TRANSFER
up GmbH

Abschlussbericht

Nutzung von Verarbeitungsresten des Faserhanfs zur Retention von Eisen aus belasteten Wässern und seine Weiterverwendung als Bodenzuschlagstoff

Prof. Dr. Oswald Blumenstein

Potsdam, Dezember 2014

Im Auftrag
der Hanffaser Uckermark eG Prenzlau

UP Transfer GmbH an der Universität Potsdam
Am Neuen Palais 10, 14469 Potsdam

1. Zielstellung

Im Rahmen eines großen Innovationsgutscheins zur *„Nutzung von Verarbeitungsresten des Faserhanfs zur Retention von Eisen aus belasteten Wässern und seine Weiterverwendung als Bodenzuschlagstoff"* wurden grundlagenorientierte Laboruntersuchungen mit zwei verschiedenen Wassertypen durchgeführt, die sich durch hohe Eisengehalte auszeichnen:

1. Saure Minenwässer (AMD) des Golderzbergbaus
2. Versuche mit eisenhaltigem Wasser aus ehemaligen Braunkohletagebauen.

Ziel war es, im Kontext von neuen *„Clean Technologies"* das *„cradle to cradle"–Prinzip* verwirklichen zu können. Dies bedeutet im Einzelnen:

- Eisenverbindungen, welche aus den Lockersubstraten unserer Landschaft stammen sowie die mit der Kontamination verbundenen natürlichen Substanzen aus den Wasserkörpern zu entfernen, um diese entweder in einem quasi vollständigen ökologischen Kreislauf wieder in die Landschaft zurückzuführen
  und bzw. oder
- kontaminiertes Wasser so zu reinigen, dass es in Vorfluter eingeleitet werden kann.
  In Verbindung mit säurepuffernden Substanzen könnte eine Komplexwirkung erreicht werden: saure Wässer neutralisieren und von den kontaminierenden Inhaltsstoffen reinigen.

Infolge seiner strukturellen Eigenschaften könnte Faserhanf zur Sorption von Metallionen aus wässrigen Lösungen genutzt werden. Gerade Oxidverbindungen des Eisens stellen neben den Humusstoffen und Tonen wichtige Strukturen dar, welche eine Nährstoffspeicherung in Böden bewirken. Gut kompostierbare Hanfbestandteile würden sich nach einer Eisenanreicherung als Zuschlagstoff für die Verbesserung sorptionsschwacher Böden eignen. Die positiven Wirkungen der Eisenverbindungen auf die Wasserhaltefähigkeit und die Struktureigenschaften des Bodens sind in einigen recherchierten Quellen beschrieben worden. Dieser Effekt ist vor allem abhängig von dem pH-Wert des Materials und seiner applizierten Menge. Bodenstandorte, die damit verbessert werden könnten, finden sich vor allem in den Abraumregionen des Braunkohletagebaus sowie in den Sander- und Talsandflächen Nordostdeutschlands.
Der naturwissenschaftlich fundierte Nachweis, dass durch die Nutzung von Faserhanfresten eine deutliche Verringerung der Eisenanteile im Wasser erreicht werden kann, beinhaltete folgende Schwerpunkte:

1. Untersuchungen der Produktionsrückstände der Hanf-Faser-Fabrik Uckermark auf Eigenschaften, welche für die Retention von Eisenoxiden relevant sind.
2. Durchführung von Säulenversuchen mit verschiedenen Varianten der Produktionsrückstände zur Retention von Eisenoxiden aus dem Wasser.
3. Ableitung verfahrenstechnischer Schritte und Beurteilung der Endprodukte hinsichtlich ihrer Kompostierbarkeit.

2. Versuchsansätze und Ergebnisse

2.1 Untersuchungen der Produktionsrückstände der Hanf-Faser-Fabrik Uckermark auf Eigenschaften, welche für die Retention von Eisenoxiden relevant sind

Der Anteil von Schäben beträgt bei der Hanfpflanze etwa 50% bis 60% der Masse. Sie sind damit das mengenmäßig umfangreichste Produkt des Faseraufschlusses, für welches bisher nur geringe Verwertungsmöglichkeiten bestehen. Hanfschäben haben eine längliche Form und bestehen aus etwa 35% Zellulose, 18% Hemizellulose und 21% Lignin. Proteine, Pektine und Kohlenhydrate sind insgesamt zu etwa 18% enthalten, der Rest verteilt sich auf andere Stoffgruppen. Somit dominieren eindeutig Kohlenstoffverbindungen.
Sie besitzen eine hohe Porosität, haben demzufolge eine geringe Dichte und können bis zum Vierfachen ihres Eigengewichts an Wasser aufnehmen.
Die Hanffasern bestehen zu 60-70% aus Cellulose und 10-20% aus Hemizellulose, der Ligninanteil ist mit 2-5% recht gering. Ein besonders wichtiger Anteil sind Pflanzenöle und Wachse, die etwa 0,6% betragen.
Aus den angegebenen Anteilen einzelner Stoffgruppen ergibt sich insgesamt ein großes C/N-Verhältnis. Für die Versuche mit eisenhaltigem Wasser aus ehemaligen Braunkohletagebauen wurden die C/N-Verhältnisse der Matrices bestimmt (Tab. 1).

Tab. 1: C/N-Verhältnisse ausgewählter Matrices (Codierung siehe Tab. 5)[1]

Probe	01F	01S	01Z	01K	11F	11S	11K
C/N [-]	15,75	54,90	49,62	41,03	24,67	60,50	47,45

2.2 Durchführung von Säulenversuchen

2.2.1 Untersuchungen mit sauren Minenwässern (AMD) des Golderzbergbaus

Während eines Aufenthaltes in Südafrika ist mit Materialien der Hanf-Faser-Fabrik Uckermark eine Versuchsreihe zur Retention von Metallionen aus sauren Minenwässern durchgeführt worden.
Aus einem Deponieteich in der Nähe von Krügersdorp wurden 5 l AMD entnommen. Der pH-Wert des AMD lag im stark sauren Bereich (= pH 2,6), die Leitfähigkeit war sehr hoch (= 3550 $\mu S \cdot cm^{-1}$), was auf eine erhebliche Ionenbelastung hinweist.

Abb. 1: Entnahme von AMD-Wasser

[1] Arithmetisches Mittel aus 3 Analysen

Mit Hilfe ionenchromatographischer Methoden und unter Nutzung eines ICP-MS (= Massenspektrometer) wurden die Konzentrationen wichtigster Kationen und Anionen untersucht.

Tab. 2: Belastung des sauren Minenabwassers (AMD), entnommen bei Krügersdorp [$mg\,l^{-1}$] (auf die Ionenschreibweise wurde verzichtet)

Schwermetalle		Weitere Kationen				Anionen	
Cr	0,3529	B	67,83	Be	0,01027	F	0,56
Co	2,686	Al	112,6	Na	42,79	Cl	53,96
Ni	4,333	Ti	0,0181	Mg	47,85	NO_3	5,63
Cu	1,295	V	$2,85\cdot10^{-5}$	K	4,789	SO_4	2678,28
Zn	5,885	Fe	73,57	Ca	357,5		
As	0,033	Mo	0,002838	Mn	11,14		
Cd	0,020	Pd	0,01414	Se	$8,45\cdot10^{-6}$		
Hg	$8,23\cdot10^{-7}$	Ag	$1,78\cdot10^{-5}$	Rb	0,01447		
Pb	$7,45\cdot10^{-6}$	Sb	0,005206	Sr	0,3821		
		Pt	$6,47\cdot10^{-7}$	Ba	0,003379		
		Au	0,009128	P	10,18		
		Tl	$6,78\cdot10^{-6}$				
		Bi	0,0103				
		Th	0,03233				
		U	0,5907				

Deutlich werden eine extreme Sulfatbelastung, welche sich in dem niedrigen pH-Wert widerspiegelt sowie eine deutliche Eisen-, Mangan und Aluminiumkonzentration. Dies ist ein Ergebnis der Säurebelastung, die zur Mobilisierung dieser Metallionen aus dem anstehenden Substrat führt. Die erheblichen Werte für die Calcium und Magnesiumkonzentrationen sind auf den geologischen Untergrund, der aus Dolomit besteht, zurückzuführen.

Folgende Hanfmaterialien sind untersucht worden (vgl. Abb. 2):

1. Hanffasern,
2. Schäben und
3. eine Mischung aus beiden.

Abb. 2: Verwendete Hanfmaterialien als organische Matrix

Diese Materialien wurden zerkleinert aber nicht abgesiebt, sie waren deshalb hinsichtlich ihrer Größenstruktur inhomogen (vgl. Abb. 2). Sie sind dann als adsorbierende Matrix in Glassäulen eingebracht worden, wobei auch Mischungen mit einer mineralischen Komponente (ARKADO) hergestellt wurden. ARKADO hatte die Funktion eines Säurepuffers zu erfüllen. Es ist aber auch in der Lage, Orthophosphat zu adsorbieren und sollte desweiteren einen besseren Durchlauf des AMD ermöglichen.

Abb. 3: Zerkleinertes Hanfmaterial

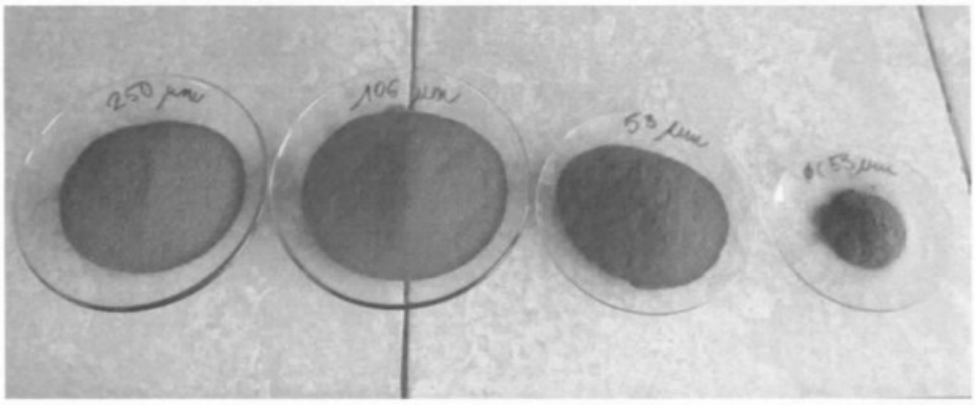


Abb. 4: ARKADO (= mineralische Phase), abgesiebt auf unterschiedliche Korngrößen

Jede Durchlaufsäule enthielt unterschiedliche Mischungsverhältnisse von Hanfmaterial und anorganischer Matrix, wobei die einzelnen Materialvarianten des Hanfs (vgl. Abb. 2) unterhalb der anorganischen Matrix etabliert wurden (vgl. Abb. 5). Eine Säule enthielt nur zerkleinertes Pflanzenmaterial.

Folgende Kennzeichnung ist für die Probenvarianten festgelegt worden:

Probenummer = Relativer Anteil anorganischer Matrix - relativer Anteil organischer Matrix - organischer Matrixtyp (vgl. Erläuterung mit Abb. 2) - Zeitintervall (bei Versuchsansatz 2) (1)

Insgesamt wurden in einem ersten Schritt bei einmaliger Zugabe von AMD 36, in einem zweiten Schritt 15 Matrixvarianten untersucht, letztere mit Eluaten von maximal 10 Durchläufen. Das AMD-Wasser floss durch das adsorbierende Material und wurde in einem Glaskolben aufgefangen.

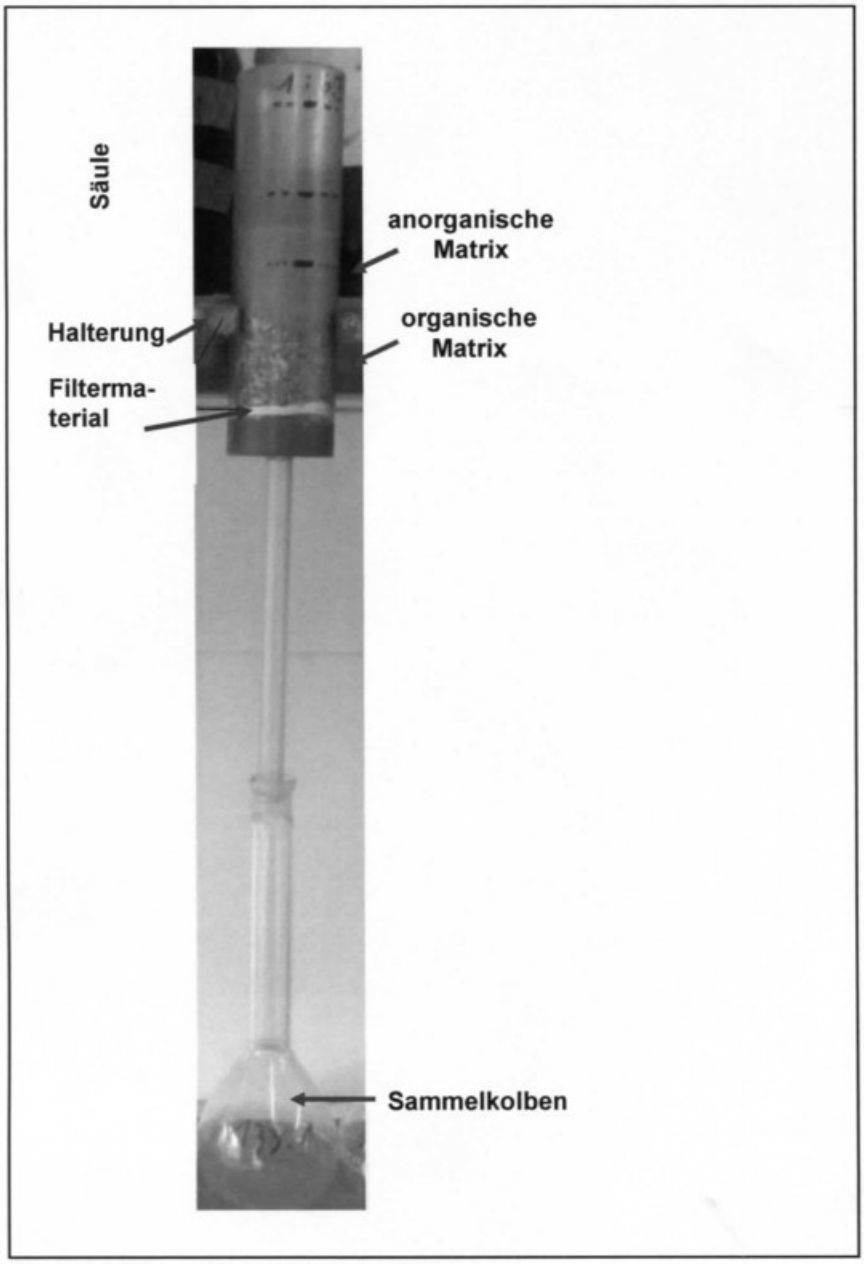


Abb. 5: Aufbau eines Durchlaufversuchs

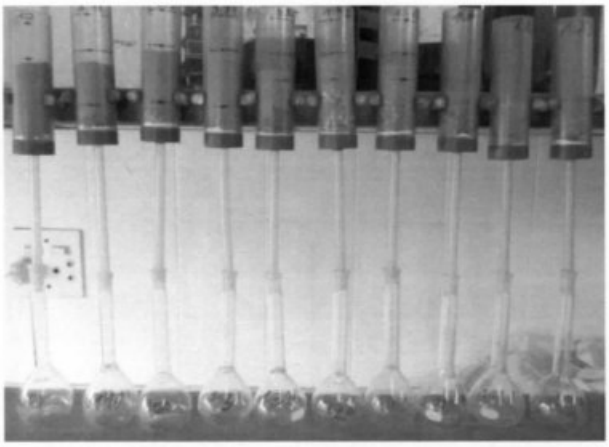


Abb. 6: Versuchsanordnung der Säulenexperimente (Ausschnitt)

Versuchsansatz 1

Zunächst wurde ein einmaliger Wasserinput hinzugegeben, um folgende Fragen zu klären:

- Welche Mengen an AMD müssen eingefüllt werden, damit ein Eluat entsteht?
- Gibt es präferentielle (= bevorzugte) Durchflussbahnen?
- Wird die Matrix in der Säule gleichmäßig befeuchtet?

Bis auf einige randliche Kurzschlussströmungen gab es keine präferentiellen Durchflussbahnen, die Matrix wurde gleichmäßig befeuchtet.
Desweiteren wurde der pH-Wert der Eluate bestimmt, um diesen mit dem Wert des eingefüllten AMD vergleichen zu können. Für die weitere Versuchsdurchführung (Versuchsansatz 2) wurden dann diejenigen Matrixvarianten ausgewählt, welche einen möglichst großen Puffereffekt erzielten.

Folgende Kombinationen zeigten die besten Ergebnisse:
1-0-0 (reines ARKADO); *0-1-1* (reine Hanffaser); *0-1-3* (nur Hanfmaterial, Mischung aus Fasern und Schäben); *1-1-1 (*50% ARKADO zu 50% organisch mit Hanffasern); *1-1-3* (50% ARKADO, 50% organisch mit Mix aus Fasern und Schäben).
Von diesen Materialvarianten wurde die Infiltrationsdauer bestimmt, um in einem zweiten Versuchsansatz die Retentionsversuche durchzuführen.

Tab. 3: Infiltrationsdauer relevanter Matrixvarianten

Matrixvariante	Infiltrationsdauer [min]
1-0-0	25
0-1-1	5
0-1-3	5
1-1-1	10
1-1-3	20

Versuchsansatz 2

Je drei Säulen, in die vorstehend genannte Materialvarianten eingefüllt worden waren, sind in unterschiedlichen Zeitintervallen, welche sich aus den Ergebnissen von Versuchsansatz 1 zu den Infiltrationszeiten ableitete (vgl. Tab. 3), mit AMD beschickt worden.

Ergebnisse

Wird nur die anorganische Matrix verwendet, kommt es zu einem bedeutenden pH-Wert-Anstieg (siehe Abb. 7). Wie zu erwarten war, tritt kein nennenswerter Pufferungseffekt auf, wenn allein die organische Matrix eingesetzt wird. Allerdings reicht dann ein Zusatz von 33% anorganischen Materials schon aus, um Abpufferungseffekte zu erwirken (vgl. Abb. 8).
Dies bedeutet, dass die Behandlung saurer Wässer in jedem Fall einen Zusatz von ARKADO voraussetzt!
Die Leitfähigkeit nimmt bei der Variante 111 kaum ab, es werden erst allmählich gelöste Elektrolyte zurückgehalten (vgl. Abb. 9).

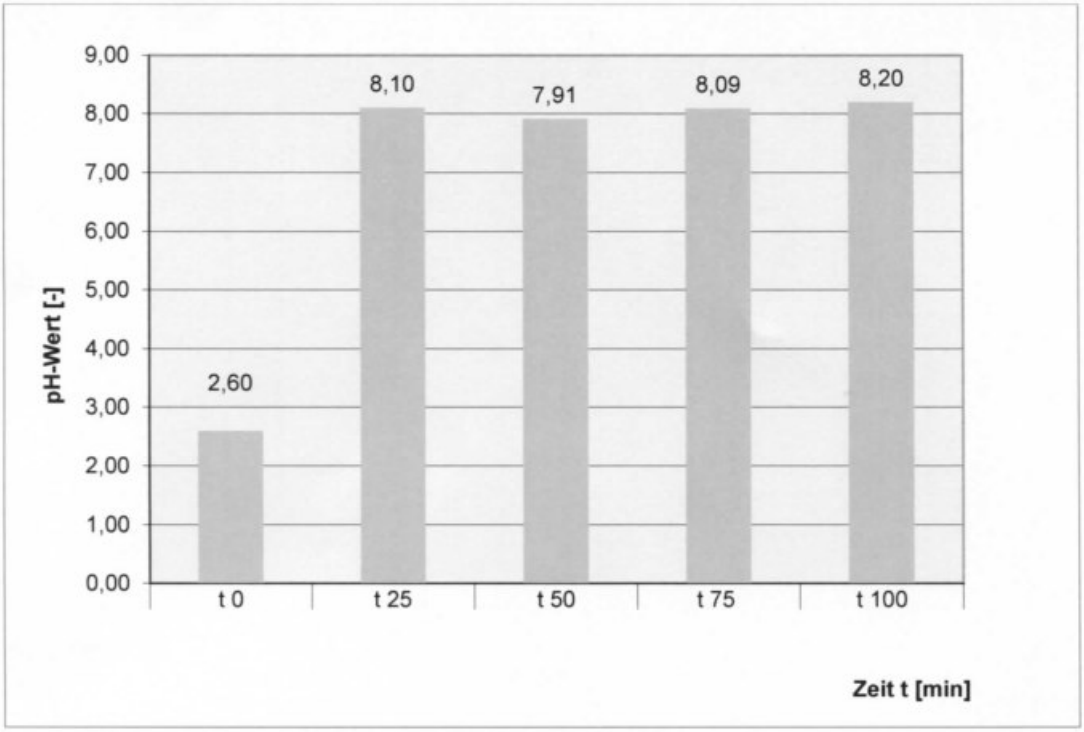
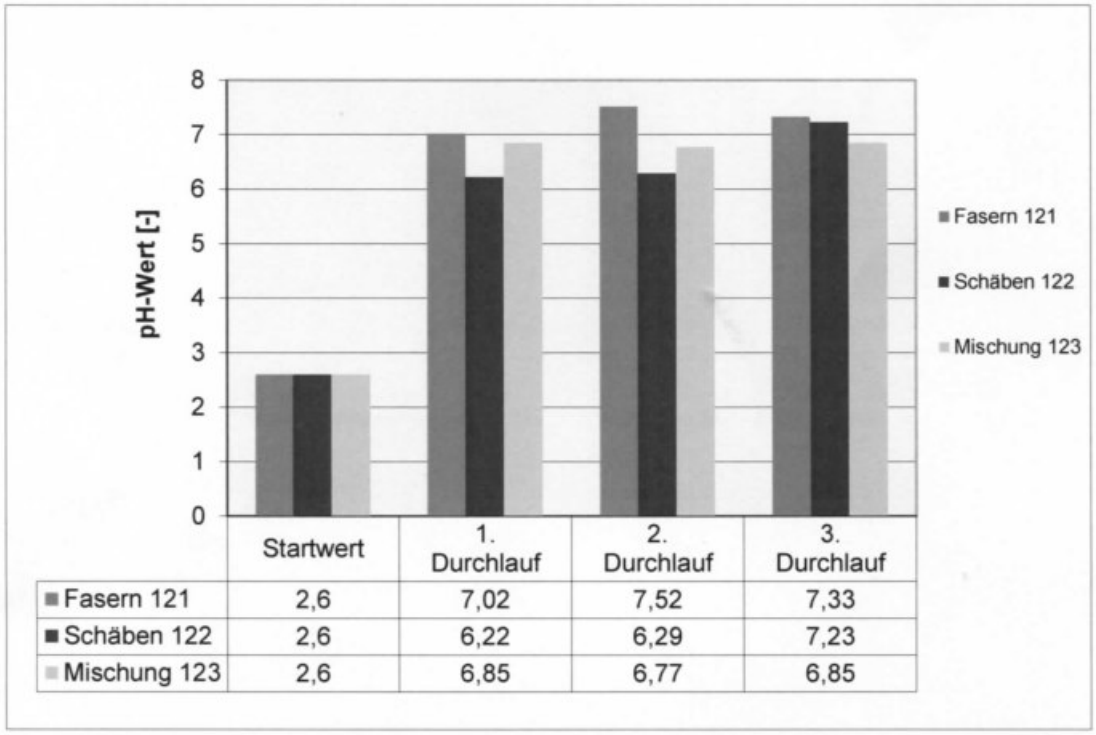


Abb. 7: Veränderung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Zeit, Variante 1-0-0

1 = 100% Anteil anorganische Matrix
0 = Anteil organische Matrix :
0 = kein organischer Matrixtyp (vgl. Abb. 2)



	Startwert	1. Durchlauf	2. Durchlauf	3. Durchlauf
Fasern 121	2,6	7,02	7,52	7,33
Schäben 122	2,6	6,22	6,29	7,23
Mischung 123	2,6	6,85	6,77	6,85

Abb. 8: Veränderung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Zeit, Varianten 1-2-1, 1-2-2, 1-2-3

1 = 33% Anteil anorganische Matrix
2 = 66% Anteile organische Matrix :
1,2,3 = organischer Matrixtyp (vgl. Abb. 2)

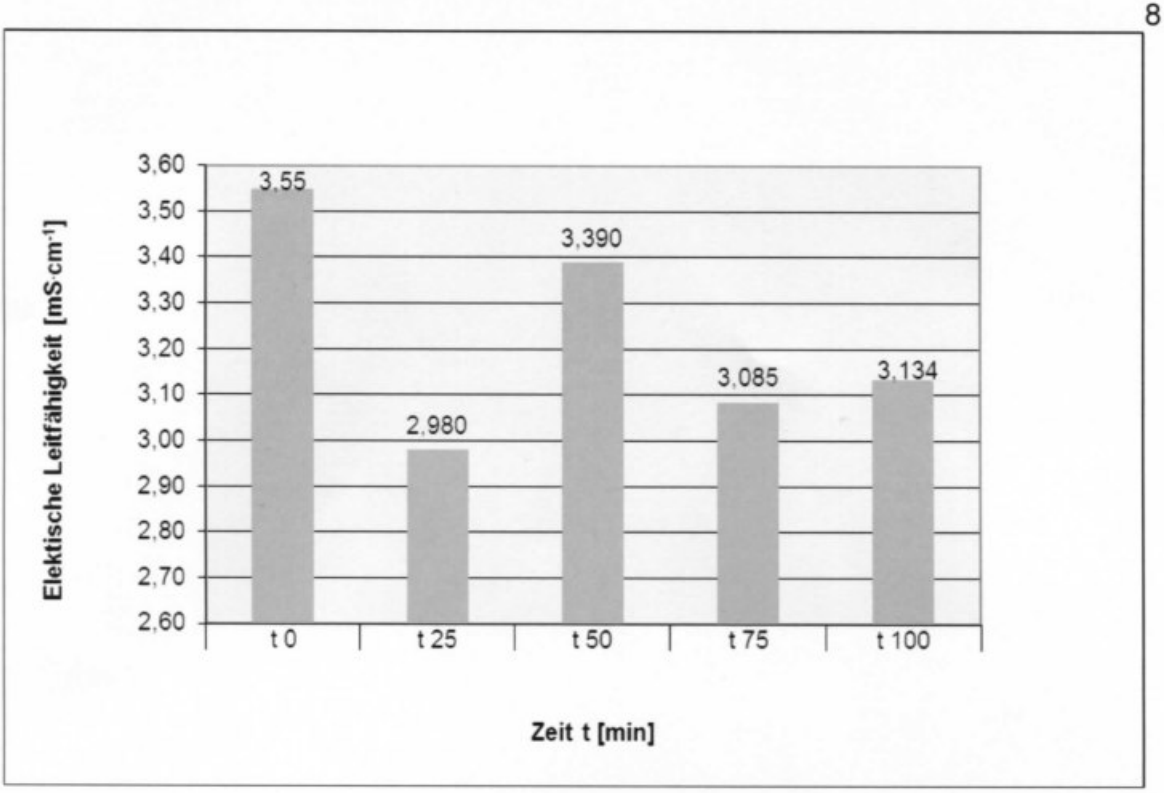
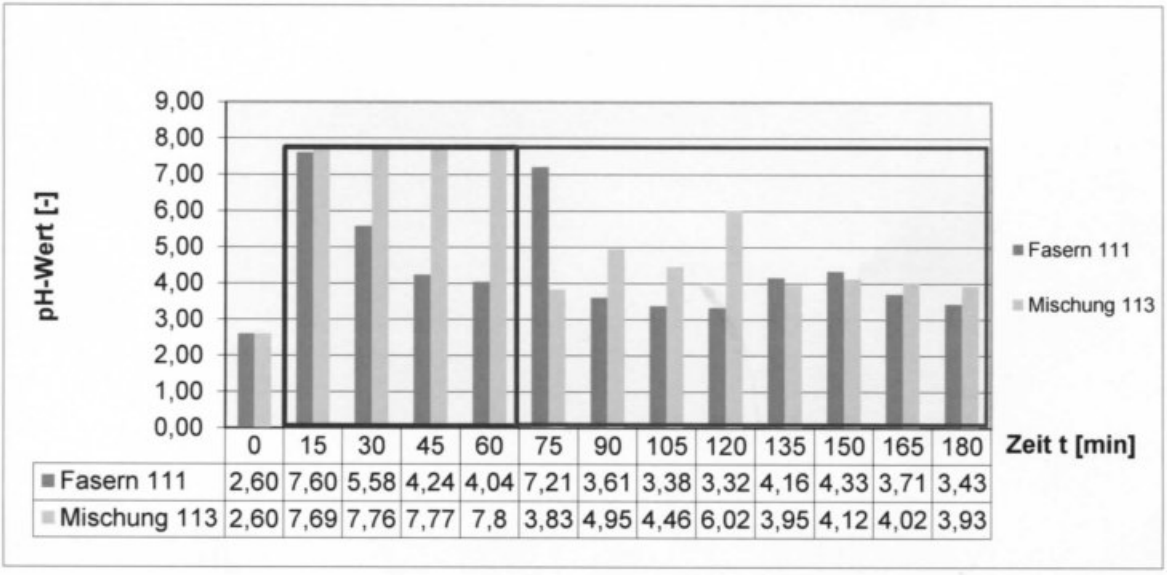
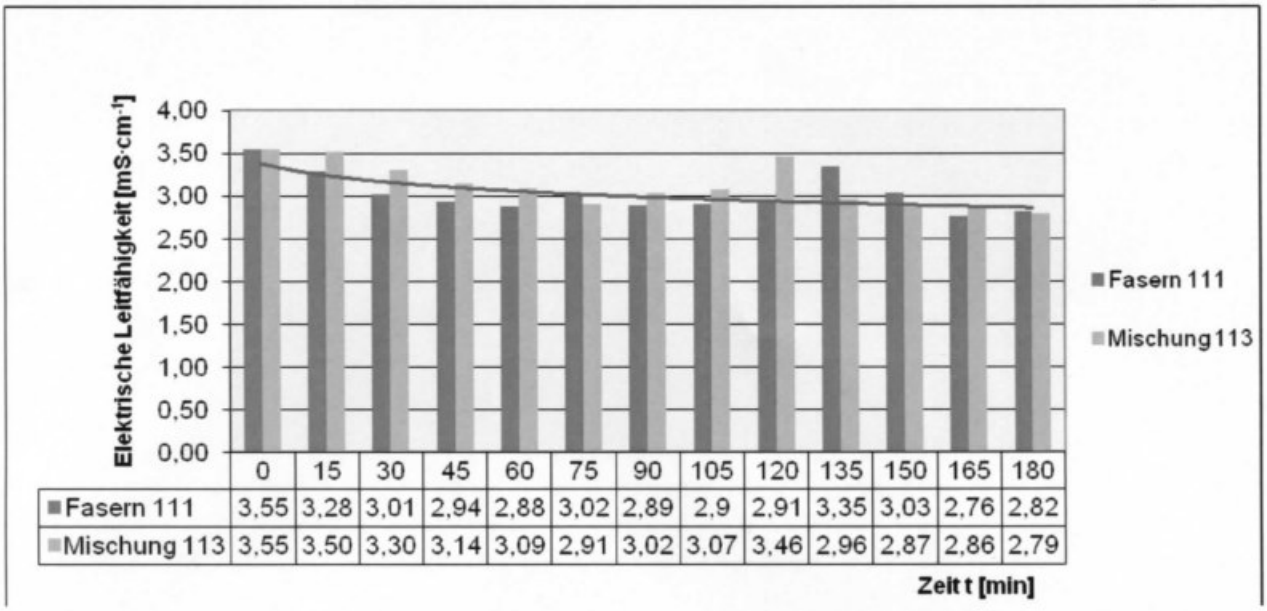


Abb. 9: Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit, Variante 1-1-1
1 = 50% Anteil anorganische Matrix
1 = 50% Anteil organische Matrix
1 = Fasern



	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165	180
Fasern 111	2,60	7,60	5,58	4,24	4,04	7,21	3,61	3,38	3,32	4,16	4,33	3,71	3,43
Mischung 113	2,60	7,69	7,76	7,77	7,8	3,83	4,95	4,46	6,02	3,95	4,12	4,02	3,93

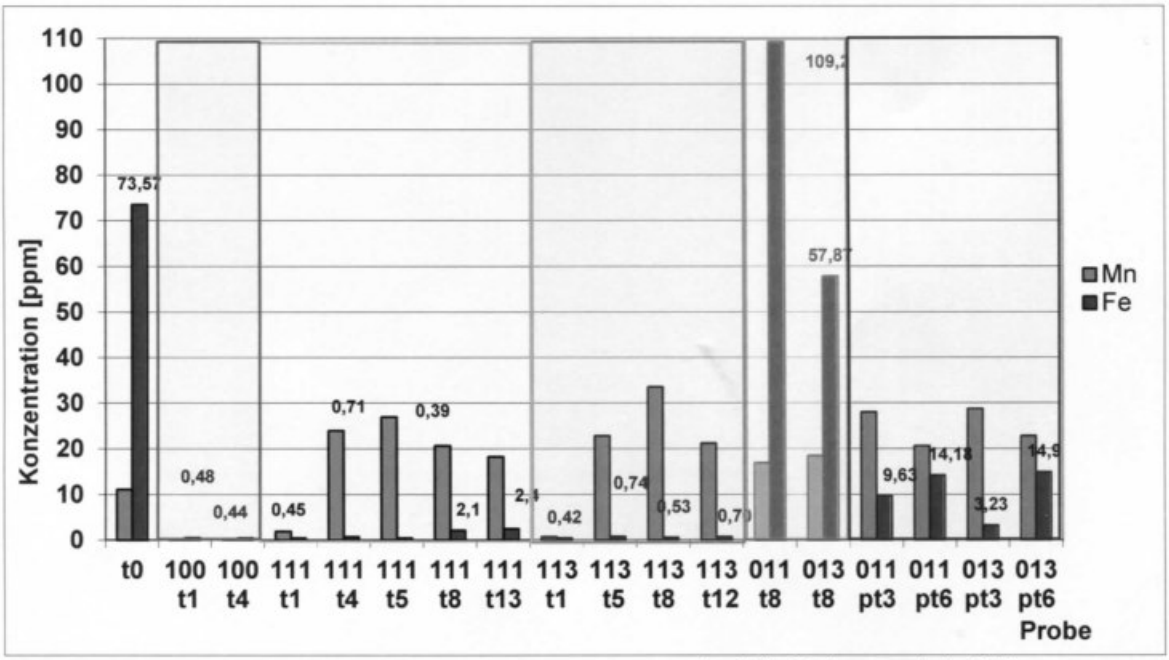
Abb. 10: Veränderung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Zeit, Varianten 1-1-1 und 1-1-3
1 = 50% Anteil anorganische Matrix
1 = 50% Anteil organische Matrix :
1 = Fasern, 3 = Mischung Fasern und Schäben



	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165	180
Fasern 111	3,55	3,28	3,01	2,94	2,88	3,02	2,89	2,9	2,91	3,35	3,03	2,76	2,82
Mischung 113	3,55	3,50	3,30	3,14	3,09	2,91	3,02	3,07	3,46	2,96	2,87	2,86	2,79

Abb. 11: Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit, Varianten 1-1-1 und 1-1-3

1 = 50% Anteil anorganische Matrix
2 = 50% Anteil organische Matrix
1 = Fasern, 3 = Mischung Fasern und Schäben



1. 50% Anteil anorganische Matrix
2. 50% Anteil organische Matrix
3. organischer Matrixtyp
4. tn = Zeitintervall nach Versuchsbeginn
5. p = Versuchsansatz mit Unterdruck

Abb. 12: Zeitabhängige Veränderung der Konzentrationen von Eisen (Fe) und Mangan (Mn) im Eluat bei verschiedenen Matrixvarianten, die Datenbeschriftung erfolgt für die Eisenkonzentration

Bei einem Mischungsverhältnis ARKADO (anorganische Matrix) und Hanfbestandteilen (organische Matrix) 1:1 bleibt der Pufferungseffekt für eine Stunde vollständig erhalten (vgl. Abb. 10, roter Rahmen). Danach sinkt der pH-Wert ab, bleibt aber weitgehend im Wertebereich um pH 4 stabil (blauer Rahmen), was auf einen anhaltenden, wenn auch abgeschwächten Pufferungseffekt hindeutet.
Die elektrische Leitfähigkeit verringert sich langsam (Abb. 11), d.h. es werden ständig gelöste Elektrolyte an die Matrix fixiert. Allerdings ist diese Abnahme (blaue Trendlinie) relativ schwach ausgeprägt. Eine Abhängigkeit dieses Prozesses vom pH-Wert ist nicht zu erkennen.
Die Abbildung 12 spiegelt die wichtigsten Ergebnisse hinsichtlich der Retention von gelöstem Eisen durch die unterschiedlichen Matrixvarianten wider. Mit aufgeführt ist das Element Mangan, welches infolge seiner Fähigkeit zur Ausbildung wechselnder Oxidationsstufen ähnliche geochemische Eigenschaften aufweist und ebenfalls eines der Hauptbestandteile der Erdkruste mit Metalleigenschaften ist.
Die Ionenkonzentration beider Elemente im AMD sind als Ausgangswert unter t_0 aufgetragen. Bei alleiniger Nutzung der anorganischen Komponente ARKADO erfolgt eine fast vollständige Retention, im Eluat sind kaum noch Eisen- und Manganionen nachweisbar (blauer Bereich).
Setzt sich die Matrix aus Hanffasern und ARKADO im Verhältnis 1:1 zusammen, bleibt der Retardationseffekt erhalten, allerdings nimmt dieser nach t8 (= 80 Minuten, vgl. Tab. 3) etwas ab.
Bei der Verwendung einer Mischung der organischen Matrix aus Hanffasern und Schäben sowie ARKADO bleibt der Effekt für lange Zeit erhalten, selbst nach 240 Minuten (= t12, vgl. Tab. 3) ist im Eluat nur knapp ein Prozent der ursprünglichen Eisenkonzentration vorhanden.
Allerdings sind diese Ergebnisse nicht auf das Mangan und damit andere Nebengruppenelemente mit Metallcharakter übertragbar (gelber und grüner Bereich). Da infolge der Pufferung durch ARKADO ein Einfluss niedriger pH-Werte auszuschließen ist, kann davon ausgegangen werden, dass das niedrige Redoxpotential, welches die organische Komponente in der Lösung verursacht, eine höhere Mobilität der Mn-Ionen bewirkt. Dies wird besonders dann deutlich, wenn nur die organische Matrix verwendet wird (grauer Bereich). Da auch die pH-Pufferung wegfällt, kommt es durch die Überlagerung beider Effekte zu einer enormen Mobilität beider Metallionen: die Konzentrationen des aufgefangenen Infiltrationswassers liegen über dem Ausgangswert. Überdies darf der Infiltrationsvorgang nicht durch die Anlegung eines Unterdrucks beschleunigt werden (roter Bereich). In diesem Fall kann dieser mechanische Einfluss den Retardationseffekt vermindern, weil die Anlagerung der Ionen an die Matrixoberflächen behindert wird.
Zusammenfassend kann aus den Säulenversuchen mit sauren Minenwässern des Golderzbergbaus geschlussfolgert werden:

1. *Die Nutzung von Verarbeitungsresten des Faserhanfs für die Retention von Eisen aus sauren Grubenwässern ist möglich.*
2. *Der gewünschte Effekt ist bei der Nutzung von Hanffasern bis 80 Minuten, bei der Verwendung einer Mischung aus Hanffasern und Schäben bis zu 240 Minuten nachweisbar gewesen. Die Ausdehnung des Prozesszeitraumes war infolge der logistischen Rahmenbedingungen nicht möglich.*
3. *In jedem Fall muss eine pH-pufferende Komponente (ARKADO) zumindest mit gleichem Volumen hinzugefügt werden.*
4. *Es darf kein Unterdruck zu Beschleunigung des Infiltrationsvorgangs angelegt werden.*

2.2.2 Versuche mit eisenhaltigem Wasser aus ehemaligen Braunkohletagebauen

Etwa 30 Liter Wasser wurden aus einem mit Eisenverbindungen belasteten Fließ (UTM-Koordinaten: 51.771909 N 14.124678 E) entnommen, parallel dazu folgende Zustandsgrößen gemessen:

Tab. 4: Zustandsgrößen des entnommenen Wassers

Zustandsgröße	Messung 1	Messung 2	Durchschnitt
Temperatur [°C]	14,7	14,6	14,65
pH-Wert [-]	6,7	6,8	6,75
Leitfähigkeit [$\mu S \cdot cm^{-1}$]	1973	1989	1981

Abb. 13: Lage des Entnahmeortes (entnommen Google Earth)

Im Gegensatz zu den in Südafrika untersuchten AMD lag der pH-Wert in der Nähe des Neutralpunktes. Diese Eigenschaft des Wassers war bewusst gewählt worden, um auch Unterschiede zwischen dem sauren AMD-Wasser (Südafrika) und nicht sauren eisenhaltigen Wässern (Lausitz) ansatzweise herausarbeiten zu können.

Abb. 14: Das eisenhaltige Wasser (t_0) aus ehemaligen Braunkohletagebauen

Im Labor sind dann wiederum Säulen mit einer adsorbierenden Matrix aus Hanfmaterialien in Mischung mit einer mineralischen Komponente (ARKADO) mit einem Volumen von jeweils 50 ml eisenhaltigem Wasser in gleichen Zeitintervallen beschickt worden.

Folgende Hanfmaterialien wurden untersucht:

- Hanffasern,
- Schäben,
- zerkleinerte Schäben,
- Kollerschäben.

Diese organischen Matrices wurden nicht nur separat verwendet, sondern auch in volumetrisch unterschiedlichen Anteilen mit ARKADO gemischt. Insgesamt standen 8 verschiedene Varianten an adsorbierender Matrix zur Verfügung, von denen je 3 Repliken getestet worden waren (vgl. Tab. 5).
Jede einzelne Mischungsvariante unterschied sich somit von den anderen nicht nur hinsichtlich ihrer chemischen, sondern auch ihrer stereometrischen und hydraulischen Eigenschaften. Die sich daraus ergebenen Dichtewerte sind in Tab. 6 wiedergegeben.
Für die Experimente wurden chromatographische Säulen mit einer Länge von 800 mm sowie Durchmesser von 40 mm verwendet. Das Befüllungsvolumen mit den einzelnen Matrixvarianten betrug in jedem Fall 180 cm^3.

Tab. 5: Getestete Substrate und Substratmischungen

Bezeichnung	Beschreibung
0-1-F	Nur organisch - Faserrückstände
0-1-S	Nur organisch - Schäben
0-1-Z	Nur organisch - zerkleinerte Schäben
0-1-K	Nur organisch - Kollerschäben
1-1-F	Mischung 1 : 1 - ARKADO und Fasern
1-1-S	Mischung 1 : 1 - ARKADO und Schäben
1-1-Z	Mischung 1 : 1 - ARKADO und zerkleinerte Schäben
1-1-K	Mischung 1 : 1 - ARKADO und Kollerschäben

Tab. 6: Substratdichte der Edukte (Ausgangsstoffe)

Substrat	Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]
Fasern	0,15
Schäben	0,12
Zerkleinerte Schäben	0,17
Kollerschäben	0,33
ARKADO	0,59

Jeder Matrixversion besaß somit auch eine charakteristische Durchlaufgeschwindigkeit, aus der sich wiederum ein spezifisches Zeitintervall ableiten ließ (Tab. 7).

Tab. 7: Typische Zeitintervalle der Substratmischungen

Substratmischung	Zeitintervall [min]
0-1-F	15
0-1-S	3
0-1-Z	4
0-1-K	13
1-1-F	35
1-1-S	25
1-1-Z	25
1-1-K	30

Der Versuchsablauf lässt sich wie folgt darstellen:

1. Einwaage der Matrix und Befüllung der Säulen,
2. Stellung des Ventils auf maximalen Auslauf,
3. Eisenhaltiges Wasser unter Luftabschluss zur Homogenisierung der Lösung schütteln,
4. Zugabe von 50 ml eisenhaltigem Wasser,
5. Durchlauf beobachten,
6. Auffangen des Effluents (Auslaufwasser) in einem Erlenmeyerkolben,
7. Retentionszeit und erhaltenes Volumen des Effluents notieren,
8. Erneute Einfüllung von eisenhaltigem Wasser nach entsprechendem Zeitintervall (vgl. Tab. 7) bis zum 8. Durchlauf

Abbildung 15 gibt diesen Versuchsansatz skizzenhaft wider.

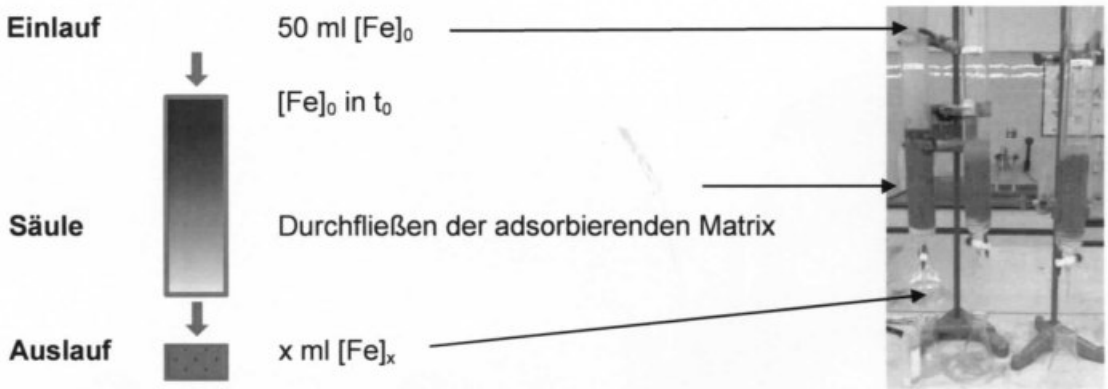


Abb. 15: Versuchsansatz, schematisch (links), real (rechts)

Abb. 16: Die Säulenversuche (Ausschnitt)

Das Probenmaterial wurde in den Laboren der Universität Potsdam auf folgende Zustandsgrößen untersucht (Tab. 8):

Tab. 8: Untersuchte Zustandsgrößen Proben

Zustandgröße	Methode
pH-Wert Wasser	Elektrometrie
Leitfähigkeit Wasser	
Gelöstes Eisen (gesamt)	Spektralphotometrie
Eisengehalt Matrix	AES
C/N-Verhältnis	CHN-Analyzer
Eisenminerale	Röntgendiffraktiometer

Ergebnisse

Zunächst war von Interesse, welche Auslaufmenge von 50 ml eisenhaltigem Wasser im Auslauf aufgefangen werden kann (Tab. 9).

Tab. 9: Erhaltene Auslaufvolumina je Zeitintervall

	Durchlauf							
Substrat	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
0-1-F1	12,0	17,0	17,0	30,0	50,0	50,0	50,0	50,0
0-1-F2	32,5	47,5	35,0	37,5	45,0	50,0	50,0	50,0
0-1-F3	32,5	47,5	35,0	37,5	45,0	50,0	50,0	50,0
Mittelwert	**25,7**	**37,3**	**29,0**	**35,0**	**46,7**	**50,0**	**50,0**	**50,0**
0-1-S1	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
0-1-S2	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
0-1-S3	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Mittelwert	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**
0-1-Z1	40,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
0-1-Z2	40,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
0-1-Z3	32,5	47,5	40,0	40,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Mittelwert	**37,5**	**49,1**	**46,7**	**46,7**	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**
0-1-K1	3,0	17,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
0-1-K2	15,0	12,50	12,50	40,0	50,0	50,0	50,0	50,0
0-1-K3	20,0	12,50	12,50	45,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Mittelwert	**12,7**	**14,0**	**25,0**	**45,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**
1-1-F1	0,0	25,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
1-1-F2	0,0	20,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
1-1-F3	0,0	30,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Mittelwert	**0,0**	**25,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**
1-1-S1	0,0	20,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
1-1-S2	20,0	35,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
1-1-S3	0,0	25,0	47,5	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Mittelwert	**6,7**	**26,7**	**49,2**	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**
1-1-Z1	0,0	40,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
1-1-Z2	0,0	40,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
1-1-Z3	0,0	42,5	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Mittelwert	**0,0**	**40,8**	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**
1-1-K1	0,0	0,0	40,0	40,0	50,0	50,0	50,0	50,0
1-1-K2	0,0	15,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
1-1-K3	0,0	20,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Mittelwert	**0,0**	**11,7**	**46,7**	**46,7**	**50,0**	**50,0**	**50,0**	**50,0**

Es wird deutlich, dass bei einer Verwendung von Faserrückständen eine deutliche Aufsättigung erfolgen muss, um eine nennenswerte Ausbeute an Wasser im Ablauf zu erhalten, denn der Sickervorgang wird verzögert. Ähnliches zeigt sich auch bei den Kollerschäben bzw. dem zerkleinerten Schäbenmaterial. Diese bedeutende Retention des Wassers ist mit der Porosität und Hydrophilie des Pflanzenmaterials zu

erklären (vgl. Abschn. 2.1) und könnte einen ersten Hinweis auf die Reinigungsleistung der Matrix geben. Werden die Wasserdipole sorbiert, müsste theoretisch auch eine Entfrachtung von Kat- und Anionen erfolgen. Die Mischung anorganischer (ARKADO) und organischer Matrix mindert infolge der Inhomogenität des Substrates diesen Effekt, der Durchlauf wird beschleunigt. Eine Ausnahme bilden die Varianten mit Schäben und Kollerschäben.

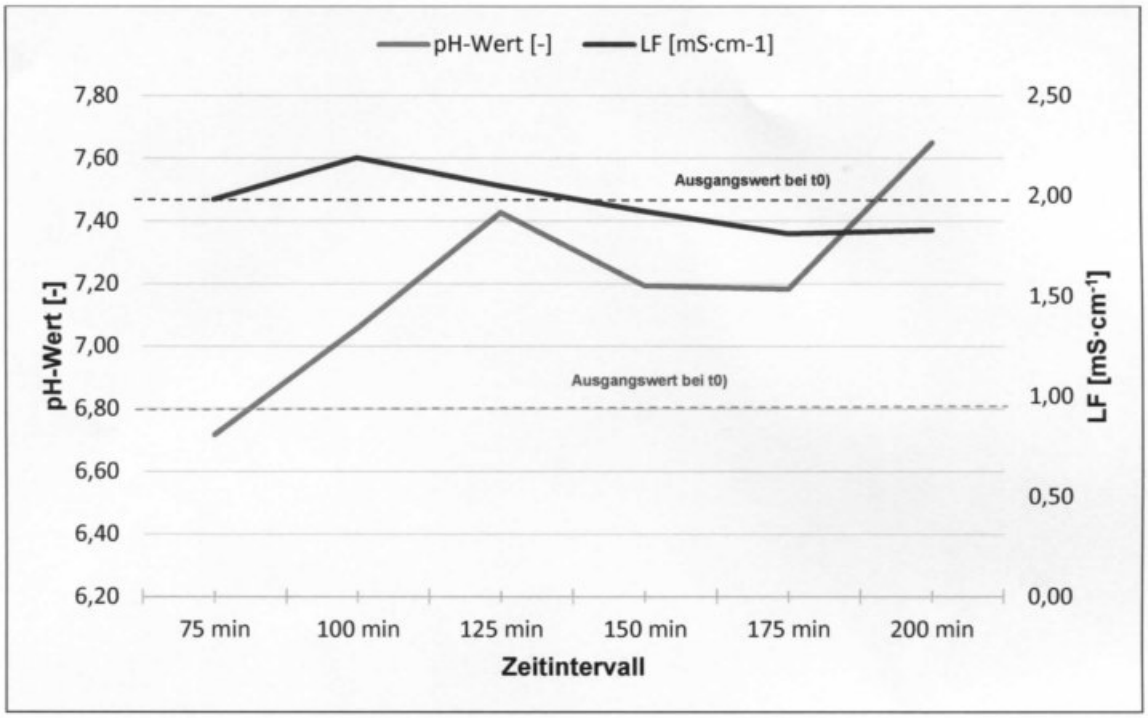


Abb. 17: Zeitabhängige Veränderung des pH-Wertes sowie der Leitfähigkeit, Matrixvariante 1-1-Z

Bei alleiniger Verwendung von Hanfmaterialien sind die entstehenden Retentionseffekte negativ zu beurteilen. Dies trifft für alle Varianten zu. In jedem Fall nahm der pH-Wert sowie die Leitfähigkeit zu.

Es war anzunehmen, dass durch den Anstieg des pH-Werts und das sich verringernde Redoxpotential zusätzliche Fe-Ionen mobilisiert wurden. Tatsächlich ist im Eluat der Kollerschäben (K) sowie zerkleinerten Schäben (Z) deutlich mehr gelöstes Eisen vorhanden als in der Ausgangslösung. Dies ist damit zu erklären, dass vor dem Elutionsvorgang der Eisenpool durch das nahezu unlösliche Eisen(III) (Fe^{3+}) dominiert wird, was auch die rotbraune Färbung hervorruft (siehe Abb. 14). Infolge der durch die Oxidierung der organischen Inhaltsstoffe entstehenden Sauerstoffarmut wird während des Sickervorgangs ein Teil dieser Metallionen in das leicht lösliche Fe^{2+} umgewandelt, welches nur allmählich sorbiert werden kann (siehe Abb. 18). Vor allem bei den Kollerschäben sowie Fasern ist dieser Effekt deutlich ausgeprägt. Dieser Trend wird durch die Mangandynamik bestätigt. Diese beiden Materialien schaffen somit ein deutlich niedrigeres Redoxpotential, durch welches lösliche Fe^{2+}-Ionen entstehen. Nur bei Fasern und Kollerschäben wird eine geringe Retention beobachtet (Abb. 19).

Wird hingegen ARKADO im Verhältnis 1:1 hinzugegeben, ist eine Eisenanreicherung in den Mischmatrices nachweisbar (Abb. 20). Bei den zerkleinerten Schäben steigt der Wert auf etwa 155%, bei den Kollerschäben auf fast 140% des Ausgangswertes an. Wiederum kann dieser Trend durch die Mangangehalte bestätigt werden, welche sogar das Doppelte bis Dreifache des Ausgangswertes erreichen können (so z. B. bei den zerkleinerten Schäben bzw. Kollerschäben).

Es ergibt sich für die Eisenspezies folgende Reihenfolge der Retentionsleistung:

$$S < F \sim K < Z,$$

für die Manganionen

$$S < F \sim Z < K.$$

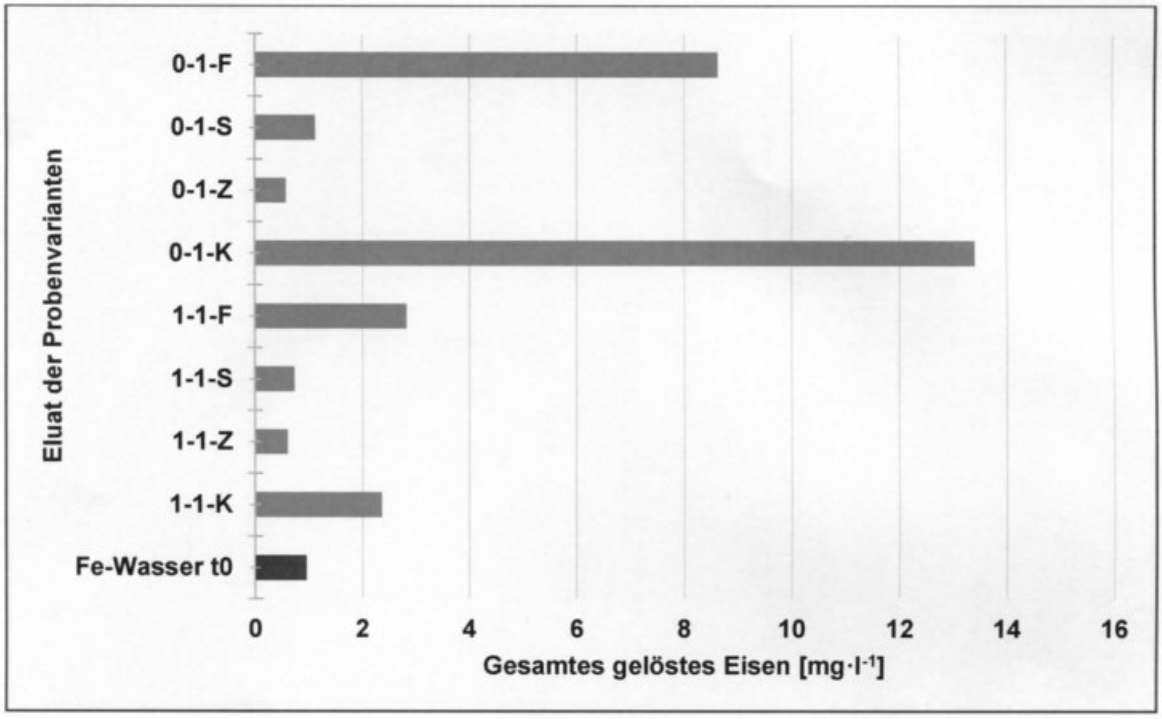


Abb. 18: Konzentrationen von gelöstem Eisen (Fe^{2+}) im Eluat aller Proben nach 8 Durchläufen

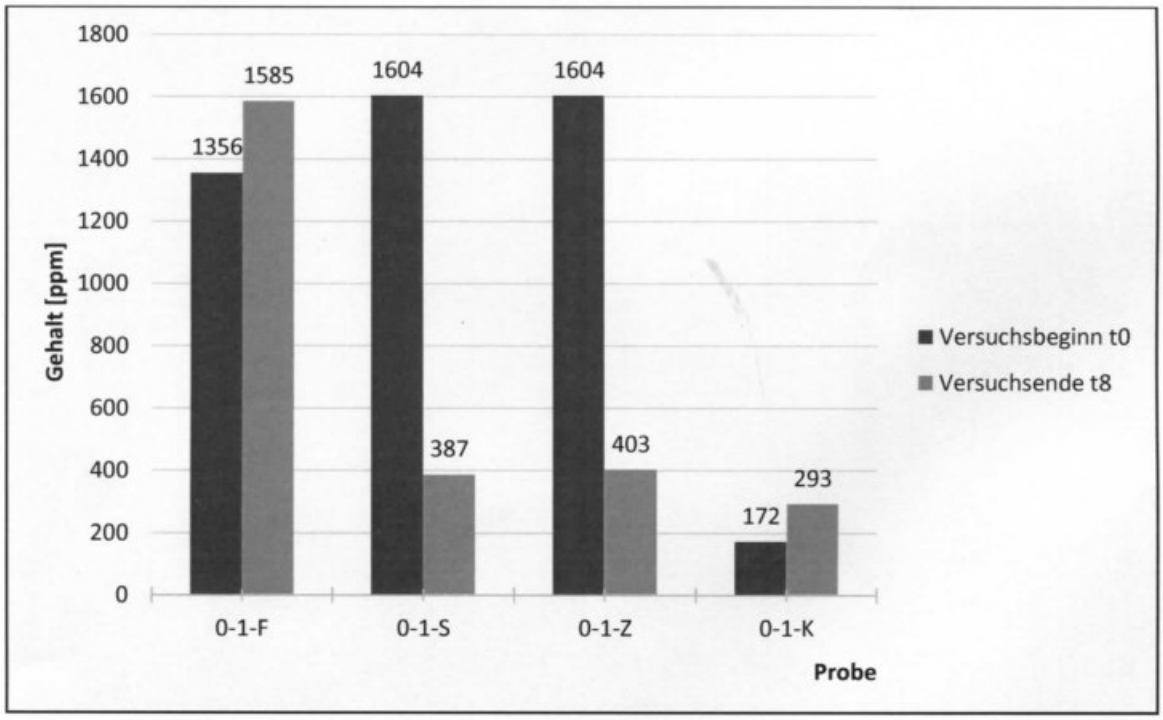


Abb. 19: Eisengehalte der organischen Matrices zu Beginn (t_0) und nach 8 Durchläufen (t_8)

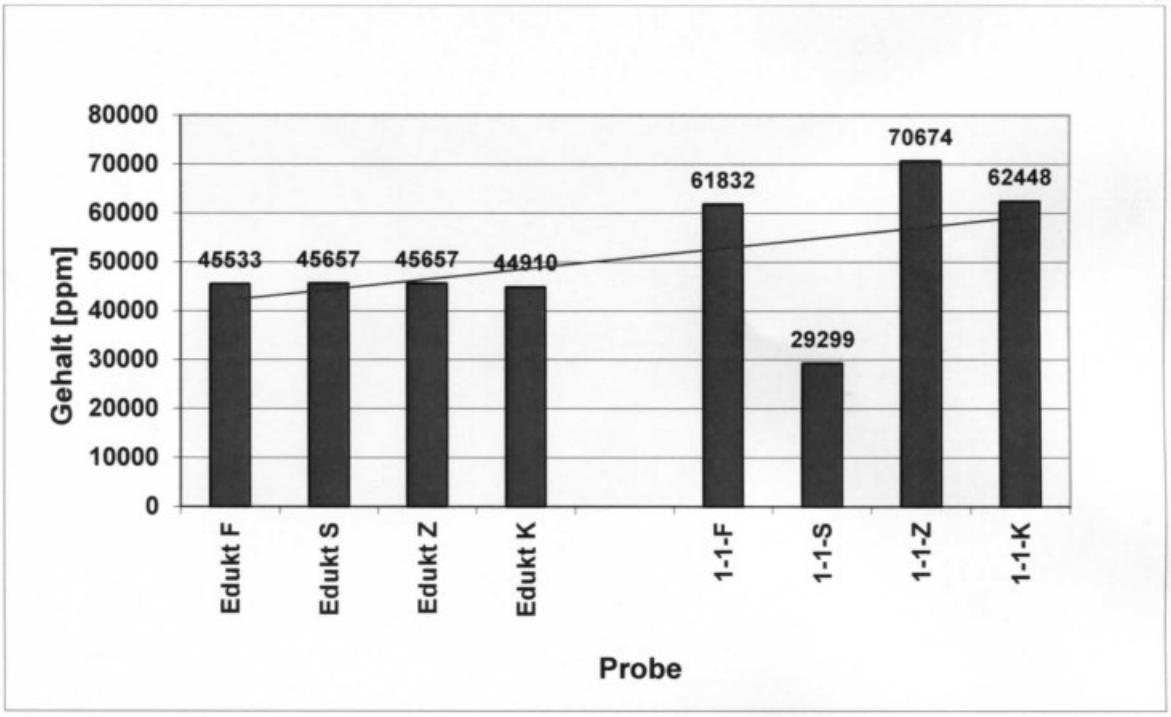


Abb. 20: Eisengehalte der Mischmatrices (50% anorganisch : 50% organisch) zu Beginn und nach 8 Durchläufen, mit Darstellung eines Trends

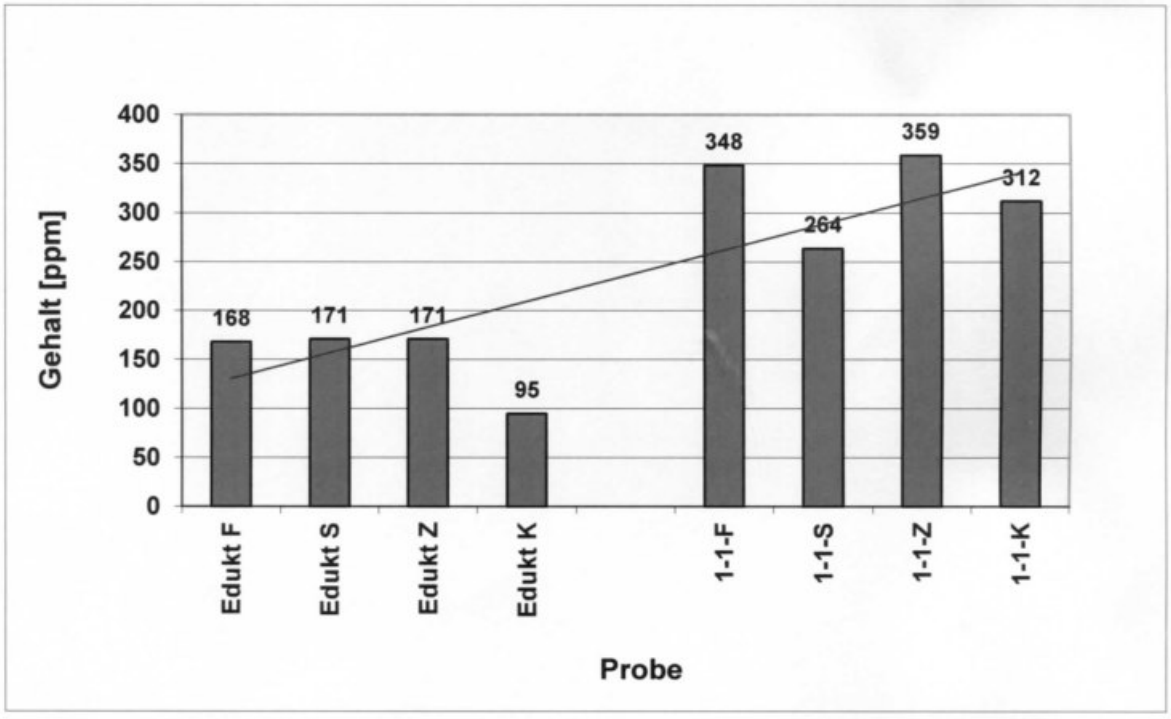


Abb. 21: Mangangehalte der Mischmatrices (50% anorganisch : 50% organisch) zu Beginn und nach 8 Durchläufen, mit Darstellung eines Trends

Schließlich sollte überprüft werden, ob es durch den Retardationseffekt tatsächlich zu einer Anreicherung von Eisen in den Matrices kommt. Hierzu wurden röntgendiffraktiometrische Untersuchungen durchgeführt. Mit dieser Methode können in Substraten enthaltene Phasen, also abgrenzbare, homogene Stoffstrukturen nachgewiesen

werden. Im vorliegenden Fall ist der Nachweis auf die in den Matrices enthaltenen Eisenmineralien, speziell Goethit nach den Durchläufen vorgenommen worden. Unter der einschränkenden Bedingung, dass Goethit in der Regel kristalline Strukturen bildet, welche eine bestimmte Zeit zur Ausbildung benötigen, können die interpretierten Graphiken (Abb. 22-24) nur Anhaltspunkte bieten.

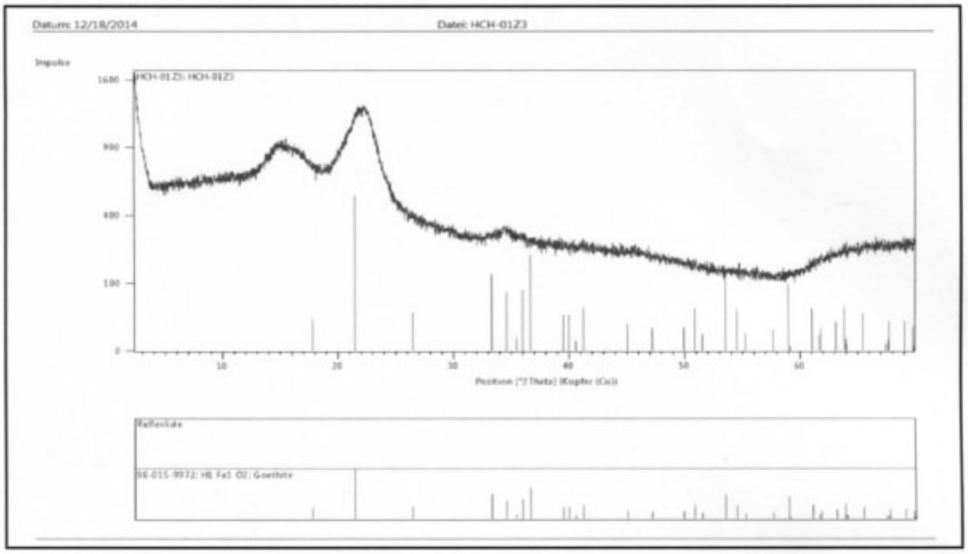


Abb. 22: Ergebnis der röntgendiffraktiometrischen Untersuchung auf Eisenminerale (Goethit) von zerkleinerten Schäben (0-1-Z)

Wie zu erwarten ist, zeigt das Diagramm für die zerkleinerten Schäben nur wenige Signale, die auf das Vorhandensein von Goethit hinweisen.

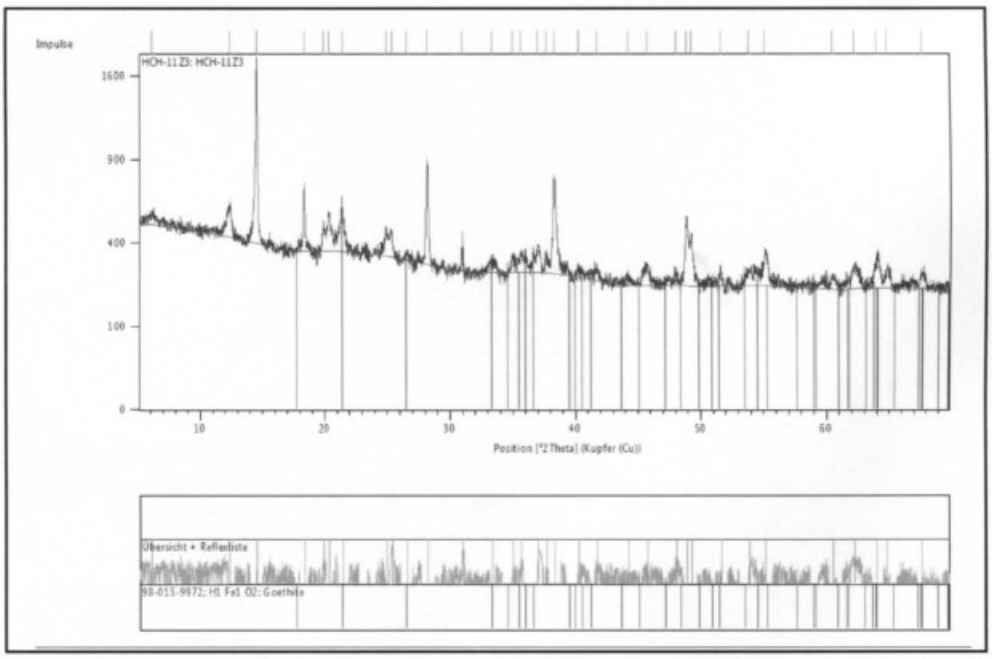


Abb. 23: Ergebnis der röntgendiffraktiometrischen Untersuchung auf Eisenminerale (Goethit) von Mischsubstrat mit zerkleinerten Schäben (1-1-Z)

Da in Mischung mit ARKADO eine deutliche Retardation von Eisen erfolgt ist (vgl. Abb. 20), sind die relevanten Signale bei der Mischmatrix 1-1-Z deutlich ausgeprägt (Abb. 22). Beide Befunde belegen somit den positiven Effekt des Prozesses.

Nun wird in jedem Fall die Sorption der Ionen an der anorganischen Matrix (ARKADO) hierbei eine vorrangige Rolle spielen. So muss im dritten Schritt verglichen werden, wie die Ergebnisse dieser Untersuchung für das Mischsubstrat mit den nicht zerkleinerten Schäben aussehen, deren Effizienz einer Bindung entsprechend Abbildung 20 deutlich geringer ist. Tatsächlich ist die Ausprägung der relevanten Signale im Diffraktogramm deutlich geringer (Abb. 24).

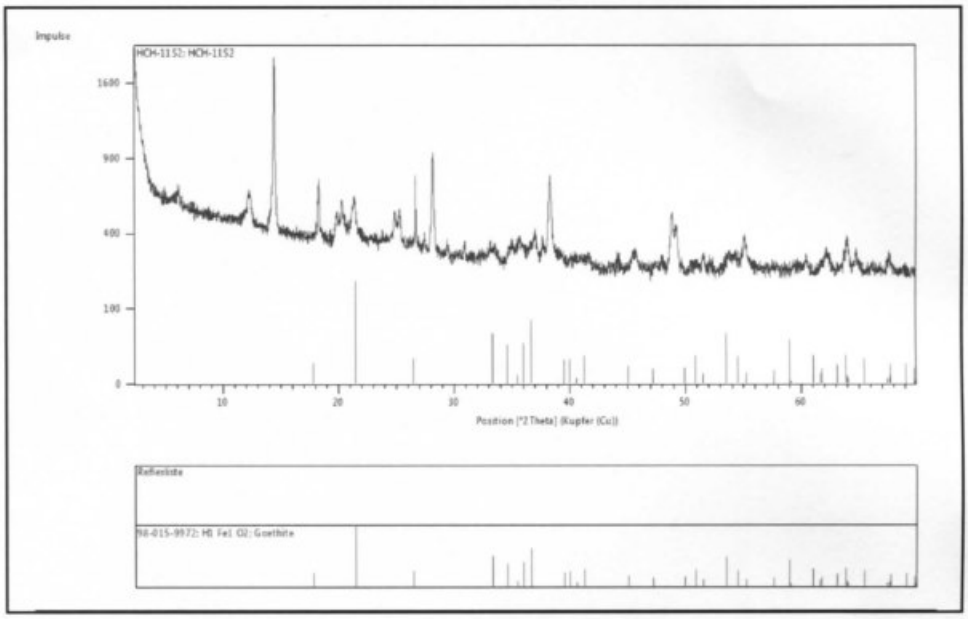


Abb. 24: Ergebnis der röntgendiffraktiometrischen Untersuchung auf Eisenminerale (Goethit) von Mischsubstrat und Schäben (1-1-S)

2.3 Optimierung der verfahrenstechnischen Schritte

Die größte Schwierigkeit, ein entsprechendes Resümee zu ziehen, ergibt sich aus den Unterschieden in den Zustandsgrößen der verwendeten eisenhaltigen Wasserproben. Unbestritten sind die Ergebnisse, welche mit dem sauren AMD erzielt worden sind (Abschnitt 2.2.1), sehr ermutigend.

Weniger deutlich, aber durchaus noch positiv zu bewerten, erscheinen die Versuche mit eisenhaltigem Wasser aus ehemaligen Braunkohletagebauen. Da hier der Anteil von partikulären Fe^{3+}-Verbindungen deutlich höher ist, resultierten einige methodische Schwierigkeiten. So zum Beispiel konnte die Anwendung photometrischer Methoden infolge der starken Trübung nicht zielführend sein.

Um technologische Ansätze zu finden, wurden bei der Versuchsreihe 2.2.2 keine Substratschichtungen genutzt, sondern Mischungen der Matrices eingesetzt. Dies erwies sich im Nachhinein als nicht besonders günstig, da infolge der hohen Fe^{3+}-Belastung ein stärker reduzierendes Milieu hilfreich gewesen wäre. Im Ergebnis dessen ist die Änderung der Redoxpotentials im Sickervorgang nicht so deutlich ausgeprägt gewesen.

Desweiteren lag der pH-Wert des Ausgangsmaterials nahe dem Neutralpunkt, so dass die Puffereigenschaften der mineralischen Komponenten nicht zum Tragen kamen. Es wäre also zusätzlich zu untersuchen, wie die Ergebnisse einer Retention von eisenhaltigen Wässern aus den ehemaligen Braunkohlebergbau aussehen, welche durch Sulfidoxidation einen hohen Säuregrad aufweisen. Allerdings kann man hierfür aus den Ergebnissen der Versuche mit dem extrem sauren AMD bereits wichtige Analogien ableiten.

Es lassen sich nachstehende, verfahrenstechnisch relevante Schlussfolgerungen ziehen:

2.3.1 Für die Nutzung von Retentionseffekten der Hanfbestandteile eignen sich besonders die Fasern, Kollerschäben sowie zerkleinerte Schäben. Dies bedeutet, dass bei diesen organischen Matrices die stereometrischen Oberflächeneigenschaften, vor allem das Volumen-Oberflächen-Verhältnis, eine große Rolle spielen.

2.3.2 In jedem Fall sind Mischungen mit dem Mineralgemisch ARKADO zu empfehlen, da dieses Material infolge seiner mineralogischen Strukturen hervorragende Retentionseigenschaften besitzt, problemlos und preiswert zu beziehen ist und hinsichtlich seiner Eignung für die Entwicklung geschlossener Stoffkreisläufe (vgl. Abschnitt 2.4) umfangreich getestet worden ist.

2.3.3 Es sind für weiterführende Untersuchungen Säulen mit größeren Volumina zu verwenden, um den Anteil an Randeffekten respektive Kurzschlussströmungen deutlich zu verringern. Diese Untersuchungen waren im Rahmen der finanziellen und zeitlichen Randbedingungen nicht möglich.

2.3.4 Bei höheren Anteilen partikulärer Fe^{3+}-Verbindungen im Wasser sollte zunächst eine Schicht organischer Matrix durchsickert werden, um infolge der entstehenden Sauerstoffarmut ein niedriges Redoxpotential zu erzeugen, welches zur Reduktion des partikulären Eisens zu Fe^{2+}-Ionen führt. In den darunter liegenden Lagen und der unterlagernden Schicht, welche die mineralische Komponente ARKADO enthält, können dann diese Ionen sorbiert werden.

2.3.5 Auszuloten ist auch, wie lange der Retentionseffekt anhält. Im Rahmen der durchgeführten Versuche waren
- für die AMD ein Zeitraum von 3 bis 4 Stunden,
- für die Wässer aus dem ehemaligen Braunkohlentagebau je nach Art der organische Matrix 240 min bis 280 min untersucht worden.

2.3.6 Erst durch Langzeitversuche kann man auf die Kapazität der Retention sowie deren Andauer bestimmen. Die ist naturgemäß in dem kurzen Zeitansatz, der für die genehmigte Projektdauer zur Verfügung steht, nicht möglich gewesen.

4. Beurteilung ausgewählter Endprodukte hinsichtlich ihrer Kompostierbarkeit

4.1 Im Prinzip wäre das Endprodukt, welches durch diese Prozessdynamik entsteht, kompostierbar, denn der organische Gehalt beträgt 50% und ist porös, so dass sich ein schneller mikrobieller Besatz ausbilden kann. Auch der günstige Einfluss auf die Substratreaktion, welche durch die zweite Hälfte des Anteils, der aus der anorganischen Matrix (= ARKADO) besteht, würde den Kompostierungsprozess beschleunigen.

4.2 An den Oberflächen dieser Matrices sind zudem kationische Nährstoffe gebunden, welche den Baustoffwechsel der beteiligten Mikroorganismen beschleunigen könnten.

4.3 ARKADO ist zudem als ein ausgezeichneter Sorbent für Phosphorverbindungen bekannt, eine Bindung von pflanzenverfügbaren Stickstoff (NO_3^-) ist gleichfalls möglich.

4.4 Infolge des hohen C/N-Verhältnisses, hervorgerufen durch den Anteil an Lignin und Ölen (= stickstofffreie Kohlenwasserstoffverbindungen) erscheint es sinnvoll, natürliche Stickstoffquellen hinzuzugeben.

4.5 Die Verwendung dieses Materials zur Schließung natürlicher Stoffkreisläufe hängt allerdings davon ab, inwieweit Schadstoffe in dem zu reinigenden Wasser vorhanden sind. Dies wäre durch ein vorheriges Screening und nachfolgendes Monitoring herauszufinden. Der entstehende Kompost muss entsprechend gesetzlicher Regelungen auf seine Unbedenklichkeit hin getestet werden.