte sind der Tabelle 54 und Tabelle 55 zu entnehmen.

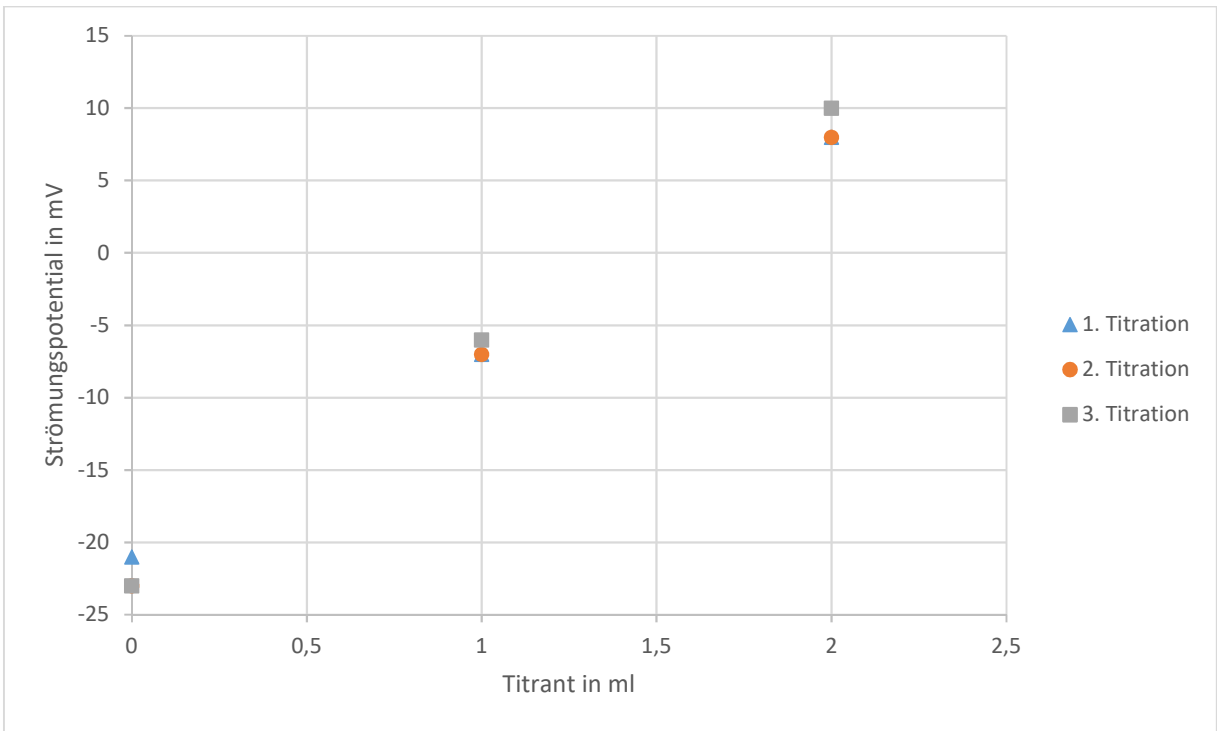


Abbildung 33 Titrationskurve des Klarwassers mit einer Polymerdosierung von 0,6 ml des Versuchs 3.5.6

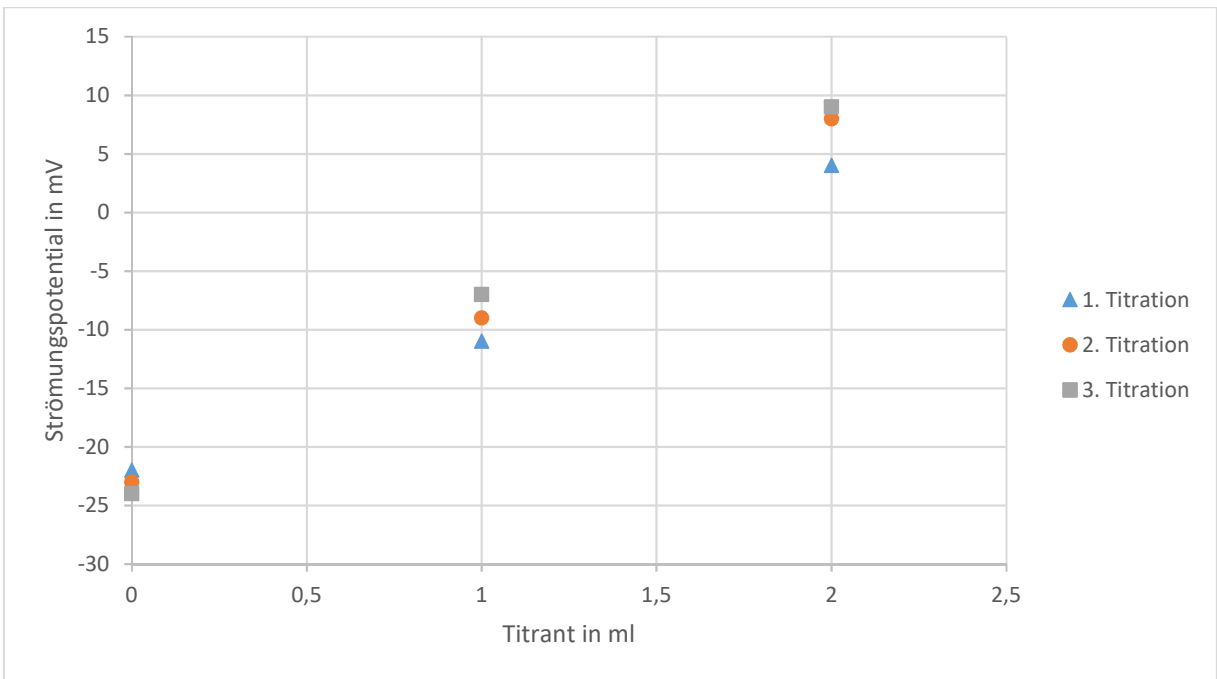


Abbildung 34 Titrationskurve des Klarwassers mit einer Polymerdosierung von 0,3 ml des Versuchs 3.5.6

Tabelle 54 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlammes 0,6 ml/l Polymerdosierung des Versuchs 3.5.6

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	1,4667	1,4667	1,3750
Δx_0 in ml	1,0667	1,0667	1,0625
c_{Schlamm} in meq/l	-0,0002	-0,0002	-0,0002
$\Delta c_{\text{Schlamm}}$ in meq/l	0,0001	0,0001	0,0001
$D_{P, \text{Erhöhung}}$ in ml/l	0,08	0,08	0,07
$\Delta D_{P, N}$ in ml/l	0,03	0,03	0,03

Tabelle 55 Nullstellen, Ladungsdichte und Polymerbedarf des Schlammes 0,3 ml/l Polymerdosierung des Versuchs 3.5.6

Durchgang	1. Titration	2. Titration	3. Titration
Nullpunkt der Titration in ml	1,7333	1,5294	1,4375
Δx_0 in ml	1,0667	1,0588	1,0625
c_{Schlamm} in meq/l	-0,0002	-0,0002	-0,0002
$\Delta c_{\text{Schlamm}}$ in meq/l	0,0001	0,0001	0,0001
$D_{P, \text{Erhöhung}}$ in ml/l	0,09	0,08	0,08
$\Delta D_{P, \text{Erhöhung}}$ in ml/l	0,04	0,03	0,03

Bei einer technischen Durchführung der Erhöhung des Polymerbedarfs, würde in beiden Fällen auf 0,1 ml/l gerundet werden. Daraus würden die Dosiermengen von 0,4 ml/l und 0,7 ml/l resultieren.

Zum Schluss werden aus den zuvor ermittelten Schlammvolumina Mittelwerten aus der Tabelle 53 und dem Trockenrückstand aus der Tabelle 51 die ISVs der drei Schlämme berechnet und in die Tabelle 56 eingetragen.

Tabelle 56 ISVs der Schlämme des Versuchs 3.5.6

Polymerdosierung in ml/l	ISV	Δ ISV
0	1,04	0,7
0,3	1,02	0,7
0,6	0,94	0,6

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuche ausgewertet und diskutiert.

4.1 Ergebnisse des Vergleichs der Beschickungsmöglichkeiten der Messzelle

Im ersten durchgeführten Versuch, der in Kapitel 3.5.2 beschrieben wird, wurde der Polymerbedarf des Schlammes am Schlamm und am Klarwasser des ersten und zweiten Absetzversuch ermittelt. Die Ergebnisse dieser Titrations sind in der Tabelle 57 aufgeführt.

Tabelle 57 Ergebnisse des Versuchs 3.5.2 Polymerbedarf

	Schlammtitration	1. Klarwassertitration	2. Klarwassertitration
D_P in ml/l	0,66	0,94	1,19
ΔD_P in ml/l	0,24	0,35	0,45

Die Ergebnisse zeigen den Anstieg des durch die Analyse ermittelten Polymerbedarfs, wobei der Wert, der am Schlamm ermittelt wurde, am ungenaueren erscheint, da der Polymerbedarf, der an den Klarwasserproben bestimmt wird, im Vergleich zu der vorangegangenen Polymerbedarfen ansteigt. Unter Einbezug der im Versuch 3.5.2 Schlammvolumenindices der unterschiedlichen Polymerdosierungen, die in der Tabelle 58 zu sehen sind, ist jedoch keine Verbesserung dieser zu sehen, wenn der mögliche Fehler der Fehlerfortpflanzung berücksichtigt wird.

Tabelle 58 Schlammvolumenindex der Schlämme aus den Versuchen aus Kapitel 3.5.2

Polymerbedarf D_P in ml/l	Mittelwert des V_S in ml/l	ISV	Δ ISV
0,7	0,95	1,09	0,09
1,0	0,94	1,08	0,09

Die erhöhte Dosierung konnte in diesem Versuch somit zu keiner messbaren Verbesserung des Absetzverhalten führen. Hinzu kommt, dass bei der Titration des Klarwassers des Schlammes mit der erhöhten Polymerdosierung, eine weitere Erhöhung des Polymerbedarfs auf $D_P = 1,20 \pm 0,44$ ml/l ermittelt wird. Es scheint als könnte mit den ermittelten Polymerbedarfen der ersten Schlammtitration und der darauffolgenden Klarwassertitration der isoelektrische Punkt nicht erreicht werden. Das gleiche Ergebnis wird in den später durchgeführten Versuchen ebenfalls festgestellt. Selbst der Nachversuch, indem versucht wird eine Überdosierung zu erzwingen, wird keine Überdosierung festgestellt. Die Titration der beiden entstehenden Klarwasser führen im Mittel zu den Nullstellen aus der Tabelle 59.

Tabelle 59 Nullstellen der Klarwassertitrationen des Nachversuchs 3.5.6

	Klarwasser des Schlammes D_p = 0,3 ml/l	Klarwasser des Schlammes D_p = 0,6 ml/l
x_0 im ml	1,4361	1,4361
Δx_0 im ml	1,0627	1,0653

Anhand der Nullstellen aus Tabelle 59 wird deutlich, dass mit den in der Arbeit der verwendeten Versuche, dass der isoelektrische Punkt oder eine Überdosierung nicht erreicht werden kann. Besonders auffällig ist das große Fehlerintervall, das sich aus der Fehlerfortpflanzung ergibt. Jedoch ist bei dem Vergleich der Absatzverhalten des Nachversuchs im Vergleich zum ersten Versuch, dessen Absatzverhalten an den Ergebnissen der Tabelle 58 bewertet werden, eine Verbesserung messbar. Bei der Betrachtung der Ergebnisse der Tabelle 60 ist die Verbesserung erkennbar.

Tabelle 60 ISVs der Schlämme des Versuchs 3.5.6

Polymerdosierung in ml/l	ISV	Δ ISV
0	1,04	0,7
0,3	1,02	0,7
0,6	0,94	0,6

Anhand dieser Ergebnisse wird die Behauptung aufgestellt, dass ein Fehler in der Versuchsdurchführung oder ein Problem in der Analysetechnik vorliegt, da keiner der durchgeführten Messung in die Nähe des isoelektrischen Punkts nach der Polymerdosierung gelangt. Eine mögliche Fehlerquelle hierfür ist die Ladungsdichte des Polymers. Diese wurde für die Durchführung der Versuche nicht explizit ermittelt, da es technisch nicht möglich war. Daher besteht die Möglichkeit, dass der verwendete Wert von $c_{\text{Polymer}} = 2 \text{ meq/l}$ nicht vertrauenswürdig ist und die Ursache für das nicht Erreichen des isoelektrischen Punkts ist. Bei der erneuten Durchführung der Versuche wird daher eine Ermittlung der Ladungsdichte empfohlen. Für eine Antwort auf die Frage welche Beschickungsart der Messzelle bevorzugt werden sollte, kann mit der vorliegenden Datenlage und der Unsicherheit der Ergebnisse keine Aussage getroffen werden.

4.2 Ergebnisse der Auswirkung der Zudosierung von Eisen-III-Chlorid

Bei der Überprüfung des Einflusses die eine Zudosierung von Eisen-III-Chlorid als Flockungsmittel hat, kommt man zu dem folgenden Ergebnis. Der erforderliche Polymerbedarf sinkt für den Schlamm mit Eisen-III-Chlorid im Vergleich zum unbehandelten Schlamm, wie es an den Ergebnissen der Tabelle 61 zusehen ist

Tabelle 61 Mittelwerte der Polymerbedarfe, ermittelt am Schlamm, der unterschiedlichen Schlämme des Versuchs 3.5.3

	1. Schlamm ohne Eisen-III	2. Schlamm ohne Eisen-III	1.Schlamm mit Eisen-III	2.Schlamm mit Eisen-III
D_p in ml/l	0,57	0,64	0,16	0,28
ΔD_p in ml/l	0,24	0,24	0,06	0,1

Die Zugabe des Eisen-III-Chlorids ist bei der Messung des Polymerbedarfs deutlich messbar, da sich der Polymerbedarf des gleichen Schlammes durch die Zugabe von Eisen-III-Chlorid mehr als halbiert. Die Betrachtung der Ergebnisse aus der Tabelle 62 mit den ISV Werten der vier unterschiedlichen Schlämme, die in dem Versuch 3.5.3 bemessen wurden, führen zu dem Ergebnis, dass durch die Zugabe des Eisen-III-Chlorid der Polymerbedarf gesenkt werden kann.

Im Falle des ersten Schlammes, der zur Ermittlung des Schlammvolumen verdünnt wurde, ist eine Verschlechterung des Schlammvolumenindex zu sehen, während für den zweiten Schlamm auch eine Verschlechterung zu sehen ist. Dieser Unterschied liegt jedoch im Fehlerintervall des möglichen Fehlers, der durch Messfehler entsteht und kann somit auch als gleich angesehen werden.

Tabelle 62 Mittelwerte der Schlammvolumenindices der unterschiedlichen bemessenen Schlämme des Versuchs 3.5.3

	1.Schlamm ohne Eisen-III	2.Schlamm ohne Eisen-III	1.Schlamm mit Eisen-III	2.Schlamm mit Eisen-III
ISV	1,45	1,19	2,3	1,21
Δ ISV	0,03	0,07	0,04	0,07

Der gewünschte Effekt der Zudosierung des Eisen-III-Chlorid ist die Senkung des Polymerbedarfs bei einem gleichbleibenden Absatzverhalten. In diesem Versuch wurden zwei unterschiedliche Ergebnisse erzielt und es kann mit den vorhandenen Messdaten nicht gezielt gesagt werden, welches das richtige Ergebnis ist. Entweder wurde bei der Verdünnung des ersten Schlammes ein Fehler gemacht, der das Ergebnis entsprechend verfälscht oder die Abweichung des zweiten Schlammes ist keine aus Messfehlern resultierende Abweichung, sondern eine tatsächliche Verschlechterung des Absatzverhalten. Um ein Ergebnis aus diesen Ergebnissen zu ziehen, müssen weitere Versuche durchgeführt werden. Es ist möglicherweise ratsam ein weiteres oder anderes Verfahren zur Bestimmung des Absatzverhaltens heranzuziehen. Ein weiterer Faktor, der in dieser Versuchsreihe nicht berücksichtigt wurde, ist die mögliche Ansäuerung des Schlammes durch die Zugabe von Eisen-III-Chlorid und der Einfluss des pH-Werts. In der Versuchsreihe 3.5.4 zur Überprüfung des Einflusses des pH-Werts auf die ermittelte Polymermenge, wird nämlich eine deutliche Verschlechterung der Messgenauigkeit in sauren Medien festgestellt. Bei der Wiederholung der Versuche mit Eisen-III-Chlorid sollte daher der pH-Wert überwacht werden.

4.3 Ergebnisse der Polymerbedarfsermittlung an Schlämmen mit unterschiedlichen pH-Werten

Die soeben angesprochene Versuchsreihe des Kapitels 3.5.4 zur Überprüfung des Einflusses des pH-Werts auf die Polymermengenermittlung führt unter anderem zu den in Tabelle 63 dargestellten Ergebnissen. Desweiteren wird festgestellt, dass der Polymerbedarf der sauren Schlämme mit einem pH von 3,5 und 4,5 nicht ermittelbar sind. Siehe hierfür die Tabelle 38 Tabelle 39 aus der Versuchsdurchführung des Kapitels 3.5.4. Für den basischen Schlamm lassen sich Polymerbedarfe ermitteln.

Tabelle 63 Mittelwerte der Polymerbedarfe, ermittelt am Schlamm, der unterschiedlichen Schlämme des Versuchs 3.5.4

	1. Schlamm pH 7,6	2. Schlamm pH 10,7	1.Schlamm pH 7,6	2.Schlamm pH9,6
D _P in ml/l	0,66	1,43	0,60	1,13
ΔD _P in ml/l	0,26	0,53	0,22	0,41

Es ist sehr deutlich sichtbar, dass der Polymerbedarf mit dem Anstieg des pH-Werts ansteigt. In diesem Versuch haben sich die Polymerbedarfe der Schlämme ungefähr verdoppelt, jedoch ist anhand der Schlammvolumenindices der Schlämme keine Verbesserung des Absetzverhalten zu erkennen, obwohl die Menge an zugegebenem Polymer stark angestiegen ist. Im Vergleich dazu war in dem Nachversuch mit einer doppelten Menge Polymer ein deutlich besseres Absetzverhalten feststellbar. Siehe hierfür die Tabelle 60.

Tabelle 64 Mittelwerte der Schlammvolumenindices der unterschiedlichen Schlämme des Versuchs 3.5.4

	1. Schlamm pH 7,6	2. Schlamm pH 10,7	1.Schlamm pH 7,6	2.Schlamm pH9,6
ISV	1,21	1,21	1,30	1,32
ΔISV	0,07	0,07	0,09	0,09

Eine Überdosierung der Schlämme, die das Absetzverhalten womöglich verschlechtern, kann ausgeschlossen werden, denn bei der Titration der Klarwasser des zweiten Schlamms wird ersichtlich, dass der Schlamm noch unterdosiert ist.

Tabelle 65 Mittelwerte der Polymerbedarfe, ermittelt am Klarwasser, der unterschiedlichen Schlämme des Versuchs 3.5.4

	2. Schlamm pH 7,6	2. Schlamm pH 10,7
D _P in ml/l	0,9	1,35
ΔD _P in ml/l	0,37	0,53

Eine Vermutung, warum der Polymerbedarf mit dem pH-Wert ansteigt, ist die erhöhte Konzentration von Hydroxidionen in dem basischen Schlamm. Diese sind negativ geladen und scheinen bei der Messung des Strömungspotential mit gemessen zu werden. Da sich das Absetzverhalten bei einer höheren Polymerdosierung nicht verbessert, liegt die Vermutung nahe, dass die Hydroxidionen mit dem zugefügten Polymer möglicherweise interagieren und ein Teil des Polymers kompensieren, als seien sie Schlammteilchen. Wie bereits erwähnt konnte für die sauren Schlämme kein Polymerbedarf ermittelt werden, da die Titrationskurven zu stark voneinander abweichen. Auf diese Grundlage wird die Behauptung aufgestellt, dass das Messprinzip im stark sauren Medium, wie es hier vorliegt nicht anwendbar ist.

4.4 Ergebnisse der Absetzversuche mit unterschiedlich alten Polymeren

Die Überprüfung der Alterung des im Versuch verwendeten Polymer wurde in dem Versuch 3.5.5 durchgeführt und es sind die folgenden Ergebnisse der Tabelle 66 entstanden.

Tabelle 66 ISV der unterschiedlichen Schlämme aus dem Versuch 3.5.5

Polymeralter	ISV	Δ ISV
1 h	1,56	0,11
1 d	1,57	0,11
3 d	1,57	0,11
4 d	1,57	0,11
5 d	1,59	0,11

Die Ergebnisse der Schlammvolumenindices zeigen keine Verschlechterung des Absetzverhalten innerhalb des Intervalls der Fehlerfortpflanzung trotz unterschiedlicher Polymeralter. Wenn also davon ausgegangen wird, dass die Variation der unterschiedlichen Schlammvolumenindex aufgrund von Messfehlern entstanden sind, ist mit der Methodik dieser Arbeit keine Polymeralterung feststellbar. Dies entspricht den in dieser Arbeit zitierten Arbeiten, da das Polymer bei Raumtemperatur an einem dunklen Ort bei neutralen Bedingungen gelagert wurde. Siehe hierfür die Studien aus dem Kapitel 2.2.4. So handelt es sich bei dem verwendeten Polymer um kein reines Polyacrylamid und die Studie 2.2.4.2 behauptet, dass die Modifikation des Polymers die Stabilität verbessert. Gleichfalls wurde in der Studie 2.2.4.4 keine Alterung festgestellt. Ebenso wird in der Studie 2.2.4.1 aufgezeigt, dass die Reaktion unter neutralen Bedingungen und ohne divalente Ionen nur schwer abläuft. Es sei zu beachten, dass sich diese Studie auf die Reaktion von Polyacrylamid bezieht und nicht eins zu eins auf andere Polymere übertragbar ist. Wird jedoch der mögliche Fehler nicht mitberücksichtigt, ist ein Trend zu einer Verschlechterung des Absetzverhalten zu erkennen. Es empfiehlt sich die Versuchsreihe mit einer anderen Prüfmethode für das Absetzverhalten zu wiederholen, um zu überprüfen, ob der sichtbare Trend der Ergebnisse der Tabelle 66 nicht aus den möglichen Messfehlern resultieren.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Einflüsse unterschiedliche Parameter und Betriebsweisen der Analysetechnik des PolyLyzers überprüft und ausgewertet. Dazu zählt der Vergleich der möglichen Beschickungsarten der Messzelle, der Einfluss eines vorher zudosierten Flockungsmittel auf die Bestimmung des Polymerbedarfs, was in den durchgeführten Versuchen Eisen-III-Chlorid ist, der Einfluss des pH-Werts auf die Bestimmung des Polymerbedarfs und die Betrachtung des Einflusses der Alterung des verwendeten Polymers. Die Versuche führten zu den folgenden Ergebnissen.

Mit dem durchgeführten Versuch zur Überprüfung der Beschickungsmöglichkeiten konnten keine aussagekräftigen Ergebnisse erzeugt werden, da zwischen den unterschiedlichen Polymerdosierungen kein Unterschied im Absetzverhalten festzustellen war. Auch in weiteren Versuchen in den sowohl der Schlamm als auch das Klarwasser titriert wurden konnten keine verwertbaren Ergebnisse erzeugt werden. Es wurde in keinem Versuch der isoelektrische Punkt durch die Zugabe von Polymer erreicht. Daraus wird der Schluss gezogen, dass bei der Einschätzung der Ladungsdichte des verwendeten Polymers ein Fehler gemacht wurde oder das verwendete Analysegerät fehlerbehaftete Ergebnisse ausgegeben hat.

Der Versuch zur Ermittlung des Einflusses des Flockungsmittel Eisen-III-Chlorid führt zu einer Reduzierung des Polymerbedarfs des Schlammes. Jedoch ist bei der Überprüfung der Absetzverhalten keine Verbesserung festzustellen. Die Messwerte deuten zu Teil eine Verschlechterung des Absetzverhalten an. Mit der begrenzten Anzahl an Versuchsdurchgängen und der Fehlerfortpflanzung handelt es sich hierbei nur um eine Vermutung. Es besteht die Möglichkeit das durch die Zugabe des Eisen-III-Chlorids, der Polymerbedarf sinkt und sich das Absetzverhalten nicht verschlechtert.

Bei der Überprüfung des Einflusses des pH-Werts kommt man zu dem Ergebnis, dass die angewendete Messmethode des PolyLyzers mit sauren Medien nicht zu funktionieren scheint, während der Polymerbedarf mit dem Anstieg des pH-Werts ansteigt. Zusätzlich wird keine Verbesserung des Absetzverhaltens der basischen Schlämme festgestellt, obwohl diese Schlämme mit dem entsprechenden erhöhten Polymerbedarf vermischt wurden. Der Vergleich der Klarwasser des basischen und des neutralen Schlammes lassen vermuten, dass sich die basischen Eigenschaften auf das Polymer auswirken. Zusammengefasst lässt sich somit sagen, dass ein saurer Schlamm vermieden werden sollte, da es sonst nicht möglich ist ein Polymerbedarf zu bestimmen. Ebenfalls sollte ein basischer Schlamm vermieden werden, da der Polymerbedarf stark ansteigt, ohne dass es zu einer Verbesserung des Absetzverhalten führt.

In Bezug auf die Alterung der Flockungshilfsmittel konnte in der Versuchsreihe keine deutliche Verschlechterung des Absetzverhalten festgestellt werden. Daraufhin wird die Behauptung aufgestellt, dass es sich bei den auftretenden Alterungseffekte nur um die Kettenspaltung handelt, die im Vergleich zu der Veränderung der aktiven Nebengruppen des Polymers einen nicht so großen Effekt auf die Verschlechterung des Flockungsverhalten haben. Da keine weiteren Untersuchungen in Bezug auf die Alterung angestellt werden und die Methode zur Überprüfung des Absetzverhalten ungenau erscheint, kann keine konkrete Aussage getroffen

werden. Es wird empfohlen weitere Untersuchungen hinsichtlich der Alterung und ihrer Auswirkung bei der Verwendung mit dem PolyLyzers zu untersuchen.

Aufgrund der Ergebnisse ist es sinnvoll weitere Untersuchungen anzustellen. In den weiteren Untersuchungen sollte eine andere oder zusätzliche Methode zur Bewertung des Absetzverhalten gewählt werden. In einer Weiterführung der durchgeführten Versuche könnte es sich als sinnvoll erweisen den Zusammenhang der pH-Werte und der Veränderung des Polymerbedarfs genauer zu untersuchen. Die Idee hierbei wäre die Überprüfung der Polymerbedarfsveränderung in Abhängigkeit des pH-Werts, sodass womöglich ein mathematischer Zusammenhang sichtbar wird, auf dessen Grundlage weitere Untersuchungen hinsichtlich einer Optimierung des Betriebs des PolyLyzers durchgeführt werden können. In Bezug auf das Flockungsmittel können weitere Untersuchungen mit anderen Flockungsmitteln als Eisen-III-Chlorid durchgeführt werden, um diese dann zu vergleichen und zu überprüfen ob das in dieser Arbeit festgestellte Verhalten für alle oder eine Vielzahl von Flockungsmitteln gilt, um somit den Betrieb des PolyLyzers weitgehend zu optimieren. Die Ergebnisse des Einflusses der Flockungsmittel sollte des Weiteren wiederholt werden, da die erhaltenen Messwerte der Versuche nicht ausreichen um eine Aussage hinsichtlich der Auswirkung zu treffen. Des Weiteren könnte es sich als sinnvoll erweisen Versuche durchzuführen, indem versucht wird die Menge an zugegebenen Flockungsmittel zu bestimmen, für das die Effekte, die die Messung beeinflussen und die Einsparung an Polymer durch die Zugabe von Flockungsmittel technisch und wirtschaftlich am besten sind. Zum Schluss sollten weitere Versuche hinsichtlich des Einflusses der Polymeralterung gemacht werden, da die hier aufgeführten Ergebnisse keine eindeutigen Ergebnisse liefern, auf denen eine Aussage aufgebaut werden könnte.

6 Literaturverzeichnis

- [1] M. Bank, Basiswissen Umwelttechnik, 4. Hrsg., Würzburg: Vogel Buchverlag, 2000.
- [2] Europäisches Institut für Normung e.V., *DIN EN 12 880 "Bestimmung des Trockenrückstands und des Wassergehalts"*, Europäisches Institut für Normung, 2001.
- [3] Europäisches Institut für Normung e.V., *DIN EN 14702-1*, Berlin: DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2006.
- [4] J. Londong und K.-H. Rosenwinkel, *Industrieabwasserbehandlung*, Hennef: DWA, 2013.
- [5] G. J. Lauth und J. Kowalczyk, *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*, Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2016.
- [6] J. Bratby, *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, 3. Hrsg., London: IWA Publishing, 2016.
- [7] Georg Thieme Verlag KG, „Römpp Online,“ 2014. [Online]. Available: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-06-01192>. [Zugriff am 9 12 2019].
- [8] S. Wilhelm, *Wasseraufbereitung*, 7. Hrsg., Berlin Heidelberg: Springer, 2007.
- [9] Georg Thieme Verlag KG, „Römpp Online,“ 2007. [Online]. Available: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-16-03010>. [Zugriff am 21 01 2020].
- [10] C. J. McDonald und R. H. Beaver, „The Mannich Reaction of Poly(acrylamide),“ *Macromolecules*, pp. 203-208, 1 März 1979.
- [11] DIN-Normausschuss Kunststoffe (FNK), *Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien - Polymere Werkstoffe*, D. I. f. N. e.V., Hrsg., 2012, p. 8.
- [12] M. D. Lechner, E. H. Nordmeier und K. Gehrke, *Makromolekularchemie*, 5. Hrsg., Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2014.
- [13] M. Qisheng, P. J. Shuler, C. W. Aften und T. Yongchun, „Theoretical studies of hydrolysis and stability of polyacrylamid polymers,“ *Polymer Degradation and Stability*, pp. 69-77, November 2015.
- [14] P. Yuxin, Z. Liqiang, D. Gunagyan, L. Nianyin, X. Kun und Y. Hanjie, „Investigation of the degradation and stability of acryamid-based polymers in acid solutions: Functional monomer modified polyacrylamid,“ *Petroleum*, pp. 399-407, 23 August 2016.
- [15] M. J. Caulfield, H. Xiaojuan, G. G. Qiao und D. H. Solomon, „Degradation of Polyacrylamides. Part I. Linear polyacryamide,“ *Polymer*, pp. 1331-1337, 3 2003.

- [16] W. Mächtle, „Zur Alterung von wässrigen Polyacrylamid-Lösungen,“ *Makromolekular Chemie*, pp. 2515-2525, 1982.
- [17] M. Kocher, „Verfahren zur Flockung von in einer Suspension enthaltenen Feststoffpartikeln, sowie System zur Ausführung des Verfahrens“. Deutschlands Patent 102019110830.6, 26 April 2019.
- [18] Georg Thieme Verlag KG, „Römpp Online,“ November 2010. [Online]. Available: <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-16-03675#>. [Zugriff am 19 Februar 2020].
- [19] Sigma Aldrich, „Sigmaaldrich.com,“ 21 Januar 2020. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/409022?lang=de®ion=DE>. [Zugriff am 26 Februar 2020].
- [20] Nova Umwelttechnik GmbH, *Sicherheitsdatenblatt nova-floc CEV 646*, 2018.
- [21] R. Vali, Interviewee, *Befragung zu dem im Betrieb verwendeten Polymer*. [Interview]. 25 Januar 2020.
- [22] BTG Mütek GmbH, Operation Manual PCD 03/PCD 03 pH, Deutschland: BTG Mütek GmbH, 2003.
- [23] Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN EN 15935*, Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V., 2012.
- [24] National Center for Biotechnology Information, „PubChem Database,“ 15 Februar 2020. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/168548>. [Zugriff am 19 Februar 2020].

7 Anhang

Anhang 1: Herleitung der Fehlerfortpflanzungsformel

Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\Delta y = \left| \frac{\partial y}{\partial x_1} \right| \times \Delta x_1 + \left| \frac{\partial y}{\partial x_2} \right| \times \Delta x_2 + \left| \frac{\partial y}{\partial x_3} \right| \times \Delta x_3 + \dots$$

Schlammvolumen V_S :

$$V_S = \frac{V_\omega}{V_\alpha}$$

Ableiten der Formel nach den zwei Variablen

$$\frac{dV_S}{dV_\omega} = \frac{1}{V_\alpha}$$

$$\frac{dV_S}{dV_\alpha} = -\frac{V_\omega}{V_\alpha^2}$$

Einsetzen in das Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$\Delta V_S = \left| \frac{1}{V_\alpha} \right| \times \Delta V_\omega + \left| -\frac{V_\omega}{V_\alpha^2} \right| \times \Delta V_\alpha$$

Schlammvolumenindex ISV :

$$ISV = \frac{V_S}{TR}$$

Ableiten der Formel nach den zwei Variablen

$$\frac{dISV}{dV_S} = \frac{1}{TR}$$

$$\frac{dISV}{dTR} = -\frac{V_S}{TR^2}$$

Einsetzen in das Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$\Delta ISV = \left| \frac{1}{TR} \right| \times \Delta V_S + \left| -\frac{V_S}{TR^2} \right| \times \Delta TR$$

Polymerbedarf D_P Schlammbestimmung:

$$D_P = \frac{c_{Suspension}}{c_{Polymer}}$$

Ableiten der Formel nach den zwei Variablen

$$\frac{dD_P}{dc_{Suspension}} = \frac{1}{c_{Polymer}}$$

$$\frac{dD_P}{dc_{Polymer}} = -\frac{c_{Suspension}}{c_{Polymer}^2}$$

Einsetzen in das Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$\Delta D_P = \left| \frac{1}{c_{Polymer}} \right| \times \Delta c_{Suspension} + \left| -\frac{c_{Suspension}}{c_{Polymer}^2} \right| \times \Delta c_{Polymer}$$

Polymerbedarf $D_{P,N}$ Klarwasserbestimmung:

$$D_{P,N} = \frac{c_{Suspension}}{c_{Polymer}} + D_{P,A}$$

Ableiten der Formel nach den zwei Variab-

len

$$\frac{dD_{P,N}}{dc_{Suspension}} = \frac{1}{c_{Polymer}}$$

$$\frac{dD_{P,N}}{dD_{P,A}} = 1$$

$$\frac{dD_{P,N}}{dc_{Polymer}} = -\frac{c_{Suspension}}{c_{Polymer}^2}$$

Einsetzen in das Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$\Delta D_P = \left| \frac{1}{c_{Polymer}} \right| \times \Delta c_{Suspension} + \left| -\frac{c_{Suspension}}{c_{Polymer}^2} \right| \times \Delta c_{Polymer} + |1| \times \Delta D_{P,A}$$

Ladungsdichte $c_{Suspension}$:

$$c_{Suspension} = \frac{V_{Titrant}}{V_{Probe}} \times c_{Titrant}$$

Ableiten der Formel nach den drei Variablen

$$\frac{dc_{Suspension}}{dV_{Titrant}} = \frac{c_{Titrant}}{V_{Probe}}$$

$$\frac{dc_{Suspension}}{dc_{Titrant}} = \frac{V_{Titrant}}{V_{Probe}}$$

$$\frac{dc_{Suspension}}{dV_{Probe}} = -\frac{V_{Titrant} \times c_{Titrant}}{V_{Probe}^2}$$

Einsetzen in das Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$\Delta c_{Suspension} = \left| \frac{c_{Titrant}}{V_{Probe}} \right| \times \Delta V_{Titrant} + \left| \frac{V_{Titrant}}{V_{Probe}} \right| \times \Delta c_{Titrant} + \left| -\frac{V_{Titrant} \times c_{Titrant}}{V_{Probe}^2} \right| \times \Delta V_{Probe}$$

Trockenrückstand TR:

$$TR = \frac{m_c - m_a}{m_b - m_a}$$

Ableiten der Formel nach den drei Variablen

$$\frac{dTR}{dm_c} = \frac{1}{m_b - m_a}$$

$$\frac{dTR}{dm_b} = -\frac{m_c - m_a}{(m_b - m_a)^2}$$

$$\frac{dTR}{dm_a} = -\frac{m_c - m_b}{(m_b - m_a)^2}$$

Einsetzen in das Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$\Delta TR = \left| \frac{1}{m_b - m_a} \right| \times \Delta m_c + \left| -\frac{m_c - m_a}{(m_b - m_a)^2} \right| \times \Delta m_b + \left| \frac{m_c - m_b}{(m_b - m_a)^2} \right| \times \Delta m_a$$

Nullstelle x_0 :

$$x_0 = \frac{x_\omega - x_\alpha}{y_\omega - y_\alpha} \times y_\alpha + x_\alpha$$

Ableiten der Formel nach den vier Variablen

$$\frac{dx_0}{dx_\alpha} = \frac{y_\alpha}{y_\omega - y_\alpha} + 1$$

$$\frac{dx_0}{dx_\omega} = \frac{y_\alpha}{y_\omega - y_\alpha}$$

$$\frac{dx_0}{dy_\alpha} = \frac{x_\omega y_\omega - x_\alpha y_\omega}{(y_\omega - y_\alpha)^2}$$

$$\frac{dx_0}{dy_\omega} = -\frac{x_\omega y_\alpha - x_\alpha y_\alpha}{(y_\omega - y_\alpha)^2}$$

Einsetzen in das Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$\Delta x_0 = \left| \frac{y_\alpha}{y_\omega - y_\alpha} + 1 \right| \times \Delta x_\alpha + \left| \frac{y_\alpha}{y_\omega - y_\alpha} \right| \times \Delta x_\omega + \left| \frac{x_\omega y_\omega - x_\alpha y_\omega}{(y_\omega - y_\alpha)^2} \right| \times \Delta y_\alpha + \left| -\frac{x_\omega y_\alpha - x_\alpha y_\alpha}{(y_\omega - y_\alpha)^2} \right| \times \Delta y_\omega$$

Anhang 2: Messwerte des Versuchs 3.5.2

Tabelle 67 Schlammtitration des Versuches 3.5.2

Durchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-111	-99	-111
2	-84	-94	-75
4	-59	-64	-43
6	-36	-43	-23
8	-21	-25	-17
10	-16	-13	-4
12	-3	-3	4
14	10	5	

Tabelle 68 Klarwassertitration des Versuches 3.5.2

Durchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-76	-67	-73
2	-56	-48	-51
4	-16	-16	-16
6	15	10	9

Tabelle 69 Klarwassertitration nach der Nachdosierung des Polymers aus dem Versuch aus Kapitel 3.5.2

Durchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-76	-62	-61
2	-27	-31	-41
4	-2	-4	-8
5	11	9	6

Tabelle 70 Messwerte der Absetzversuche 3.5.2

	Probenvolumen in ml	Abgesetzter Schlamm nach 30 min in ml
Polymerdosierung nach	Schlammtitration	
1. Durchgang	1000	940
2. Durchgang	1000	960
3. Durchgang	1000	940
Schlamm	Klarwassertitration	
1. Durchgang	1000	520
2. Durchgang	1000	940
3. Durchgang	1000	940

Anhang 3: Messwerte des Versuchs 3.5.3

Tabelle 71 Schlammtitration des ersten unbehandelten Schlammes des Versuches aus Kapitel 3.5.3

Durchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-82	-110	-86
2	-2	-88	-68
4	-2	-41	-44
6	-2	-27	-27
8	4	-10	-12
10		-1	-1
11		0	5

Tabelle 72 Schlammtitration des zweiten unbehandelten Schlammes des Versuches aus Kapitel 3.5.3

Duchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-142	-126	-110
2	-92	-118	-93
4	-50	-77	-71
6	-30	-46	-47
8	-11	-26	-26
10	3	-11	-11
12		4	0

Tabelle 73 Schlammtitration des ersten Eisen-III-Chlorid modifizierten Schlammes des Versuches 3.5.3

Durchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-21	-53	-66
2	2	-10	-28
3		0	4

Tabelle 74 Schlammtitration des zweiten Eisen-III-Chlorid modifizierten Schlammes des Versuches 3.5.3

Durchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-36	-74	-73
2	-15	-46	-34
4	1	-6	-10
5		0	0

Tabelle 75 Messwerte der Absetzversuche 3.5.3

	Probenvolumen in ml	Abgesetzter Schlamm nach 30 min in ml
Polymerdosierung nach	Schlammtitration ohne Eisen-III-Chlorid verdünnt 1 zu 2	
1. Durchgang	1000	500
2. Durchgang	1000	520
3. Durchgang	1000	420
Polymerdosierung nach	Schlammtitration mit Eisen-III-Chlorid verdünnt 1 zu 2	
1. Durchgang	1000	750
2. Durchgang	1000	770
3. Durchgang	1000	770
Schlamm	Schlammtitration ohne Eisen-III-Chlorid Zweiter Versuchstag	
1. Durchgang	1000	950
2. Durchgang	1000	950
3. Durchgang	1000	960
Schlamm	Schlammtitration mit Eisen-III-Chlorid Zweiter Versuchstag	
1. Durchgang	1000	970
2. Durchgang	1000	970
3. Durchgang	1000	970

Tabelle 76 Klarwassertitration des ersten Schlammes ohne Eisen-III-Chlorid zwei zu eins verdünnt des Versuches 3.5.3

Klarwasser	2 zu 1 verdünnt
------------	-----------------

Durchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-37	-72	-91
1	-13	0	-5
2	6		30

Tabelle 77 Klarwassertitration des ersten Schlammes mit Eisen-III-Chlorid zwei zu eins verdünnt des Versuches 3.5.3

Klarwasser	2 zu 1 verdünnt		
Durchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-39	-22	-34
1		26	52
2	31		

Anhang 4: Messwerte des Versuches 3.5.4

Tabelle 78 Schlammtitration des ersten unbehandelten Schlammes aus Versuch 3.5.4

Duchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-92	-95	-110
2	-72	-78	-90
4	-48	-53	-73
6	-40	-33	-44
8	-26	-18	-25
10	-16	-8	-13
12	-3	4	0
13	0		

Tabelle 79 Schlammtitration des zweiten unbehandelten Schlammes aus Versuch 3.5.4

Duchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-142	-126	-110
2	-92	-118	-93
4	-50	-77	-71
6	-30	-46	-47
8	-11	-26	-26
10	3	-11	-11
12		4	0

Tabelle 80 Schlammtitration des Schlammes pH 10,7 des Versuches 3.5.4

Durchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-165	-164	-150
2	-187		
6	-151		
10	-140	-106	-112
14	-103		
18	-72		
20		-34	-59
22	-32		
24		-4	-29
25		0	-16
26	0		
28			0

Tabelle 81 Schlammtitration des Schlammes pH 9,6 des Versuches 3.5.4

Durchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-220	-164	-154
5	-197		
10	-156	-88	-78
15	-80	-44	-34
18			-14
20	-24	0	6
22	-6		
23	5		

Tabelle 82 Messwerte der Absetzversuche 3.5.4

	Probenvolumen in ml	Abgesetzter Schlamm nach 30 min in ml
Polymerdosierung nach	Schlammtitration pH 7,6 erster Versuchstag	
1. Durchgang	1000	970
2. Durchgang	1000	970
3. Durchgang	1000	970
Polymerdosierung nach	Schlammtitration pH 7,6 zweiter Versuchstag	
1. Durchgang	1000	950
2. Durchgang	1000	950

3. Durchgang	1000	960
Schlamm	Schlammtitration pH 10,7 erster Versuchstag	
1. Durchgang	970	940
2. Durchgang	970	940
3. Durchgang	970	930
Schlamm	Schlammtitration pH 9,6 zweiter Versuchstag	
1. Durchgang	1000	960
2. Durchgang	970	930
3. Durchgang	970	930

Tabelle 83 Klarwassertitration des Schlammes pH 7,6 des zweiten Versuchstags des Versuchs 3.5.4

Durchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-109	-69	-70
2	-65	-54	-52
4	-23	-21	-23
6	6	8	7

Tabelle 84 Klarwassertitration des Schlammes pH 9,6 des zweiten Versuchstags des Versuchs 3.5.4

Durchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-144	-107	-107
5	-69	-27	-30
7		2	1
10	6		

Anhang 5: Messwerte des Versuchs 3.5.5

Tabelle 85 Titration des Schlammes des Versuchs 3.5.5

Durchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-132	-111	-155
2	-133	-92	-93
4	-1	-62	-69
6	-64	-45	-43
8	-23	-18	-27
10	0	-3	-3
11		2	3

Tabelle 86 Messwerte der Absetzversuche 3.5.5

	Probenvolumen in ml	Abgesetzter Schlamm nach 30 min in ml
Polymeralter	04.02.2020	
1. Durchgang	1000	950
2. Durchgang	1000	950
3. Durchgang	1000	950
Polymeralter	03.02.2020	
1. Durchgang	1000	960
2. Durchgang	1000	960
3. Durchgang	1000	960
Polymeralter	31.01.2020	
1. Durchgang	1000	960
2. Durchgang	1000	970
3. Durchgang	1000	960
Polymeralter	30.01.2020	
1. Durchgang	1000	960
2. Durchgang	1000	970
3. Durchgang	1000	960
Polymeralter	29.01.2020	
1. Durchgang	980	950
2. Durchgang	980	960
3. Durchgang	980	950

Anhang 6: Messwerte des Versuchs 3.5.6

Tabelle 87 Titration des Schlammes des Versuchs 3.5.6

Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-45	-60	-68
2		-43	-42
4		-12	-15
5	7	0	-6
6			1

Tabelle 88 Titration des Klarwassers 0,6 ml Dosierung Versuch 3.5.6

Durchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-21	-23	-23
1	-7	-7	-6
2	8	8	10

Tabelle 89 Titration des Klarwassers 0,3 ml Dosierung Versuch 3.5.6

Durchgang	1	2	3
Titrant in ml	Potential in mV	Potential in mV	Potential in mV
0	-22	-23	-24
1	-11	-9	-7
2	4	8	9

Tabelle 90 Messwerte des Absetzversuchs von Versuch 3.5.6

	Startvolumen in ml	Volumen nach 30 min in ml
unbehandelter Schlamm		
	1000	970
	1000	970
	1000	970
	1000	970
	1000	970
	1000	970
behandelter Schlamm 100% Dosierung (0,3 ml)		
	1000	950
	1000	950
	1000	950

behandelter Schlamm 200% Dosierung (0,6 ml)		
	1000	880
	1000	880
	1000	880