

1 Mahlattrition – ein neuer Prozeß für die Reinigung mineralischer Reststoffe

Die Mahlattrition ist ein neu entwickelter mechanischer Reinigungsprozeß für die Feinfraktionen kontaminierter Böden und mineralischer Abfälle, bei denen die Kontaminationen an der Partikeloberfläche haften [1-5]. Sie wird in weiten Bereichen der Aufbereitung mineralischer Rohstoffe sowie in der Umwelttechnik zur Entfernung von Schadstoffen aus mineralischen Abfällen angewendet. Im Vordergrund steht nach *Neeße* [1] und anderen Autoren [3,6-9] die Reinigung von Ölsanden, Sandfangrückständen sowie kontaminierter Böden in naßmechanischen Aufbereitungsanlagen. Schwerlösliche Schadstoffe im Boden adsorbieren bevorzugt an der Oberfläche von Feststoffteilchen. Partikel mit Korngrößen $< 200 \mu\text{m}$ sind daher wegen ihrer großen spezifischen Oberfläche stark kontaminiert. Bisherige Reinigungsverfahren zeigten in diesem Korngrößenbereich unzureichende Ergebnisse. Am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik und Recycling der Friedrich Alexander Universität Erlangen – Nürnberg wurde dieses mechanische Verfahren zur Reinigung von kontaminierten mineralischen Abfällen im Korngrößenbereich $< 200 \mu\text{m}$ entwickelt. Das hier vorgestellte Verfahren ist eine Weiterentwicklung der herkömmlichen Attrition in Rührwerkskugelmøhlen. Durch den Einsatz von Rührwerkskugelmøhlen, der Zugabe von Mahlkörnern und durch das Einhalten von verschiedenen Verfahrensparametern können Partikel $< 200 \mu\text{m}$ effizient an der Oberfläche gereinigt werden. Diese sogenannte Mahlattrition ist nach *Neeße et al.* [2] ein Spezialfall der mechanischen Zerkleinerung, bei der jedoch ein Partikelbruch bewußt vermieden und nur die oberste Schicht der Partikel abgerieben wird. Adsorptiv an der Partikeloberfläche gebundene Kontaminationen können so entfernt und in einer Feinkornfraktion $< 10 \mu\text{m}$ aufkonzentriert werden.

Das Verfahren der Mahlattrition benötigt besondere Prozeßbedingungen, um zum einen einen Abrieb der Oberfläche zu ermöglichen und zum anderen einen Bruch der Partikel zu vermeiden. Daher wird das sandige Aufgabegut vor der Mahlattrition bei ca. $20 \mu\text{m}$ zunächst entschlàmmt. Anschließend wird die äußere Schicht der Partikel abgerieben. Die daraus resultierenden Partikel bilden eine hochkontaminierte Feinstfraktion $< 10 \mu\text{m}$, die anschließend in Hydrozyklonen von der gereinigten Grobfraktion abgetrennt wird. Für die Mahlattrition werden herkömmliche langsam drehende Rührwerkskugelmøhlen, wie sie in der Zerkleinerungstechnik üblich sind, ein-

gesetzt [10, 11]. Typische Prozeßbedingungen für die Mahlattrition wurden von *Schricker* [12] und *Neeße et al.* [13] aus dem Bereich der Zerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen entlehnt und sind in Tabelle 1.1 aufgeführt.

Tabelle 1.1: Prozeßparameter für eine erfolgreiche Mahlattrition nach *Schricker* [12]

Mahlkörpergröße / Attritionsgutgröße	[-]	1,5 – 2,0
Feststoffkonzentration der Aufgabesuspension	[Vol- %]	0,5 – 0,56
Spezifischer Energieeintrag	[kWh / t]	20 – 30
Volumenverhältnis Mahlkörper / Attritionsgut	[-]	≈ 1

Zur Mahlattrition liegen inzwischen Erfahrungen aus dem Laborbetrieb bis zum großtechnischen Einsatz vor [2, 5, 13].

Im folgenden wird der Prozeß der Mahlattrition mit seinen Spezifika rein phänomenologisch beschrieben.

Durch die Zugabe von Mahlkörpern zu dem Attritionsgut kann die Beanspruchung der Attritionsgutpartikel wesentlich intensiviert werden. Dies entspricht der Wirkung von Mahlkörpern in Rührwerkskugelmöhlen. Die Abbildung 1.1 zeigt schematisch die Änderung der Korngrößenverteilungsdichte durch die Mahlattrition.

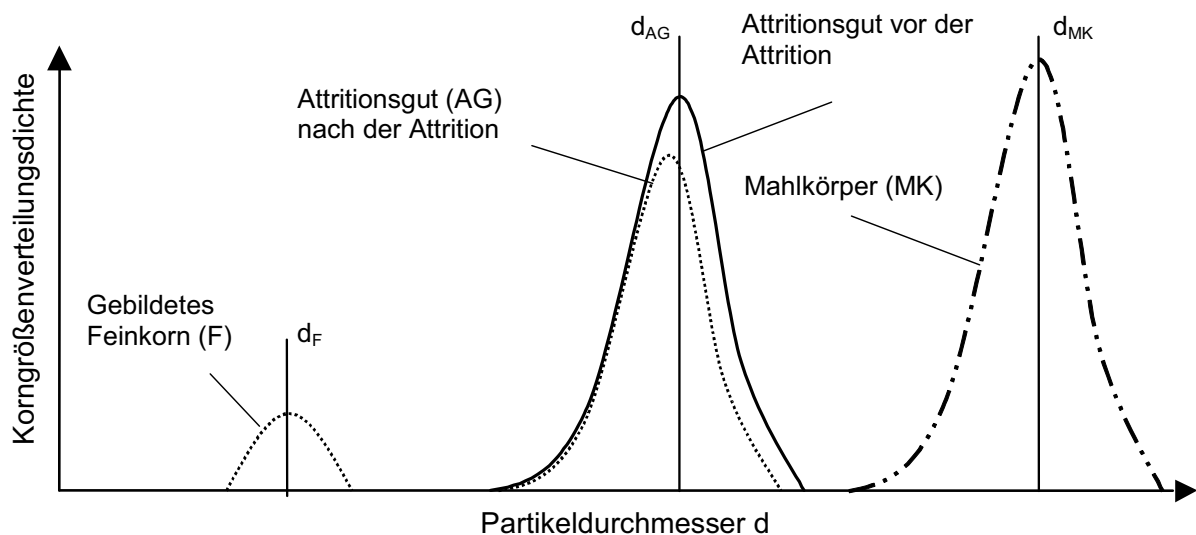


Abbildung 1.1: Veränderung der Korngrößenverteilungsdichte eines Ausgangsmaterials durch die Mahlattrition (schematisch)

Die Aufgabesuspension enthält Attritionsgut, Mahlkörper und Wasser. Das Attritionsgut und die Mahlkörper besitzen jeweils eine enge Korngrößenverteilung und sind durch eine ausreichend große Mischungslücke voneinander getrennt. Dies erleichtert nach der Mahlattrition die sortenreine Abtrennung der Partikel von den Mahlkörpern. Durch die Mahlattrition wird das Attritionsgut abgerieben, es entsteht Feingut in einem Korngrößenbereich $< 10\ \mu\text{m}$. Das Attritionsgut wird durch diesen Prozeß geringfügig feiner, der Modalwert (d_{50}) verschiebt sich in Richtung kleinerer Partikeldurchmesser und auch das Maximum des attritierten Attritionsguts liegt unterhalb des Maximums des Aufgabeguts. Je nach Korngrößenverteilung des Aufgabegutes entsteht zwischen Feingut und attritiertem Material eine Mischungslücke. Das gebildete Feingut und das attritierte Material sind in Abbildung 1.2 a) zu sehen. Die kleinen Partikel sind alle im Bereich von $10\ \mu\text{m}$, während bei den großen Partikeln schon erste Anzeichen für eine Rundung der Kanten zu erkennen sind. Dieses Merkmal ist jedoch nicht so stark ausgeprägt, da die Attritionsdauer nur 1 min betrug. Abbildung 1.2 b) zeigt die Partikel des Attritionsguts nach einer Attritionsdauer von 10 min. Die Rundungen an den Partikeln zeigen deutlich einen erfolgten Abrieb.

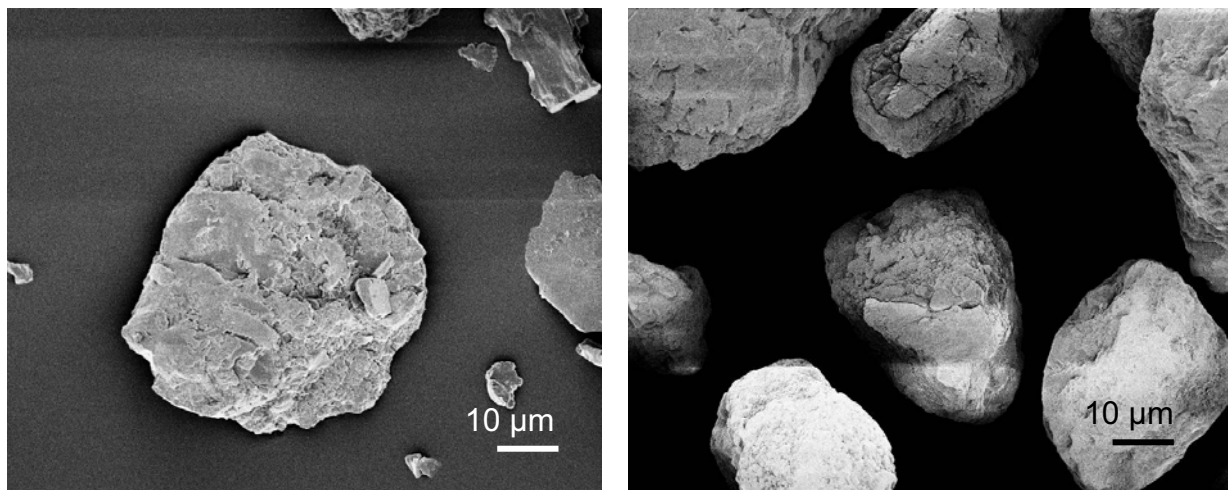


Abbildung 1.2: REM Aufnahme von attritierten Quarzpartikeln

a) nach 1 min Attritionsdauer mit abgeriebenem Feinkorn b) nach 10 min Attritionsdauer

Das gebildete Feinkorn beeinflusst im wesentlichen den weiteren Prozeß der Mahlattrition. Es legt sich zwischen die Attritionsgutpartikel und die Mahlkörper, verdrängt so das Suspensionswasser aus dem Lückenvolumen zwischen den Mahlkörpern und dem Attritionsgut. Folglich verändert sich das Lückenvolumen der Suspension der

Mahlraumfüllung aus Mahlkörpern und Attritionsgut und damit auch die Viskosität der Mahlraumfüllung. Durch diese Einlagerung des produzierten Feinkorns und die damit einhergehende Viskositätsänderung wird zunehmend eine effiziente Übertragung der Energie von Mahlkörper auf das Attritionsgut behindert und damit die weitere Feinkornproduktion reduziert. Dies zeigt sich in Abbildung 1.3 bei der zeitlichen Entwicklung von Feinkornproduktion und gemessenem Drehmoment während eines Attritionsprozesses. Der Zuwachs der Feinkornproduktion nimmt über die Zeit hin ab. Das Verfahren der Mahlatritition ist demnach ein sich selbst verlangsamender Prozeß. Zugleich nimmt das gemessene Drehmoment ab und erreicht ein gleichbleibendes Niveau. Dies hat im wesentlichen drei Gründe:

1. Das Feinkorn wirkt zwischen den größeren Partikeln wie ein Schmierfilm,
2. Durch die Attritionswirkung werden die Attritionsgutpartikel gerundet und bieten beim Reibungsstoß weniger Rollwiderstand (Abbildung 1.5 b)
3. Das gebildete Feinkorn verdrängt das Suspensionswasser aus dem Lückenvolumen der Mahlraumfüllung und schwimmt an der Oberfläche der Mahlraumfüllung.

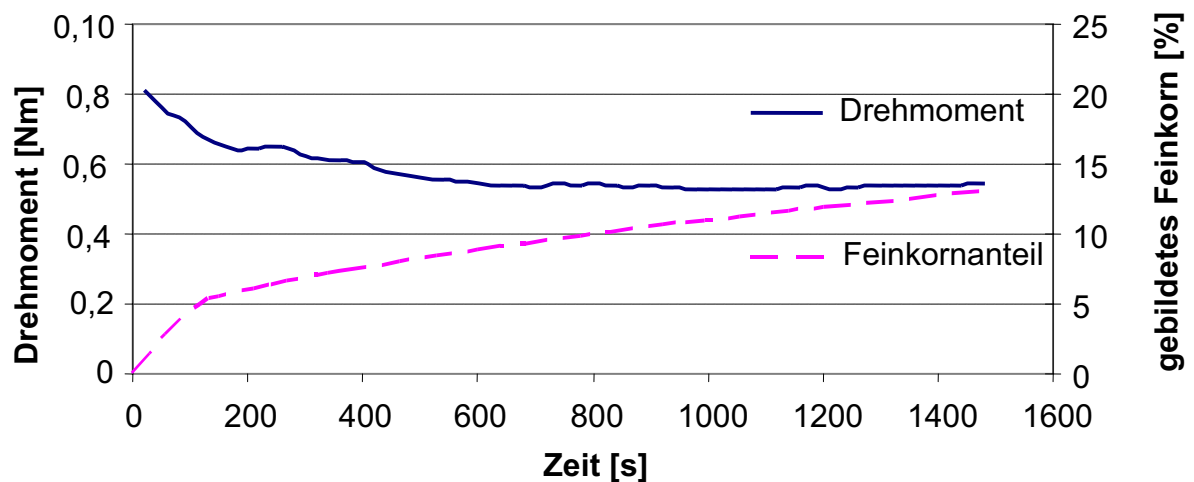


Abbildung 1.3: Zusammenhang zwischen neu gebildetem Feinkorn und Drehmoment über der Attritionsdauer

Ferner wurde festgestellt, daß die Feststoffvolumenkonzentration c_v , die Art und Menge der Mahlkörper, die Rührerdrehzahl n und die Attritionszeit t den Prozeß bestimmen.

Die Wirkung der Mahlkörper muß bei der Mahlattrition jedoch begrenzt werden, um einer Zerkleinerung entgegenzuwirken. Deshalb wurde die Feststoffkonzentration erhöht. Damit findet kaum Prallbeanspruchung bei einem Kontakt zwischen Mahlkörper und Attritionsgutpartikel statt und es erfolgt fast ausschließlich eine Reibbeanspruchung. Als optimal hat sich dabei der Übergang zwischen dem fließfähigen und dem pastösen Zustand der Suspension, bestehend aus Mahlkörper, Attritionsgut und Wasser, im Bereich > 40 Feststoffvol- % erwiesen. Dann ist die mittlere freie Weglänge zwischen den einzelnen Stoßpartnern so gering, daß fast ausschließlich Reibungsstöße d.h. gleitende Kontakte zwischen den Stoßpartnern stattfinden, die nicht zum Bruch der Partikel führen.

Mahlattrition zur Reinigung von kontaminiertem Material

Den erfolgreichen Einsatz der Mahlattrition für die Dekontamination von mineralischem Material haben *Schricker* [14] und *Schaaff* [15] belegt. Bei der Reinigung von Sandfangrückständen wurden Dekontaminationsgrade (Gl. (1.1)) von bis zu 80 % erreicht.

$$\varepsilon = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \quad (1.1)$$

ε	Dekontaminationsgrad	[-]
c_0	Schadstoffkonzentration in der Aufgabe	[mg / g Probe]
c_1	Schadstoffkonzentration nach der Attrition	[mg / g Probe]

Abbildung 1.4 zeigt eine Gegenüberstellung von verschiedenen Attritionsvarianten: Eine mineralölkontaminierte Sandfraktion der Korngröße 315 – 1000 µm ohne Zusatz von Mahlkörpern attritiert (a), dann dieselbe Fraktion mit Mahlkörpern mahlattritiert (b) und schließlich eine mineralölkontaminierte Sandfraktion der Korngröße 63 – 150 µm mahlattritiert (c). Nach der Attrition wurde das Attritionsgut bei < 10 µm entschlämmt, die Masseanteile der Feinfraktionen bestimmt und der Dekontaminationsgrad der Grobfraktion bestimmt.

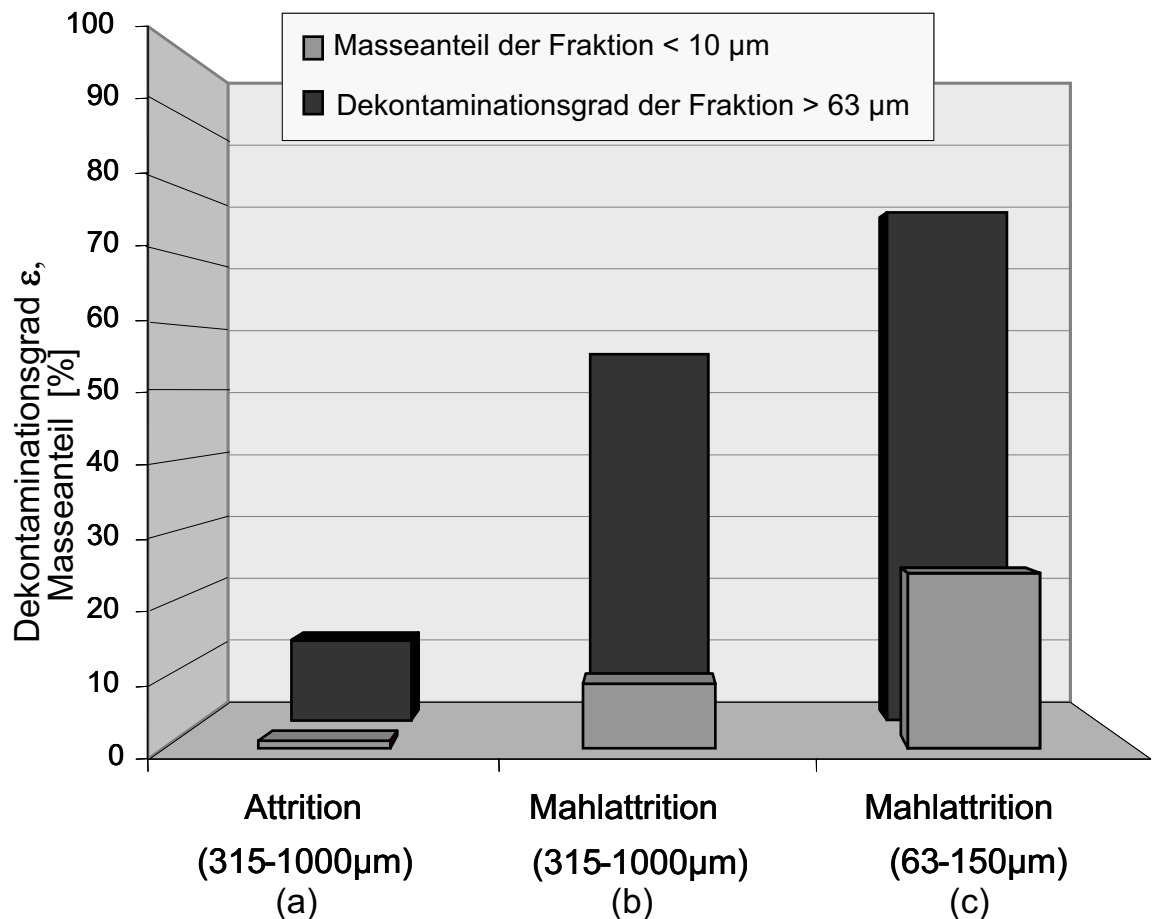


Abbildung 1.4: Dekontaminationsgrad und Masseanteile der Fraktion < 10 µm bei verschiedenen Sandfraktionen nach einer Attritionsbehandlung nach *Schricker* [2]

Deutlich ist hier zu erkennen, daß eine herkömmliche Attrition (Abbildung 1.4 a) in diesem Korngrößenbereich kaum Feinkorn produziert. Dementsprechend liegt der Dekontaminationsgrad der Grobfraktion nur bei ca. 10 %. Bei der Mahlattrition der selben Fraktion (Abbildung 1.4 b) wird fast 8 % Feinkornanteil erzeugt. Dies führt zu einem Dekontaminationsgrad von 58 %. Bei der Mahlattrition der Fraktion 63 – 150 µm (Abbildung 1.4 c) wurde ein Feinkornanteil von bis zu 20 % erzeugt, und so ein Dekontaminationsgrad von fast 80 % erreicht. Dies zeigt deutlich das Potential der Mahlattrition. Durch einen geringen Abrieb der Partikeloberfläche wird eine hoch kontaminierte Feinfraktion gebildet, und das attritierte gereinigte Grobgut kann unter Umständen wiederverwertet werden.

Ergebnisse zu eigenen Untersuchungen an mit Kohle beschichtetem Gießereisand sind in Tabelle 1.2 exemplarisch aufgezeigt.

Tabelle 1.2: Erzielte Dekontaminationsgrade bei von kohlebeschichtetem Gießereisand (eigene Versuche)

Probenbezeichnung	Attritionsdauer [min]	Schadstoffkonzentration [mg TC/ g]	Dekontaminationsgrad ε [%]
Ausgangssprobe	0	55,75	-
Probe 1	4	6,92	87,6
Probe 2	8	3,83	93,1
Probe 3	16	2,18	96,1

Der Kohlenstoffgehalt (TC, Total Carbon) wurde mit einem TOC Meßgerät bestimmt und der Dekontaminationsgrad ε entsprechend Gl. (1.1) berechnet:

Der Dekontaminationsgrad nimmt mit zunehmender Attritionsdauer deutlich zu. Bereits nach 4 min wird eine Dekontaminationsrate von 87,6 % erreicht. Nach 8 min werden sogar 93,1% erzielt. Nach Verdopplung der Mahlattritionsdauer von 8 auf 16 min resultiert nur noch eine um 3 % höhere Dekontaminationsrate. Mikroskopaufnahmen zeigen Sandpartikel vor und nach einer 4 - minütigen Mahlattrition (Abbildung 1.5).

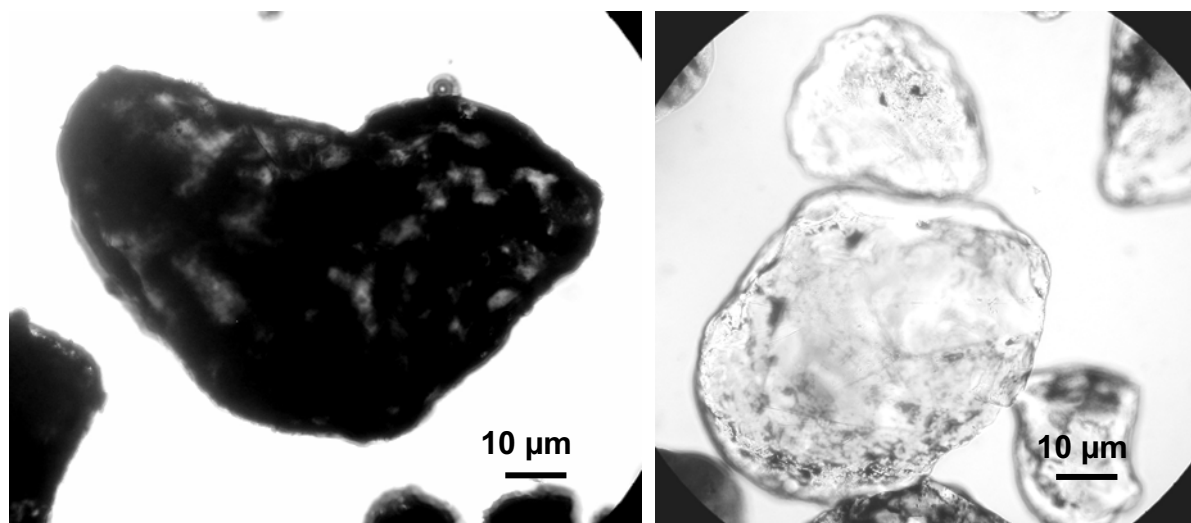


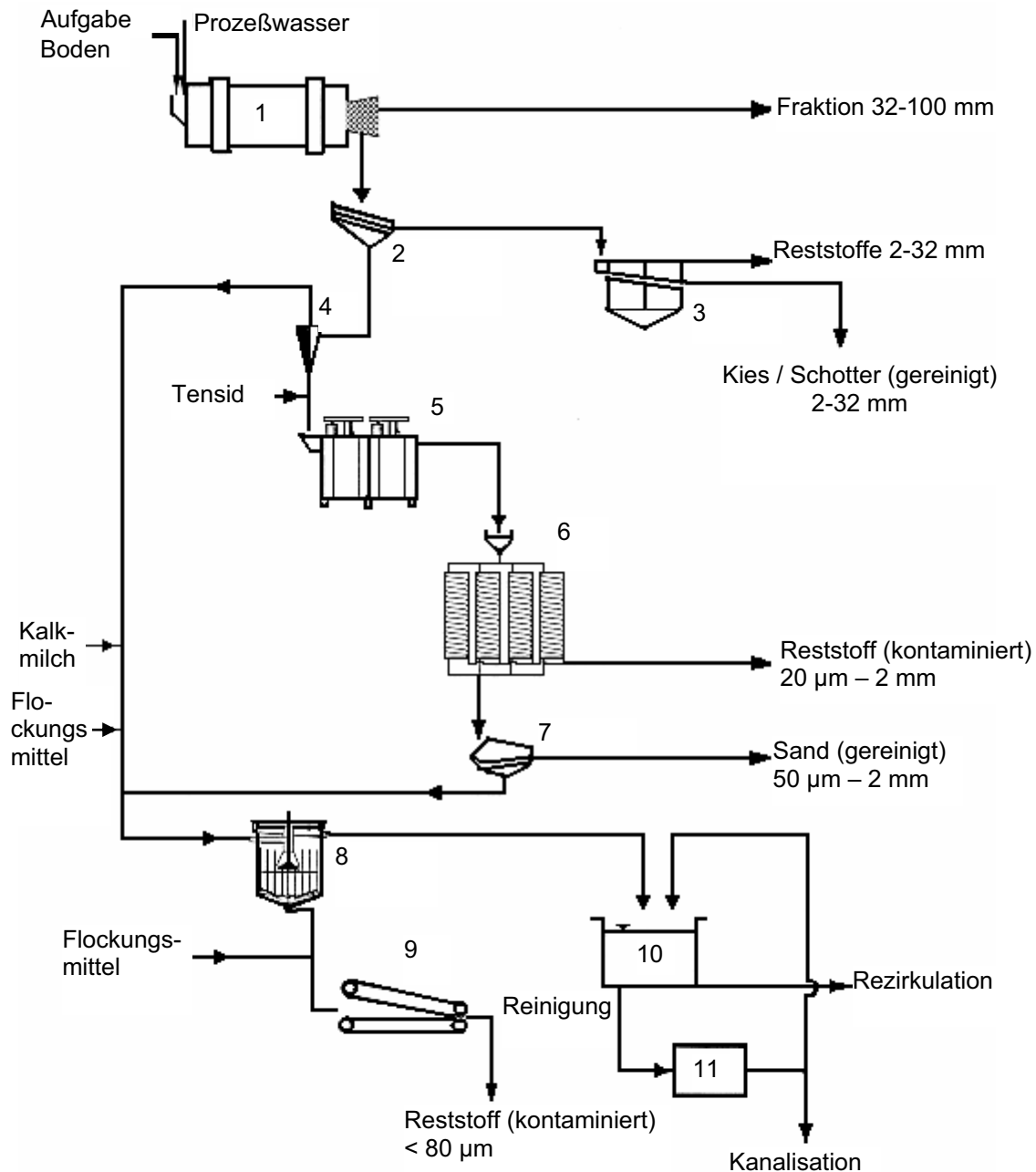
Abbildung 1.5: Mikroskopaufnahmen von kohlekontaminierten Sandpartikeln

a) vor der Mahlattrition

b) nach der Mahlattrition (4 min)

Abbildung 1.5 a) zeigt ein mit Kohle beschichtetes Partikel. In Abbildung 1.5 b) ist die von der Kohle befreite Sandoberfläche zu erkennen. Nur in starken Vertiefungen und tiefergehenden Rissen im Sandpartikel sind noch Kohlereste haften geblieben. Dies verdeutlicht auch gleichzeitig die Einsatzgrenze der Mahlatritition. Ist die Rauigkeit der Attritionsgutpartikel zu hoch, so ist der Einsatz der Mahlatritition nicht effizient. In diesem Fall müßte zu viel Grobkornoberfläche abgerieben werden. Dies ist zum einen energetisch nicht sinnvoll und zum anderen ist die Menge des zu deponierenden kontaminierten Restabfalls zu hoch. Wirtschaftlich und technisch vertretbar ist ein Mahlatrititionsabrieb von bis zu 10% der Ausgangsmasse.

Die Mahlatritition wird bereits großtechnisch zur Reinigung von Straßenkehricht und in der Bodenwäsche eingesetzt [5, 16]. In Abbildung 1.6 ist das Verfahrensfliießbild einer Bodenwaschanlage mit den wichtigsten Komponenten dargestellt [16]. Die Mahlatritition wird hier erfolgreich für die Wäsche der sandigen Fraktion eingesetzt.



Legende:

- | | |
|---------------------|--------------------------|
| 1 Waschtrommel | 8 Hochleistungseindicker |
| 2 Siebmaschine | 9 Siebbandpresse |
| 3 Setzmaschine | 10 Prozeßwassertank |
| 4 Hydrozyklon | 11 Abwasserbehandlung |
| 5 Attritor | |
| 6 Wendelscheider | |
| 7 Entwässerungssieb | |

Abbildung 1.6: Fließbild einer Bodenwaschanlage mit den grundsätzlichen Verfahrensschritten [16]