

**Flockungsuntersuchungen im Labor- und technischem
Maßstab beim Einsatz von Polyelektrolyten an
Hafenschlick-Suspensionen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Gert Oelmeyer
aus Hamburg

Hamburg 2001

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 1998 bis März 2001 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke angefertigt.

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke

Prof. Dr. H.-R. Kricheldorf

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke, für seine Begleitung und Unterstützung der Arbeit sowie die Schaffung optimaler Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. H.-R. Kricheldorf danke ich vielmals für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof Dr. Dr. e.h. F. Meuser und Mitarbeitern (Institut für Lebensmitteltechnologie II, Fachgebiet Getreidetechnologie, Technische Universität Berlin) danke ich für die Bereitstellung von kationischen Stärkeethern sowie für die konstruktive Zusammenarbeit im Rahmen des BML-Verbundprojektes Nr. 96NR201-F.

Herrn Prof. Dr. J. Klein und Mitarbeitern (Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, Technische Universität Braunschweig) danke ich für die Bereitstellung der anionischen Pseudopolysaccharide sowie für die konstruktive Zusammenarbeit im Rahmen des BML-Verbundprojektes Nr. 96NR201-F.

Herrn Dr. U. Fischer, Herrn W. Fischer und Herrn M. Neideck von der Firma Stockhausen, Krefeldt gilt mein Dank für die Bereitstellung synthetischer Flockungshilfsmittel sowie deren Diskussionsbereit und Hilfestellung.

Herrn Prof. Dr. T. Heinze, Universität Wuppertal sowie Frau Dr. V. Haack danke ich für die Zurverfügungstellung kationischer Stärken.

Den Mitarbeitern der Anlage METHA und insbesondere Herrn U. Bracker vom Amt Strom- und Hafenbau danke ich für die Unterstützung bei den technischen Versuchen an den Membrankammerfilterpressen.

Der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzow danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des BML-Verbundprojektes Nr. 96NR201-F.

Abschließend möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises für ihre Unterstützung und kritische Begleitung dieser Arbeit danken. Dabei gilt mein besonderer Dank Herrn Beister, Frau Gosch, Herrn Dr. v. Homeyer, Herrn Krentz sowie Frau Dr. Schittenhelm.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Abwasser - Inhaltsstoffe und Behandlung	1
1.2	Polyelektrolyte als Flockungshilfsmittel in der Abwasserbehandlung	3
1.3	Problemstellung dieser Arbeit	6
2	Hafenschlick – Baggergut aus dem Hamburger Hafen	8
2.1	Entstehung und Entsorgungsproblematik	9
2.2	Aufbereitung und Entsorgung (Anlage METHA)	13
3	Kolloidale Systeme	16
3.1	Einteilung und technische Bedeutung	16
3.2	Entstehung von Oberflächenladungen	19
3.3	Elektrochemische Doppelschicht und Zeta-Potential	20
3.4	Stabilität von Dispersionskolloiden (DLVO-Theorie)	25
3.5	Koagulation und Flockung	28
4	Fest-/Flüssig-Trennung	30
4.1	Flockung mit Elektrolyten (Flockungsmittel)	30
4.2	Flockung mit Polyelektrolyten (Flockungshilfsmittel)	32
4.2.1	Synthetische Polyelektrolyte	33
4.2.1.1	Klassifizierung und Eigenschaften	33
4.2.1.2	Synthese und Toxizität	35
4.2.2	Kationische Stärken	38
4.2.2.1	Chemische Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften von Stärke	39
4.2.2.2	Synthese und Anwendungen von kationisch modifizierten Stärken	42
4.2.3	Anionische Pseudopolysaccharide	46
4.3	Wirkungsprinzipien von Polyelektrolyten in kolloidalen Dispersionen	49
4.3.1	Lösungsstruktur von Polyelektrolyten	49
4.3.2	Adsorption von Polymeren/ Polyelektrolyten an Grenzflächen	52
4.3.3	Mechanismen der Polymerflockung	53
4.3.3.1	Brückenbildungs- und Mosaikhaftungsmodell	54
4.3.3.2	Flockung durch duale Polyelektrolytsysteme	56

4.4 Mechanische Fest/Flüssig-Trennverfahren	58
4.4.1 Filtration	58
4.4.2 Sedimentation	60
4.4.3 Zentrifugation	61
5 Untersuchungsmethoden	62
5.1 Methoden zur Optimierung der Schlammentwässerung	62
5.1.1 Druckfiltration mit der Flockungs- und Entwässerungsapparatur	64
5.1.2 Laborstempelfilterpresse (MARECO-Press)	67
5.1.3 Sedimentationsuntersuchungen (Imhoff-Trichter).....	68
5.2 Methoden zur Charakterisierung von dispersen Systemen	68
5.2.1 Partikelgrößenbestimmung mittels Laserdiffraktometrie (LD)	68
5.2.2 Zetapotential-Bestimmung per Laser-Doppler-Anemometrie (LDA)	71
5.3 Polymeranalytische Methoden	73
5.3.1 Viskosimetrie	74
5.3.2 Polyelektrolyttitration mit Partikelladungsdetektor (PCD)	75
5.3.3 ¹³ C-NMR-Spektroskopie	78
6 Ergebnisse und Diskussion	80
6.1 Charakterisierung der eingesetzten Flockungshilfsmittel und der Hafenschlick-Suspensionen	80
6.1.1 Charakterisierung der eingesetzten Flockungshilfsmittel.....	80
6.1.1.1 Synthetischen Polyelektrolyte	80
6.1.1.2 Kationische Stärken	83
6.1.1.3 Anionische Pseudopolysaccharide	85
6.1.2 Charakterisierung der eingesetzten Hafenschlicksuspensionen.....	87
6.2 Flockungsverhalten von Polyelektrolyten bei der Hafenschlickentwässerung mittels Filtration	91
6.2.1 Monoflockung.....	91
6.2.1.1 Synthetische Polyelektrolyte	92
6.2.1.2 Kationische Stärken	93

6.2.2 Dualflockung.....	99
6.2.2.1 Synthetische Polyanionen / synthetische Polykationen	100
6.2.2.2 Synthetische Polyanionen / Kationische Stärken.....	103
6.2.2.3 Anionische Pseudopolysaccharide / kationische Stärken	112
6.2.2.4 Nichtionische Polymere / Polykationen.....	117
6.2.2.5 Vergleich der Dualsysteme	119
6.3 Adsorptionsverhalten von Polyelektrolyten an der Hafenschlick-Suspension (Zeta-Potential-Messungen)	121
6.4 Technische- und Laborfiltrationsuntersuchungen unter Berücksichtigung der mechanischen Belastung	126
6.4.1 Voruntersuchungen auf Membranfilterpresse mit hoher mechanischer Belastung.....	127
6.4.2 Vergleich Labordruckfiltration und Membranfilterpresse.....	131
6.4.3 Sedimentationsuntersuchungen.....	132
6.4.4 Laboruntersuchungen unter Berücksichtigung der mechanischen Belastung	137
6.4.4.1 Synthetische Polyelektrolyte.....	137
6.4.4.2 Kationische Stärken	141
6.4.4.3 Vergleichsuntersuchungen	147
6.4.5 Untersuchungen auf Membranfilterpresse mit niedriger mechanischer Belastung.....	152
6.5 Filtrationsuntersuchungen an kationischen Stärken unterschiedlichen nativen Ursprungs	156
6.6 Fazit und ökonomische Beurteilung des Einsatzes kationischer Stärken auf der Anlage METHA	160
6.7 Einfluß der mechanischen Belastbarkeit auf die Übertragung von Laborergebnissen auf Membranfilterpressen.....	161
6.7.1 Untersuchungen bei hoher mechanischer Belastung	162
6.7.1.1 Flockungs- und Entwässerungsapparatur FEA	163
6.7.1.2 MARECO-Pressen	165
6.7.2 Untersuchungen bei Variation der mechanischer Belastung	168
6.7.2.1 Flockungs- und Entwässerungsapparatur FEA	169
6.7.2.2 MARECO-Pressen	173
6.7.3 Technische Untersuchungen auf Membranfilterpresse.....	176
6.7.4 Fazit der Untersuchungen mit hochgeladenen synthetischen FHM	180

7 Resümee und Ausblick.....	182
8 Anhang	186
8.1 Experimenteller Teil.....	186
8.1.1 Herstellung von Flockungshilfsmittel-Lösungen.....	186
8.1.2 Untersuchungen zum Entwässerungsverhalten von Schlammsuspensionen	186
8.1.2.1 Druckfiltrationstests	186
8.1.2.2 Sedimentationstests	187
8.1.2.3 Messungen auf MARECO-Pressen.....	187
8.1.2.4 Messungen auf Membranfilterpresse	187
8.1.3 Analytik von Schlammsuspensionen	188
8.1.3.1 Bestimmung des Trockenrückstandes.....	188
8.1.3.2 Bestimmung des Glühverlustes.....	188
8.1.3.3 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung	189
8.1.4 Analytik von Polymeren	189
8.1.4.1 Bestimmung des Trockengehaltes.....	189
8.1.4.2 ¹³ C-NMR-Spektroskopie.....	189
8.1.4.3 Ultraschallabbau.....	190
8.1.4.4 Gefriertrocknung	190
8.1.4.5 Viskosimetrie	191
8.1.5 Laser-Doppler-Anemometrie (Zetapotential-Bestimmung)	191
8.1.6 Polyelektrolyttitration mit Partikelladungsdetektor.....	191
8.2 Sicherheitshinweise.....	192
8.3 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	192
8.4 Literaturverzeichnis	196

1. Einleitung

1.1 Abwasser – Inhaltsstoffe und Behandlung

Abwässer mit kolloidal dispergierten Feststoffen fallen bei unterschiedlichen technischen Prozessen z.B. im häuslichen, landwirtschaftlichen, gewerblichen oder technischen Bereich an. Diese Systeme unterscheiden sich dabei in erheblichem Maße hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Feststoffgehalte. In Tabelle 1.1-A sind Beispiele für unterschiedliche Abwässer gegeben.

Tab. 1.1-A: Beispiele für Abwässer und Schlämme unterschiedlicher Herkunft

Abwasser / Schlamm	Herkunft	Volumen [m ³ /Jahr]	Feststoffgehalt	
			[%]	[t/Jahr]
Klärschlamm ¹	Kommunale Abwasser- behandlung / Deutschland	60·10 ⁶	3-5	3·10 ⁶
Hafensedimente ²	Baggerungen im Hafen Hamburg	2,5·10 ⁶	12	6·10 ⁵
Aluminiumhydroxid- Suspensionen ³	Prozeßabwässer Offset- Druckplatten-Produktion	4,4·10 ⁵	0,5-1	500
Rübenerdeschlamm ³	Zuckerrübenwäsche	4·10 ⁵	10-15	5·10 ⁴
Kieswaschwasser ³	Kiesproduktion	10·10 ⁵	10	1·10 ⁵
Dragiersuspension ³	Tablettierung	~20	30	~9

Für alle diese Abwässer gilt, daß für eine ökonomische und ökologische Weiterverarbeitung bzw. Deponierung der Feststoffe eine möglichst effektive Trennung der flüssigen und der festen Phase notwendig ist. So kann die abgetrennte wäßrige Phase, die oftmals mehr als 90 % der Gesamtmasse darstellt, z.T. ohne oder mit nur geringem Reinigungsaufwand im Prozeßkreislauf wiederverwendet bzw. abgeleitet werden.

Die ökologische Notwendigkeit der Abwasserbehandlung ergibt sich daraus, daß viele dieser Systeme mit Schadstoffen wie Schwermetallen oder organischen Halogenverbindungen

¹ Neitzel V., Iske U. (1998), Dichtl N. (1997)

² Glindemann H. et al (1997)

³ Angaben für jeweils eine Produktionsstätte

kontaminiert sind, die mikrobiologisch nicht oder nur teilweise abgebaut werden und somit aufgrund ihrer Neigung zur Bioakkumulation ein Gefährdungspotential darstellen. In Deutschland ist es z.B. nach dem Wasserhaushaltsgesetz (WHG) gesetzlich vorgeschrieben¹. Abwässer mit gefährlichen Inhaltsstoffen vor der Einleitung in die Kanalisation nach dem Stand der Technik zu behandeln.

Abwasserinhaltsstoffe liegen abhängig von ihrem Dispersitätsgrad in suspendierter (fester), gelöster oder kolloidaler Form vor. Feststoffe zu denen u.a. Sand, mineralische Substanzen oder organische Komponenten (Plankton, Bakterien) gehören, besitzen Partikelgrößen im grobdispersen Bereich oberhalb von 1 μm . Lösliche Verunreinigungen wie Schwermetallionen, Nähr- und Zehrstoffe (z.B. Phosphate, Harnstoff, Fette und Öle) lassen sich dem molekulardispersen Bereich (Größenordnung von kleiner als maximal einige Nanometer) zuordnen. Abbildung 1.1-1 zeigt eine grobe Einteilung von Abwasserinhaltsstoffen nach ihrer Dispersität und den Einfluß der Partikelgröße auf die Sedimentationszeit. Zwischen den Molekülen (hier: Lösungen) und den Festkörpern (hier: Schwebstoffe) liegen die kolloidalen Systeme, wobei deren Dimensionen in der Literatur nicht immer einheitlich abgegrenzt werden².

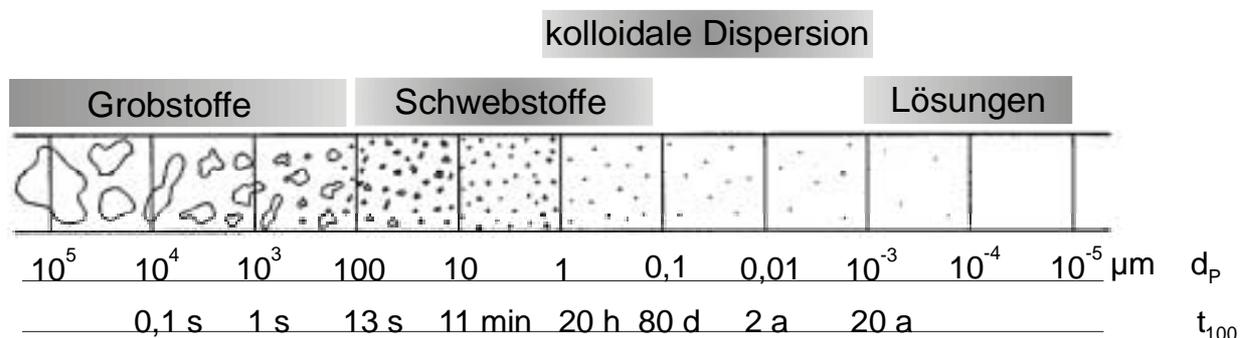


Abb. 1.1-1: Größeneinteilung der Partikel aus Abwässern mit Einfluß des Partikeldurchmessers (d_p) auf die Sedimentationszeit (t_{100})³

Aufgrund der geringen Partikelgröße der Trüb- und Schwebstoffe in den meisten technischen Trüben findet aufgrund der hohen Sedimentationszeiten der Teilchen keine spontane effektive Abtrennung der Feststoffpartikel statt. Eine Beschleunigung der Trennung ist über mechanische Trennverfahren, wie der Filtration auf Siebband- bzw. Membrankammerfilterpressen oder der Zentrifugation in Dekantern, möglich⁴. Für deren effektiven Einsatz ist

¹ 6. Novelle zum WHG vom 11.11.1996

² Antonietti M. (1994); Dörfler H.D. (1994)

³ Burkert H., Horacek H. (1986)

⁴ Blitz E., Czysz W. (1984); Neitzel V., Iske U. (1998)

allerdings eine vorhergehende Agglomeration der Partikel über die Zugabe von Elektrolyten oder Polyelektrolyten notwendig. Dieses wird im nachfolgenden Abschnitt genauer erläutert. In der vorgelegten Arbeit werden Untersuchungen an dem System Hafenschlick durchgeführt, der bei Unterhaltungsbaggerungen im Hamburger Hafen anfällt und mit Schwermetallen und organischen Verbindungen kontaminiert ist¹. Durch diese Baggerungen wird die für den Umschlag der modernsten Seeschiffe notwendige Wassertiefe in den Hafenbecken gewährleistet. Um sichere Wassertiefen für die Containerschiffe der neuesten Generation zu garantieren, wurde zusätzlich im Jahre 1999 die Fahrtrinne der Unterelbe auf einen tideunabhängige Tiefe von 13,80 m ausgebagert².

Die jährlich etwa 2,5 Millionen m³ Baggergut mit einem Feststoffanteil von ca. 600.000 t werden dabei seit 1993 in der Anlage METHA III (Mechanische Trennung von Hafensedimenten) nach modernstem Stand der Umwelttechnik aufgearbeitet. Hierbei werden nicht kontaminierte Anteile (Sandfraktion) abgetrennt und die belastete Feinschlickfraktion nach Entwässerung auf einen Trockengehalt von über 55% deponiert, was in Kapitel 2 genauer ausgeführt wird³. Die Flockungshilfsmittelzugabe erfolgt hierbei nach dem im Rahmen vorhergehender Arbeiten entwickelten doppelten Dualverfahren⁴.

1.2 Polyelektrolyte als Flockungshilfsmittel in der Abwasserbehandlung

Wie im vorhergegangenen Abschnitt beschrieben, sind die Partikelgrößen der kolloidalen Abwasserpartikel oftmals so klein, daß für den rationellen Einsatz mechanischer Fest/Flüssig-Trennverfahren eine Agglomeration zu größeren Partikeln notwendig ist. Da die meisten Partikel wie z.B. Tonminerale über eine negative Oberflächenladung verfügen, treten zwischen den einzelnen Partikeln Abstoßungskräfte auf, die eine Zusammenlagerung der Partikel verhindern (siehe Kapitel 3). Zur Verringerung oder Überkompensation dieser Abstoßung werden deshalb zumeist entgegengesetzt geladene Elektrolyte oder Polyelektrolyte zugegeben.

Polyelektrolyte adsorbieren aufgrund ihrer Ladungen an den Oberflächen der dispergierten Feststoffpartikel, wodurch eine Interaktion mit weiteren Feststoffpartikeln möglich wird. Aus

¹ Maaß B. (1993)

² Internetseite: www.hafen-hamburg.de

³ Bracker U. (1993); Detzner H.D. (1994); Netzband A. (1994); Bode W. (1997)

⁴ Kulicke W.-M. et al. (1993) (1)

der resultierenden Agglomeration der kolloidalen Teilchen zu großvolumigen Flocken ergibt sich eine deutliche Erhöhung der Trenngeschwindigkeit¹.

In der heutigen Zeit werden verstärkt die als Flockungshilfsmittel bezeichneten Polyelektrolyte eingesetzt. Diese besitzen gegenüber den zumeist als Elektrolyten zugesetzten Eisen- und Aluminiumsalzen eine Reihe von Vorteilen, z.B. hinsichtlich der mechanischen Stabilität gegenüber den in technischen Prozessen auftretenden Scherbeanspruchungen². Des weiteren liegt die Einsatzkonzentration an Flockungshilfsmitteln für eine optimale Phasentrennung im ppm- bis Prozentbereich des Gesamtfeststoffgehaltes, während bei der Entwässerung mit Metallsalzen durch die zusätzliche Zugabe ladungsneutraler Zuschlagsstoffe (z.B. Asche oder Kalk) die Gesamteinsatzmenge bis zu 50% des Gesamtfeststoffes ausmachen kann³.

Als Flockungshilfsmittel werden dabei fast ausschließlich synthetische Polyelektrolyte, insbesondere auf Polyacrylamidbasis, eingesetzt, da diese hinsichtlich Ladungscharakter, Ladungsdichte (Ionogenität) und Molmasse der jeweiligen technischen Applikation angepaßt werden können. Polyacrylamid-copolymere lassen sich dabei durch Emulsionspolymerisation mit Molmassen bis zu 10^7 g·mol⁻¹ herstellen⁴. Als Beispiel für eine weitere Gruppe synthetischer Flockungshilfsmittel sollen hier die Homo- und Copolymere des Diallyldimethylammoniumchlorids (DADMAC) erwähnt werden, die allerdings nur bis zu erheblich geringeren Molmassen synthetisiert werden können.

Als problematisch hat sich dabei erwiesen, daß in Handelsformen von synthetischen Flockungshilfsmitteln z.T. toxische Restmonomeranteile und Additive enthalten sind⁵. Trotz sorgfältiger Qualitätskontrolle ist daher der Einsatz von synthetischen Polyelektrolyten in der Trinkwasseraufbereitung in Japan und der Schweiz verboten und ist in Deutschland gesetzlich reglementiert⁶. Des weiteren kommt es aufgrund ihrer mangelnden biologischen Abbaubarkeit⁷ infolge von Überdosierungen oder bei landwirtschaftlicher Verwertung von konditionierten Schlämmen zur Akkumulation dieser Prozeßhilfsmittel in Gewässern oder Böden. Ebenso ergeben sich für die Emulgatoren und die kationisch modifizierten Polyacrylamide Probleme aufgrund ihrer ökotoxischen Eigenschaften, da diese über eine gewisse Fischtoxizität verfügen⁸.

¹ Bratby J. (1980); Lagaly G. (1986)

² Schulze H.J. (1992)

³ Rose G.R. (1987); Neitzel V., Iske U. (1998)

⁴ Burkert H., Horacek H. (1986)

⁵ Bolto B.A. (1995)

⁶ Letterman R.D., Pero R.W. (1990)

⁷ Augusta J. et al. (1992)

⁸ Schumann H. (1997)

Unter diesem Gesichtspunkt haben in den letzten Jahren die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten nachwachsender Rohstoffe zunehmende Beachtung gefunden¹. Gründe hierfür liegen einerseits am steigenden Energiebedarf einer wachsenden Weltbevölkerung und andererseits in den Bestrebungen zur Herstellung von ökologisch und gesundheitlich unbedenklichen Produkten. Für die Fest/Flüssig-Trennung ergibt sich daraus die intensive Forschungsbemühung neue Anwendungsmöglichkeiten für Biopolymeren im Bereich der Abwasserreinigung zu erschließen. Hierbei ist insbesondere der Einsatz kationisch modifizierten Stärken interessant. Diese Verbindungen besitzen im Moment den größten Marktanteil bei den nativen Flockungshilfsmitteln, da sie als Retentionshilfsmittel in der Papierindustrie eingesetzt werden².

Neben dem Einsatz einzelnen Flockungshilfsmittel, der sogenannten Monoflockung, versprechen kombinierte Verfahren wie die Dualflockung synergistische Effekte durch die Kombination mehrerer entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte. U.a. konnte so bei der Papierstoffentwässerung eine verbesserte Retention von Füllstoffpartikeln und Fasern erreicht werden³. Wie schon vorhergehend erwähnt, konnte auch bei der Entwässerung von Hafenschlick durch ein solches kombiniertes Verfahren, die doppelte Dualflockung, eine verbesserte Trenneffektivität bei gleichzeitiger Verringerung der Gesamtpolymereinsatzkonzentration erzielt werden⁴.

Somit ist auch der Ersatz synthetischer Polyanionen durch solche auf Polysaccharidbasis von Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit werden dabei sogenannte anionische Pseudopolysaccharide eingesetzt, die durch polymeranaloge Reaktionen an Polymeren auf Basis von Vinylsacchariden hergestellt wurden. Die eingesetzten Flockungshilfsmittel werden in Abschnitt 4 näher erläutert.

¹ Eggersdorfer M. et al. (1992); Eggersdorfer M. (1994); Waskow F. (1998)

² Hofreiter B.T. (1981)

³ Frankle W.E., Sheridan W.E. (1976); Begala A.J. (1993); Petzold G. et al (1995)

⁴ Kulicke W.-M. (1993) (1)

1.3 Problemstellung dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit sollten mehrere miteinander zusammenhängende Problemstellungen bearbeitet werden, die sich aus den oben beschriebenen Zusammenhängen ergeben. Zum einen sollte am Beispiel der Entwässerung des Hafenschlicks aus dem Hamburger Hafen überprüft werden, inwieweit ein Ersatz der technisch eingesetzten synthetischen Flockungshilfsmittel durch solche auf Basis nachwachsender Rohstoffe möglich ist. Hierfür stand ein Probensatz an kationischen Stärken zur Verfügung, die mittels Kochextrusion hergestellt wurden¹. Dieses Verfahren ermöglicht es, Stärkederivate mit hohen Kationizitäten bei niedrigen Kosten herzustellen. Aus diesen sollten in Laboruntersuchungen die wirksamsten ausgewählt werden. Diese werden dann in Kombination mit anionischen Pseudopolysacchariden und synthetischen Polyanionen auf ihre Wirksamkeit in der Fest/Flüssig-Trennung untersucht. Hierbei wird ein Schwerpunkt auf den Dualflockungsuntersuchungen liegen, da bekannt ist, daß sich das eher schlechte Entwässerungsverhalten der kationischen Stärken durch Kombination mit geeigneten Polyanionen steigern läßt². Für solche Optimierungsuntersuchungen im Labormaßstab werden in der Literatur eine Vielzahl von Methoden beschrieben. Zu diesen gehören z.B. der CST-Test³, Sedimentationsversuche (Jar Test)⁴ oder Strömungspotential-Messungen⁵. Weiterhin läßt sich die Flockengröße in einem Faseroptischen Flockungssensor (FOFS)⁶ oder über digitale Bildanalyse als Größenverteilung⁷ bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit werden hierfür Labordruckfiltrationsmethoden eingesetzt, insbesondere eine patentierte Labordruckfiltrationsapparatur, mit der Preßvorgänge auf Filterpressen simuliert und die Entwässerungseffektivität über einen sogenannten dimensionslosen Entwässerungsindex quantifiziert werden kann⁸.

Auf Basis der Ergebnisse dieser Laboruntersuchungen sollen dann technische Versuche auf einer Membrankammerfilterpresse durchgeführt werden, um die Laborergebnisse auf ihre praktische Übertragbarkeit hin zu überprüfen. Dafür wird mit der Kammerfilterpresse direkt auf der Anlage METHA gemessen, um so nah wie möglich an die realen Bedingungen zu kommen.

¹ Esan M. et al. (1996)

² Hunt W.G., Belz R.J. (1975)

³ Gale R.S. (1977)

⁴ Kemmer F.N., McCallon J. (1979)

⁵ Nitzsche R., Müller M. (1992); Dental S.K., Abu-Orf M.M. (1993)

⁶ Eisenlauer J., Horn D. (1983); Eisenlauer J., Horn D. (1985); Bartelt A. et al. (1994)

⁷ Schröder C. et al. (1998)

⁸ Böhm N. (1996)

Begleitend zu den Untersuchungen der Entwässerungseffektivität soll auch eine Untersuchung der Flockungsmechanismen durchgeführt werden. Hierfür steht ein Zeta-Potential-Meßgerät zur Verfügung, daß es ermöglicht, die Änderung der Partikelladung in Abhängigkeit von Art, Konzentration und Zugabereihenfolge der Polymere zur Suspension zu untersuchen¹. Die Änderung der Partikelladung ist dabei charakteristisch für den vorliegenden Flockungsmechanismus und hängt u.a. stark von polymerspezifischen Faktoren, wie der Molmasse oder Ladungsdichte, ab. Mechanistische Aspekte der Dualflockung wurden dabei bisher erst in Ansätzen für die Systeme Klärschlamm² und Papierstoff³ untersucht.

Neben diesen Untersuchungen zum Einsatz von Polymeren auf Polysaccharidbasis sollen in einem weiteren Abschnitt Untersuchungen an einer Reihe synthetischer Flockungshilfsmittel durchgeführt werden. Dabei werden Untersuchungen an zwei Druckfiltrationslabormethoden durchgeführt und diese mit entsprechenden Messungen auf der Membrankammerfilterpresse verglichen. Die eingesetzten Polymere unterscheiden sich dabei hinsichtlich ihrer strukturellen Parameter wie Molmasse, Ladungsdichte und Copolymerzusammensetzung. Besondere Beachtung findet in dieser Versuchsreihe die mechanische Belastbarkeit der geflockten Systeme, da bei diesen Untersuchungen insbesondere diese variiert werden soll.

Ziel dieser Untersuchungen ist es zum einen den Einfluß der strukturellen Parameter in Abhängigkeit der Entwässerungsapparatur und der mechanischen Belastung zu untersuchen und zum anderen Aussagen über die Übertragbarkeit von Ergebnissen der Labormethoden auf die technische Anlage zu machen.

¹ Nitzsche R., Simon F. (1997)

² Schuster C. et al. (1996); Schuster C. et al. (1997); Böhm N., Kulicke W.-M. (1997)

³ Gill R.I.S. (1991); Petzold G. et al. (1995); Ono H., Deng Y. (1997)

2. Hafenschlick – Baggergut aus dem Hamburger Hafen

Als einer der größten Seewasserhäfen der Welt stellt der Hamburger Hafen einen wichtigen Wirtschaftsfaktor für die gesamte norddeutsche Küstenregion dar. Mit einem Containerumschlag von 3,74 Mio. 20´ Standardcontainer (TEU) im Jahre 1999, bei einem Gesamtgüterumschlag von 81,0 Mio. t, liegt der Hafen Hamburg im weltweiten Vergleich aller Containerhäfen auf dem neunten Platz. Direkt oder indirekt hängen mehr als 100.000 Arbeitsplätze in der Region von ihm ab¹.

Aufgrund der stetigen Zunahme des Güterumschlags genießt der weitere Ausbau der Hafenanlagen auch in der heutigen Zeit oberste Priorität. So entsteht momentan an der seeschifftiefen Süderelbe auf einer ca. 200 ha großen Nutzfläche mit dem Containerterminal Altenwerder das größte und modernste seiner Art in Europa. Dieses Terminal ist in seiner endgültigen Fassung auf eine Jahreskapazität von 1,9 Millionen Standardcontainer ausgelegt². Ein weiterer Schwerpunkt für den Ausbau des Wirtschaftsfaktors Hamburger Hafen ist die Vertiefung der Fahrtrinne der Unterelbe. Diese wurde notwendig, um es den Containerschiffen der neuesten Generation zu ermöglichen den Hamburger Hafen anzulaufen. Durch die letzte bis Ende 1999 durchgeführte Elbvertiefung kann aktuell eine tideunabhängige Wassertiefe von 12,80 m gewährleistet werden (Tideabhängig: Einlauf 15,10 m und Auslauf 13,60 m)³.

Neben diesen Tätigkeiten, die den weiteren Ausbau des Hamburger Hafens betreffen, ist eine laufende Instandhaltung des bestehenden Hafengebietes notwendig. Ein entscheidender Bestandteil dieser Maßnahmen ist die Gewährleistung der Wassertiefe im eigentlichen Hafengebiet, wofür regelmäßige Ausbaggerungen durchgeführt werden müssen. Hierfür werden jährlich über zwei Mio.t Baggergut gefördert, die zu ca. 50 Massen-% aus Feststoffanteilen wie Sedimentablagerungen bestehen.

In den nachfolgenden Abschnitten wird auf diese Problematik genauer eingegangen (Kap. 2.1) und der von der Freien und Hansestadt Hamburg eingeschlagene Lösungsweg vorgestellt (Kap. 2.2).

¹ Internetseite: www.hafen-hamburg.de vom 15.4.2001

² Internetseite: www.hamburg.de/WiHaVe/Hafen/CTA vom 15.4.2001

³ Internetseite: www.hafen-hamburg.de vom 15.4.2001

2.1 Entstehung und Entsorgungsproblematik

Der erheblichen Sedimentbildung im Hamburger Hafen liegen mehrere Effekte zu Grunde¹. Die Elbe transportiert wie jedes Fließgewässer anorganische und organische Schwebstoffe (z.B. Sand, Tonminerale, organische Abbauprodukte aus abgestorbenen Pflanzenresten und tierischen Kleinorganismen) stromabwärts bis in die Nordsee. Da der Hafen ein Stromspaltungsgebiet darstellt, kommt es infolge der Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit zu einer Ablagerung der mitgeführten Partikel. Gleichzeitig unterliegt der Hamburger Hafen dem Einfluß der Gezeiten. Dies führt dazu, daß mit jeder Flut entgegengesetzt zur Fließrichtung große Mengen an Schwebstoffen - überwiegend Sand aus der Nordsee - in das Hafengebiet einströmen.

Abbildung 2.1-1 zeigt schematisch die Ursachen des Sedimenteintrages in den Hamburger Hafen.



Abb. 2.1-1: Sedimenteintragsquellen in das Gebiet des Hamburger Hafens, Schematische Darstellung

Seit Anfang der achtziger Jahre wurden erste umfangreiche Untersuchungen zur Schadstoffbelastung der Elbsedimente durchgeführt². Dabei wurde eine starke Kontamination des Baggergutes mit Schwermetallen und toxischen organischen Verbindungen (z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe) festgestellt, was zum größten Teil auf Schadstoffeinleitungen im Oberlauf der Elbe bzw. in Nebenflüssen zurückzuführen war. Da das Baggergut traditionell in ungedichteten Spülfeldern untergebracht wurde, setzten daraufhin Überlegungen ein, wie die Entsorgung zukünftig zu regeln sei.

¹ Informationsblatt „Die Elbe und ihre Sedimente“, Wirtschaftsbehörde Hamburg, Strom- und Hafengebäude (1997); Christiansen H. (1993)

² Maaß B. (1993)

Die Schadstoffbelastung der abgelagerten Sedimente ist dabei vom Verhältnis der in das Hafengebiet einströmenden Wassermassen abhängig, da der mit dem Unterlauf eingebrachte Sand fast unbelastet von Schadstoffen ist. Je mehr Oberwasser also in den Hafen einströmt, desto weniger Sedimente werden insgesamt abgelagert, diese sind aber relativ hoch mit Schadstoffen belastet. Bei erhöhtem Sandeintrag nimmt die Sedimentmenge dagegen zu, die relative Belastung aber ab.

Die in den Fluß eingetragenen Schwermetalle werden bevorzugt an den feinkörnigen Schlickbestandteilen mit Partikelgrößen kleiner als 20 µm gebunden¹, die auch anteilig die größte Oberfläche für Adsorptionsprozesse stellt. Die wichtigsten Substanzen dieser Fraktion sind Tonminerale und Huminsäuren, die über negative Oberflächenladungen verfügen und damit zur Adsorption von Schwermetallkationen befähigt sind. Hauptbestandteil der grobkörnigen Fraktion > 20 µm ist Quarz², der keine Schwermetalle anreichern kann. Organische Verbindungen neigen zur Anlagerung an organischen Schwebstoffen und teilweise an Tonmineralien, so daß sich auch diese Schadstoffe überwiegend in der Kornfraktion < 20 µm befinden.

Um die Entwicklung der Schadstoffbelastung zu verfolgen, werden im Hamburger Hafen seit 1991 jährlich an bestimmten Stellen Proben entnommen. Darüber hinaus kontrolliert die Wassergütestelle der Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Elbe (ARGE Elbe) die Kontamination von Elbsedimenten am Oberstrom. Für die Beurteilung der Sedimentqualität wurde von der ARGE Elbe in Kooperation mit dem Umweltbundesamt ein Bewertungsschema entwickelt, das 25 organische und anorganische Schadstoffe in vier Hauptbelastungsklassen (I – IV) und drei Zwischenklassen einteilt³. Als Zielwert für das Umlagern von Hafengebaggertgut im gleichen Gewässer, der wirtschaftlichsten Unterbringungsmöglichkeit, wird die ARGE-Klasse II angesehen. Trotz des Niederganges der ehemaligen ostdeutschen Industrie und der technologischen Fortschritte in der Abwasserreinigung in den neuen Bundesländern sowie der Tschechischen Republik erreicht die Belastung vor allem im südlichen Hafenbereich z.B. im Jahre 1994/95 noch Werte der Klasse III und schlechter (Tabelle 2.1-1).

¹ Maaß B (1993). Netzband A. (1996)

² Kröning H. (1990)

³ Informationsblatt „Die Elbe und ihre Sedimente“, Wirtschaftsbehörde Hamburg, Strom- und Hafengebaggertgut (1997)

Tab. 2-1: Schadstoffbelastungen von Elbsedimenten im Hamburger Hafen. Mittelwerte von ausgesuchten Schadstoffen (Angaben bezogen auf kg Feststoff) im Jahre 1994/95.

Parameter	Nordwestlicher Bereich ¹		Südlicher Bereich	
	mg·kg ⁻¹	ARGE-Klasse ²	mg·kg ⁻¹	ARGE-Klasse
Blei	108	II-III	196	III
Cadmium	5,3	III	12,8	III-IV
Quecksilber	4,7	II-III	14,3	III-IV
Zink	1023	III-IV	1862	III-IV
AOX	100	III	292	III-IV
	µg·kg⁻¹		µg·kg⁻¹	
Tributylzinn	141	III	87	III
Tetrabutylzinn	79	III	412	IV

AOX: Organische Halogenverbindungen

Wie deutlich dieser Rückgang der Schadstoffbelastung in den letzten Jahren ausgefallen ist, läßt sich am Beispiel des Cadmiumeinleitungen in die Elbe aus der Abbildung 2.1-2 entnehmen³.

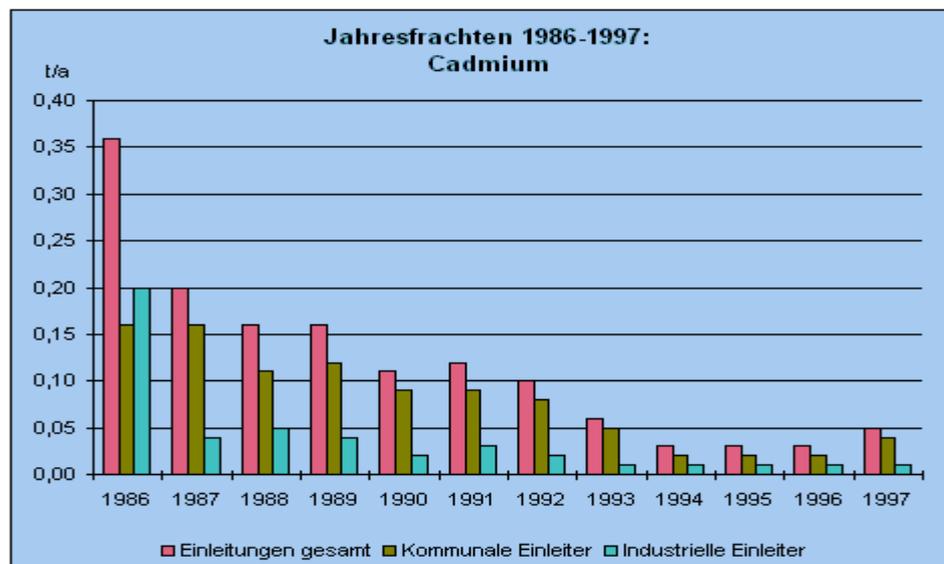


Abb. 2.1-2: Jahresfrachten an Cadmium in der Elbe von 1986 bis 1997

Es werden somit heutzutage deutlich geringere Mengen an Schadstoffen in die Elbe eingetragen, wobei die schon vorhandenen Schwermetallbelastungen z.T. auch erst nach und nach ausgetragen werden und somit eine Art Langzeitbelastung darstellen.

¹ Im nordwestlichen Bereich des Hafens lagert sich überwiegend unbelasteter Sand aus der Nordsee ab.

² Belastungsklassen von I (unbelastet) bis IV (stark belastet): I → I-II → II → II-III → III → III-IV → IV

³ Internetseite: www.arge-elbe.de vom 30.11.2000

Die gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der Schadstoffbelastung führten Anfang der 80iger Jahre zu der Notwendigkeit, ein umfassendes Konzept für eine ökologisch und ökonomisch sinnvolle Aufbereitung des Baggerguts zu erarbeiten, in der folgende Punkte berücksichtigt werden sollten:

- Trennung der Elbsedimente in die praktisch schadstofffreie Sand- und die kontaminierte Schlickfraktion und Entwässerung dieser Materialien,
- Reinigung der anfallenden Abwässer aus Trennung und Lagerung der Feststofffraktionen,
- Umweltsichere Deponierung des Schlicks, z.B. in sogenannten Schlickhügeln.

Auf Basis dieser Anforderungen wurde seit dem Jahre 1984 die Anlage METHA (Mechanische Trennung von Hafenschlick) entwickelt. Seit 1993 wird in der Anlage METHA III diese Baggergutaufbereitung großtechnisch umgesetzt. Aufbau und Funktion der Anlage werden im nachfolgenden Abschnitt ausführlich beschrieben.

2.2 Aufbereitung und Entsorgung (Anlage METHA)

Das im Hafen Hamburg geförderte Baggergut wird seit 1993 in der mit einem Investitionsaufwand von 137 Mio. DM errichteten Anlage METHA III aufbereitet¹. In dieser Anlage wird seitdem der Großteil des anfallenden Baggerguts klassiert und entwässert. Der Aufbau und die Funktionsweise sind schematisch in Abbildung 2.2-1 dargestellt.

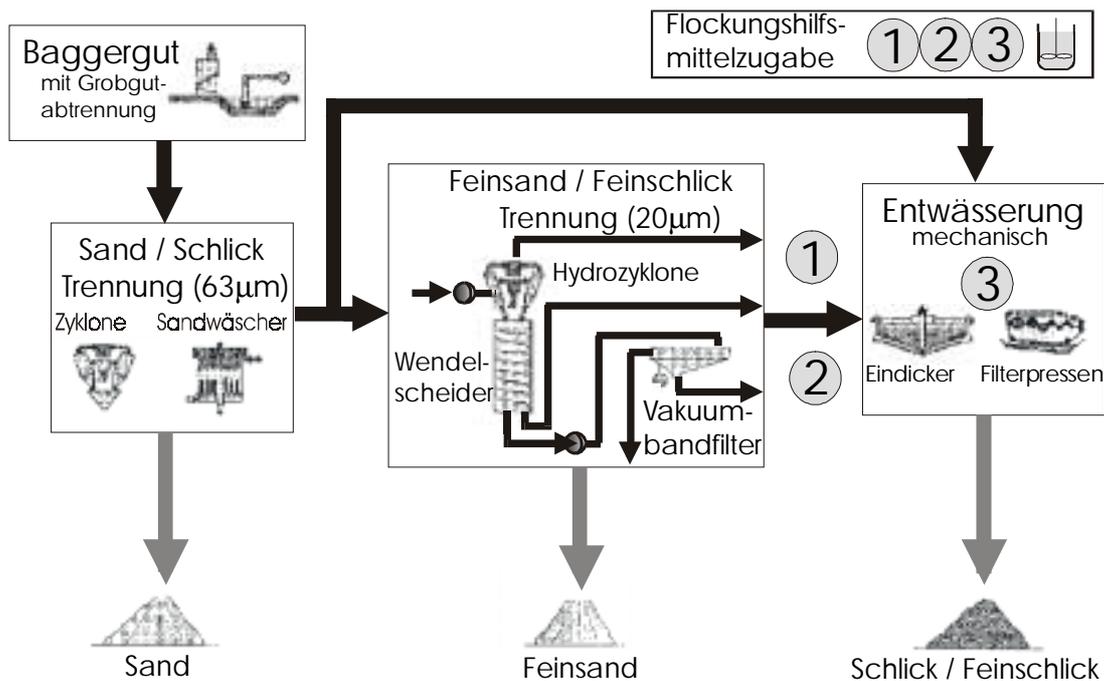


Abb. 2.2-1 : Schematische Darstellung des Arbeitsablaufes bei der Hafenschlickaufbereitung in der Anlage METHA III

Der METHA-Prozess setzt sich dabei aus vier Schritten zusammen. Als erstes wird das Baggergut in einem Baggergutspeicher mit einer Kapazität von ca. 300.000 m³ zwischengelagert und durch Wasserzugabe eine zeitliche und qualitative Vereinheitlichung des Baggerguts gefördert. Aus diesem Speicher wird über zwei Cutter Baggergut mit einer Trockenmasse von bis zu 200 t·h⁻¹ gefördert, von dem vor der weiteren Behandlung über eine Siebtrommel Grobgut mit einem Partikeldurchmesser $d_p > 10$ mm abgetrennt wird.

Das vereinheitlichte Baggergut wird nun in einem zweistufigen Prozess per Hydroklassierung in Hydrozyklonen und Ausstromsortierung in Sandwäschern in zwei Fraktionen, eine nicht schadstoffbelastete Sandfraktion mit $d_p > 63$ µm und eine entsprechend schadstoffbelastete Schlickfraktion ($d_p < 63$ µm) geteilt. Zur Trennung dieser beiden Fraktionen wird eine

¹ Bracker U. (1993), Detzner H.D. et al. (1993)

Hydroklassierung durchgeführt, aus der nachfolgend der Sand, der noch eine Restschlickfraktion mit sich trägt, in einen Aufstromsortierer geführt wird. In diesem steigt der leichtere Schlick mit dem Aufstromwasser auf, während die Sandfraktion über Schwingsiebe auf einen Trockengehalt von ca. 85% entwässert und zur weiteren Verwendung der Bauindustrie zugeführt wird.

Die vereinigten Schlickfraktionen enthalten immer noch einen Feinsandanteil von ca. 15% mit Partikelgrößen $> 20 \mu\text{m}$, der ebenfalls weitgehend unbelastet ist. Um diesen Anteil weiter zu verringern, wurde im Jahre 1997 eine Anlage zur Feinsandabtrennung in den METHA-Prozeß integriert, die derzeit nur einen Teil der Schlicksuspension aus der ersten Sand/Schlick-Trennungsstufe aufbereitet. In dieser dritten Stufe wird der Feinsand erneut durch Hydrozyklone vom Schlick getrennt, in einem Wendelscheider von organischen Bestandteilen befreit und mit Hilfe eines Vakuumbandfilters entwässert¹.

Die Feinschlickfraktionen werden, nach der Vereinigung mit den organischen Bestandteilen aus dem Wendelscheider, mit Wasser auf einen für den nachfolgenden letzten Abschnitt der Entwässerung notwendigen Feststoffanteil eingestellt. In Lamellenklärem (Eindickern) erfolgt unter Zugabe eines Polykations niedriger Molmasse ① und eines hochmolekularen Polyanions ② eine Aufkonzentration der zwei bis fünfprozentigen Schlicksuspension auf einen Trockenrückstand (TR) von etwa 20 %. Nach weiterem Zusatz eines hochmolekularen Polykations ③ wird der Feinschlick mit Hilfe einer Kombination von Siebbandfilterpressen und Hochdruckpressen auf einen Feststoffgehalt von ca. 55% entwässert. Seit dem Jahr 2000 werden alternativ für die Entwässerung auch Membrankammerfilterpressen eingesetzt. Die Funktionsweise dieser Filterpressen wird in Kapitel 4.4.1 genauer beschrieben.

Aufgrund seiner Schadstoffbelastung kann die teilentwässerte Feinschlickfraktion zur Zeit nicht wirtschaftlich genutzt werden und wird größtenteils in Schlickhügel Francop eingebaut. Der belastete Schlick wird dabei weitgehend emissionsneutral durch Dichtungen eingekapselt und das bei weiterer Verdichtung des Schlickmaterials austretende Sickerwasser gesammelt. Dieses wird zusammen mit dem aus der METHA anfallenden Überschußwasser vor einer Rückleitung in die Elbe in der Spülfeld-Abwasser-Reinigungsanlage (SARA) gereinigt². Ein kleinerer Teil der Feinschlickfraktion von bis zu 30.000 t pro Jahr wird als Tonersatz in der Ziegelproduktion verwendet.

Im Hinblick auf die Deponierung muß der in der Anlage METHA erzeugte Schlick unter bodenmechanischen Gesichtspunkten neben einer ausreichenden Wasserdurchlässigkeit (k_F -

¹ Bode W. et al. (1997)

² Netzband A. (1993)

Wert) auch eine ausreichende Scherfestigkeit von mindestens $20 \text{ kN}\cdot\text{m}^{-2}$ aufweisen¹, um eine sichere Verbauung im Hügel zu garantieren. Diese Deponieanforderungen können nur durch die mechanische Entwässerung unter Zugabe von Polyanionen und Polykationen (Dualverfahren) erreicht werden². Beim METHA-Prozeß beträgt die Polyelektrolytgesamtkonzentration bezogen auf die Trockensubstanzmasse ca. 1000 bis 1600 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Auf die Dualflockung wird im Rahmen des Kapitels 4 bei Beschreibung der Fest/Flüssig-Trennung noch ausführlicher eingegangen.

¹ Bracker U. (1993), Dansmann H. (1993)

² Kulicke W.-M. et al. (1993) (1); Parker S. (1993)

3. Kolloidale Systeme

Kolloidale Systeme besitzen für eine Vielzahl technischer Prozesse (z.B. Farben- und Lackindustrie) eine große technische Bedeutung. Einer dieser technischen Prozesse, der stark von diesen Eigenschaften geprägt ist, ist die in dieser Arbeit behandelte Fest/Flüssig-Trennung, da es sich bei den zu reinigenden Abwässern zumeist um in einem wäßrigen Medium dispergierte Feststoffpartikel handelt. Aus diesem Grund werden im nachfolgenden Kapitel kolloidale Systeme ausführlich beschrieben.

Abschnitt 3.1 beschäftigt sich mit der Einteilung und technischen Bedeutung der verschiedenen kolloidalen Systeme, während die Kapitel 3.2 und 3.3 die Ursache der Oberflächenladungen und der daraus resultierenden elektrochemischen Doppelschicht behandeln. In Kapitel 3.4 wird die Stabilität von Dispersionskolloiden erläutert, wegen der die Fest/Flüssig-Trennung als technischer Prozess überhaupt notwendig ist und abschließend dazu werden in Abschnitt 3.5 die dazugehörigen Grundbegriffe eingeführt und erläutert.

3.1 Einteilung und technische Bedeutung

Kolloidale Systeme¹ bestehen grundsätzlich aus einem flüssigen, festen oder gasförmigen Dispersionsmittel, in dem sehr kleine, mit dem bloßen Auge nicht sichtbare Partikel feinteilig dispergiert sind. Der kolloid-disperse Zustand wird heute als Übergangsbereich zwischen den echten Lösungen (z.B. Moleküle) und den heterogenen Systemen angesehen, wobei eine Abgrenzung bezüglich der Teilchendimensionen nicht in einheitlicher Weise erfolgt. Beispielsweise werden als mittlere Partikeldurchmesser für den kolloidalen Bereich 1 bis 1000 nm², 1 bis 500 nm³ oder 10 bis 1000 nm⁴ angegeben.

Kolloide können nach einer Klassifizierung von Staudinger, wie in Abbildung 3.1-1 dargestellt, eingeteilt werden. Als Kriterien werden dabei die thermodynamischen sowie strukturellen Eigenschaften verwendet.

¹ Der Begriff „Kolloid“ (von griech. Kolla = Leim) wurden ursprünglich von Graham für Stoffe verwendet, die z.B. ein schlechtes Diffusionsvermögen durch Membranen aufweisen, was er fälschlicherweise auf ihre Leimartigkeit (amorphen Zustand) zurückführte. Siehe Graham T. (1861).

² Lagally G. (1986)

³ Dörfler H.D. (1994)

⁴ Stokes R.J., Evans D.F. (1997)

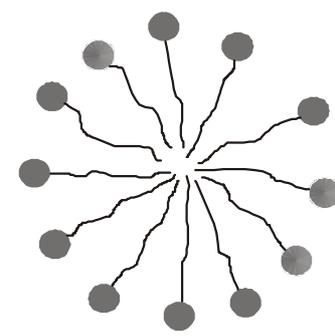
Dispersionskolloide	Molekülkolloide	Assoziationskolloide
Thermodynamisch instabil	thermodynamisch stabil	thermodynamisch stabil
lyophob / hydrophob	lyophil / hydrophil	lyophil / hydrophil
polydisperse / polyforme Verteilung	i.a. polydisperse Verteilung	spontane und reversible Aggregation von Molekülen
A	B	C
		

Abbildung 3.1-1: Klassifizierung kolloidaler Systeme nach Staudinger in Dispersionskolloide

(A) – Beispiel: Trübstoffpartikel im Abwasser; Molekülkolloide (B) – Beispiel: statistisches Knäuel eines Makromoleküls; Assoziationskolloide (C) – Beispiel: Mizelle aus amphiphilen Tensidmolekülen

Dispersionskolloide, zu denen die in dieser Arbeit untersuchten Hafenschlicksuspensionen zählen, sind thermodynamisch instabil und setzen sich aus dem Dispergiermittel und einer dispersen Phase zusammen. Bei den hier vorliegenden wäßrigen Systemen handelt es sich zumeist um hydrophobe, polydispers breitverteilte Phasen. Aus der thermodynamischen Instabilität folgt, daß diese Systeme zur Entmischung tendieren. Die in dieser Arbeit untersuchten Fest/Flüssig-Systeme werden als Suspension bezeichnet, da die kolloidchemischen Begriffe Suspension und Dispersion oftmals nicht unterschieden werden und letzterer vielmehr als Oberbegriff für alle dispersen Systeme angesehen werden kann.

Bei Molekül- und Assoziationskolloiden handelt es sich im Gegensatz hierzu um thermodynamisch stabile Systeme, die aus einer einzigen lyophilen bzw. hydrophilen Phase bestehen. Bei den Molekülkolloiden handelt es sich z.B. um echte Lösungen von Makromolekülen in dem Dispersionsmedium, wobei deren Molmasse und Teilchendimension sehr viel größer als die der Lösungsmittelmoleküle sind. Assoziations- oder Mizellkolloide entstehen durch Zusammenlagerung von Tensidmolekülen zu Aggregaten (Mizellen).

Infolge ihrer thermodynamischen Instabilität neigen Dispersionskolloide zur Phasentrennung. Da die Geschwindigkeit dieses Prozesses jedoch entscheidend von der Teilchengröße abhängt, kann, wenn eine entsprechend große Energiebarriere eine Aggregation der Partikel verhindern, das System über einen sehr langen Zeitraum im dispersen Zustand verbleiben. Bei kolloidalen Fest/Flüssig-Systemen mit einem wäßrigen Dispergiermittel resultiert diese „Stabilität“ gewöhnlich aus Oberflächenladungen (siehe Kapitel 3.2). Aufgrund dieser Ladungen bilden sich um die Teilchen diffuse Ionenschichten (siehe Kapitel 3.3), wodurch elektrostatische Abstoßungskräfte zwischen den Teilchen auftreten, die eine Agglomeration verhindern. Eng verknüpft mit den spezifischen Eigenschaften von Kolloiden sind ihre zahlreichen Nutzungsmöglichkeiten in der Technik¹:

- Wegen der geringen Partikelgröße kommen kolloidal dispergierte Stoffe z.B. in Lacken, Druckfarben, Pestizid- und Arzneimittelformulierungen zum Einsatz.
- Ihre enorme spezifische Oberfläche ermöglicht Anwendungen in den Bereichen Schadstoffadsorption, Stofftrennung, Korrosionsschutz oder chemische Katalyse.
- Kolloide verfügen über Bewegungszeiten, die im Gegensatz zu Molekülen oder Festkörpern z.B. für die Dauer einer vollen Rotation im Bereich zwischen einigen Mikrosekunden bis zu einer Sekunde liegen. Aufgrund dieses besonderen dynamischen Verhaltens eignen sich Kolloide für mechanische Schaltelemente (z.B. dilatante Dispersionen in Allradkupplungen).

Für die Herstellung von Produkten auf Basis von Kolloidsystemen ist es oftmals notwendig, die Grenzflächen der dispergierten Stoffe durch chemische bzw. physikalische Modifizierung oder Funktionalisierung derart zu verändern, daß die Dispersion bis zur Anwendung lagerfähig bleibt. In der Fest/Flüssig-Trennung kommt dem umgekehrten Vorgang, der gezielten Agglomeration von Feststoffteilchen, eine zentrale Bedeutung zu.

¹ Für genauere Beschreibung der Einsatzmöglichkeiten von Kolloiden siehe auch Antonietti M. (1994)

3.2 Entstehung von Oberflächenladungen

Den an dispergierten Partikeln kolloidaler Systeme auftretenden Oberflächenladungen können eine Reihe unterschiedlicher Ursachen zu Grunde liegen, womit diese oftmals durch gezielte Wahl der Milieubedingungen (z.B. pH-Wert oder Ionenkonzentration) beeinflusst werden können. Abbildung 3.2-1 gibt einen Überblick über mögliche Ursachen der Bildung von Oberflächenladungen¹.

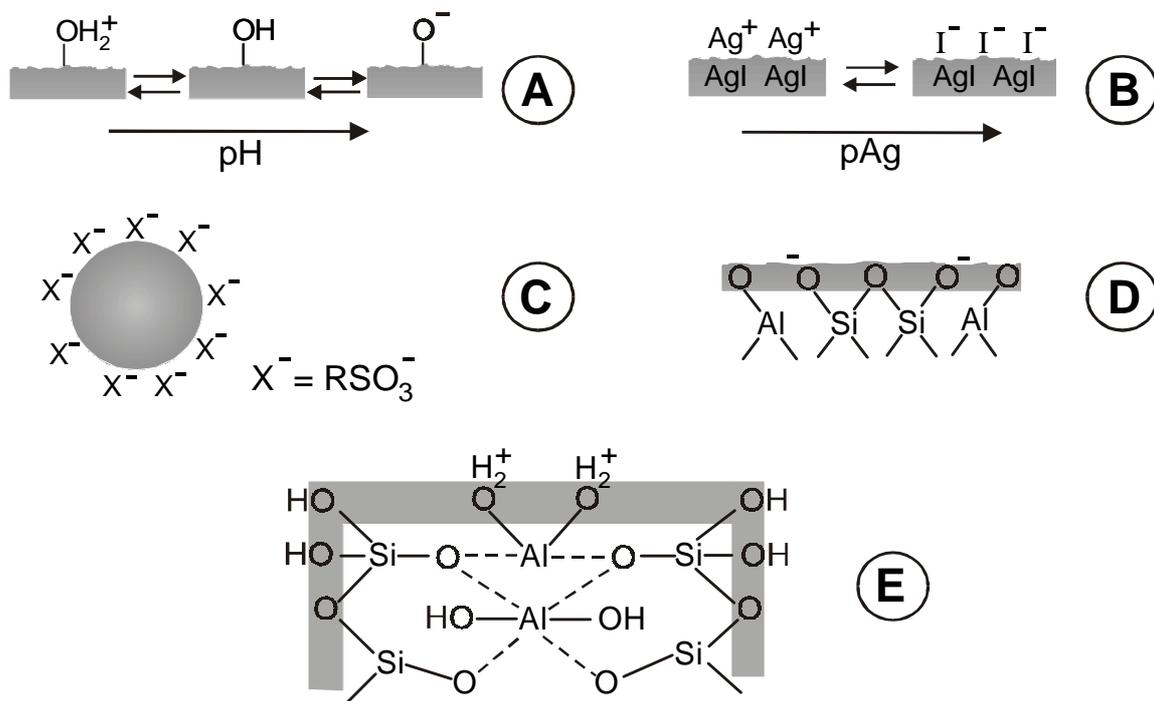


Abb. 3-2: Möglichkeiten der Entstehung von Oberflächenladungen an dispergierten Feststoffpartikeln: (A) Ionisierung von Oberflächengruppen, (B) Adsorption bzw. Desorption von potentialbestimmenden Ionen, (C) spezifische Adsorption eines anionischen Tensids an einem Metallkolloid, (D) isomorphe Substitution (Si^{4+} durch Al^{3+}) bei Tonmineralen, (E) Protonierung von AlOH -Gruppen an den Bruchkanten von Tonmineralplättchen

Viele Feststoffoberflächen enthalten funktionelle Gruppen (z.B. $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$), die durch Protonierung oder Deprotonierung ionisierbar sind (siehe Abb. 3.2-1 (A)).

¹ Lagaly G. (1997)

So zeigen Metalloxide wie z.B. Aluminiumhydroxid ein amphoterer Verhalten, da je nach pH-Wert des Dispersionsmittels negative bzw. positive Oberflächenladungen auftreten können.

Bei kolloidalen Salzen wie der photographischen „Emulsion“ von Silberiodidkristallen (Abb. 3.2-1 (B)) werden an der Kristalloberfläche durch Adsorption oder Desorption von Ionen Ladungen erzeugt. Hierbei kann über die Konzentration der potentialbestimmenden Ionen in der Lösung die Ladungsdichte gesteuert werden. In Abbildung 3.2-1 (C) ist die Entstehung von Ladungen durch spezifische Adsorption von nur einer Ionenart an Oberflächen dargestellt. Ein Beispiel hierfür sind Metallkolloide, die durch Zusatz von anionischen oder kationischen Tensiden stabilisiert werden.

Die kolloidchemischen Eigenschaften von Tonmineralen¹, die den Hauptbestandteil der Schwebstoffe in den untersuchten Hafenschlicksuspensionen bilden (z.B. Illite, Kaolinite, Chlorite und Smectite), sind hauptsächlich auf negative Schichtladungen zurückzuführen. Diese entstehen beim Aufbau der Minerale entweder durch isomorphe Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} oder durch Fehlstellen in der Silicatstruktur (siehe Abb. 3-2 (D)). Diese Schichtladungen lassen sich nicht durch Milieubedingungen (pH-Wert, Elektrolytkonzentration) beeinflussen. Bei einigen Tonmineralen (z.B. Kaolinit) sind außerdem an den Bruchkanten, der in diesem Falle plättchenförmigen Partikel, AlOH -Gruppen vorhanden, die durch Protonierung, wie in Abbildung 3.2-1 (E) dargestellt, eine positive Ladung aufweisen können. Kantenladungen dieser Art sind somit im sauren pH-Wert-Bereich zu erwarten. Eine Quantifizierung der Randladungsdichte ist aufgrund der hohen negativen Schichtladungen durch elektrokinetische Methoden (siehe Kapitel 5.2.2) nicht möglich.

3.3 Elektrochemische Doppelschicht und Zeta-Potential

Das Oberflächenpotential eines Partikels, auch als Nernst-Potential (Ψ_0) bezeichnet, wird von den im Dispersionsmittel gelösten Gegenionen, die nach einem Modell von Gouy und Chapman² das Teilchen in einer „diffusen Wolke“ umgeben, kompensiert. Als einfachstes System kann dabei ein Teilchen betrachtet werden, das in einem elektrolytfreien Medium dispergiert ist, wodurch nur die Gegenionen zur Ladungsneutralisation beitragen können.

¹ Jasmund K., Lagaly G. (1993); Theng B.K.G. (1979)

² Gouy G. (1910); Chapman D.L. (1913)

Hierbei fällt das Potential mit zunehmender Entfernung von der Grenzfläche exponential gegen Null ab, wodurch ein Zustand der Elektroneutralität des Gesamtsystems hergestellt wird.

Für die Beschreibung geladener Partikel in elektrolythaltigen Medien wird dagegen ein komplexerer Aufbau der Ionenschicht angenommen¹. Für die Beschreibung des Potentialverlaufs dient das Doppelschichtmodell nach Stern², welches das oben beschriebene Modell von Gouy und Chapman mit dem von Helmholtz³ postulierten Modell einer starren Doppelschicht mit linearen Potentialabfall kombiniert.

Der Aufbau der so postulierten Doppelschicht ist in Abbildung 3.3-1 für das Beispiel eines negativ geladenen Partikels dargestellt.

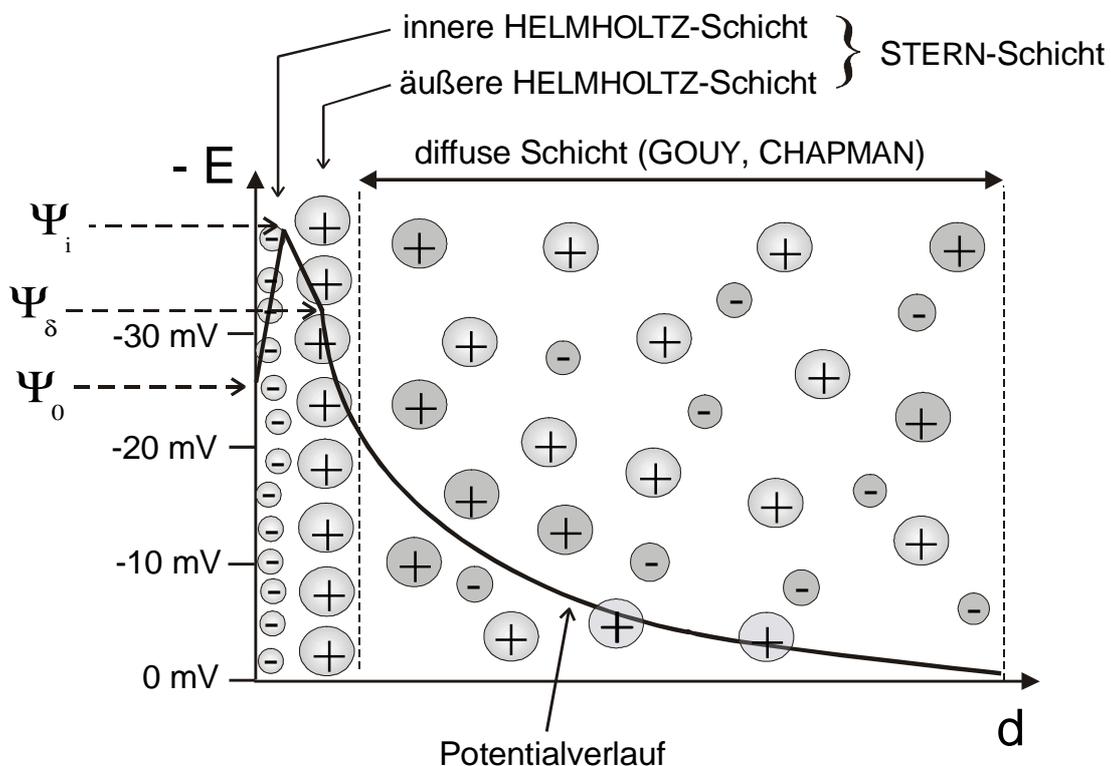


Abb. 3.3-1: Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht an einer negativ geladenen Partikeloberfläche in einem elektrolythaltigen Dispergiermedium (Potentialwerte nur Beispielhaft). Verlauf des Potentials (E) in Abhängigkeit vom Abstand (d) von der Partikeloberfläche. Ψ_0 : Oberflächenpotential (NERNST-Potential), Ψ_i : Potential der inneren HELMHOLTZ-Schicht, Ψ_δ : Potential der äußeren HELMHOLTZ-Schicht (STERN-Potential)

¹ Müller R.H. (1996)

² Stern O. (1924)

³ Helmholtz H. (1879)

Bei der Stern-Theorie wird angenommen, daß sich die Elektrolytionen in zwei Bereichen um die Partikeloberfläche herum anordnen. Direkt an die Oberfläche angrenzend befinden sich fixierte (fest adsorbierte) Ionen in der sogenannten Stern-Schicht, die sich aus der inneren und äußeren Helmholtz-Schicht zusammensetzt. Auf diese folgt die diffuse Schicht, die auch als Gouy-Chapman-Schicht bezeichnet wird, in der die Ionen nicht mehr fixiert vorliegen.

Als innere Helmholtz-Schicht werden dabei die direkt an der negativ geladenen Oberfläche des Teilchens adsorbierten, negativ geladenen Ionen bezeichnet. Diese Adsorption von Ionen gleicher Ladung, die trotz elektrostatischer Abstoßung zustandekommt, basiert darauf, daß in wäßrigen Lösungen die Hydrathülle der Anionen erheblich schwächer als bei den Kationen ausgeprägt ist. Das Anion kann deshalb, im Gegensatz zum Kation, bei dem Adsorptionsvorgang an einem Teilchen seine schwach gebundene Hydrathülle abstreifen und sich der Oberfläche soweit nähern, daß die kurzreichenden, aber starken van der Waals-Wechselwirkungen die elektrostatische Abstoßung überkompensieren. Somit kommt es zu einer festen Adsorption an die Teilchenoberfläche, aus der sich ein linearer Anstieg des Potentials ergibt ($\Psi_0 \rightarrow \Psi_i$).

An die innere Helmholtz-Schicht schließt sich die äußere Helmholtz-Schicht an, die aus ebenfalls fixierten, aber nicht dehydratisierten Gegenionen besteht, die eine größere räumliche Ausdehnung als die dehydratisierten Coionen mit der gleichen Ladung wie die kolloiden Teilchen besitzen. Aufgrund des größeren Platzbedarfs der liegen in der äußeren Helmholtz-Schicht weniger Kationen als Coionen in der inneren Helmholtz-Schicht vor. Damit kann der vorherige Potentialanstieg in der äußeren Helmholtz-Schicht nicht wieder vollständig kompensiert werden, das Potential fällt nur linear auf einen Wert Ψ_δ überhalb des Oberflächenpotentials ab. Innere und äußere Helmholtz-Schicht werden zusammenfassend als Stern-Schicht und das Potential an dessen Rand als Stern-Potential bezeichnet.

Auf die Stern-Schicht folgt die diffuse Schicht, in der die Kationen und Anionen nicht mehr fixiert sind und damit der Diffusionsbewegung unterliegen. Aufgrund der elektrostatischen Anziehung liegt in Nähe der Partikeloberfläche ein hoher Überschuß an positiven Gegenionen vor. Mit zunehmendem Abstand (d) von der Oberfläche geht die Anzahl der Kationen zugunsten der Anionen zurück, wodurch sich das Potential in einem exponentiellen Abfall asymptotisch dem Wert Null annähert. Idealerweise ist die Oberflächenladung in unendlicher Entfernung vollständig durch Ionen in der flüssigen Phase kompensiert und die Elektroneutralität im Gesamtsystem hergestellt. Aufgrund des exponentiellen Potentialverlaufes müßte die diffuse Ionenschicht eine unendliche Ausdehnung besitzen. Daher wird die Dicke der diffusen Schicht als Abstand von der Oberfläche definiert, in dem das Stern-Potential (Ψ_δ)

auf den Wert $1/e$ abgefallen ist. Die Dicke der diffusen Schicht entspricht hierbei dem reziproken Wert des Debye-Hückel-Parameters (κ), der u.a. von Konzentration und Wertigkeit der gelösten Ionen sowie der Dielektrizitätskonstante (ϵ) des Dispersionsmediums abhängt¹.

Die Dicke der diffusen Schicht ($1/\kappa$) ist von mehreren Faktoren abhängig:

- Ein geringeres Nernst-Potential führt zu einer Abnahme der Schichtdicke, da zum Ausgleich niedrigerer Oberflächenladungen weniger Gegenionen benötigt werden.
- Steigende Elektrolytkonzentrationen im Dispersionsmittel verringern die Ausdehnung der diffusen Schicht, da diese zu einer Erhöhung der Gegenionenkonzentration in der Nähe der Stern-Schicht führen, was zu einem schnelleren Abfall des Potentials führt.
- Eine Erhöhung der Wertigkeit der Gegenionen führt bei gleichbleibender Konzentration ebenfalls zu einer Abnahme der Schichtdicke. Dieses Verhalten wird in der Schulz-Hardy-Regel quantitativ beschrieben, wobei der Einfluß von ein-, zwei-, und dreiwertigen Gegenionen mit dem Verhältnis 1 : 50 : 10000 angegeben ist.

Das Oberflächenpotential Ψ_0 , das - wie in Abschnitt 3.4 weiter ausgeführt - für die Stabilität von Suspensionen von entscheidender Bedeutung ist, kann meßtechnisch nicht bestimmt werden, da die fixierten Ionen der Stern-Schicht nicht von der Oberfläche der Teilchen entfernt werden können. Meßtechnisch zugänglich ist nur das sogenannte Zeta-Potential (ζ -Potential). Als dieses wird das Potential definiert, welches unter Einwirken eines elektrischen Feldes an der sogenannten Scherebene gemessen werden kann². Durch Diffusionsbewegung oder die beschleunigte Bewegung im elektrischen Feld treten Reibungskräfte auf, die zu einem teilweisen Abstreifen der diffusen Schicht eines Teilchens führen. Somit kann das Stern-Potential nicht mehr vollständig durch die diffuse Doppelschicht kompensiert werden. Die Diffusionsbewegung mit der Geschwindigkeit v_{diff} führt aber nur zu einem geringen und zudem reversiblen Abstreifen der Gouy-Chapman-Schicht. Erst durch Anlegen eines

¹ Eine Näherung von Debye und Hückel liefert eine einfache Gleichung für die Raumladungsdichte der Ionenwolke, die das Teilchen umgibt. Siehe Debye P., Hückel E. (1923).

² Müller R.H. (1996)

elektrischen Feldes an die Suspension können die Teilchen dagegen stärker beschleunigt werden.

Nach dem in Gleichung (3.3-I) beschriebenen Stokes'schen Gesetz gilt:

$$: \quad F_R = 6\pi \cdot a \cdot \eta \cdot v \quad \text{Gleichung (3.3-I)}$$

mit F_R = Reibungskraft, a = Teilchenradius, η = Viskosität und v = Teilchengeschwindigkeit.

Daraus ergibt sich, daß steigende Teilchengeschwindigkeiten zu erhöhten Reibungskräften führen. Je stärker die Kraft ist, die auf die diffuse Schicht wirkt, desto weiter wird die Scherebene in Richtung der Teilchenoberfläche verschoben, was zu einem Anstieg des Zeta-Potentials führt. Bei ausreichend hoher Teilchengeschwindigkeit v wird schließlich die diffuse Schicht fast vollständig abgestreift. In Abbildung 3.3-2 wird dargestellt, wie sich das ζ -Potential mit zunehmender Partikelgeschwindigkeit ändert.

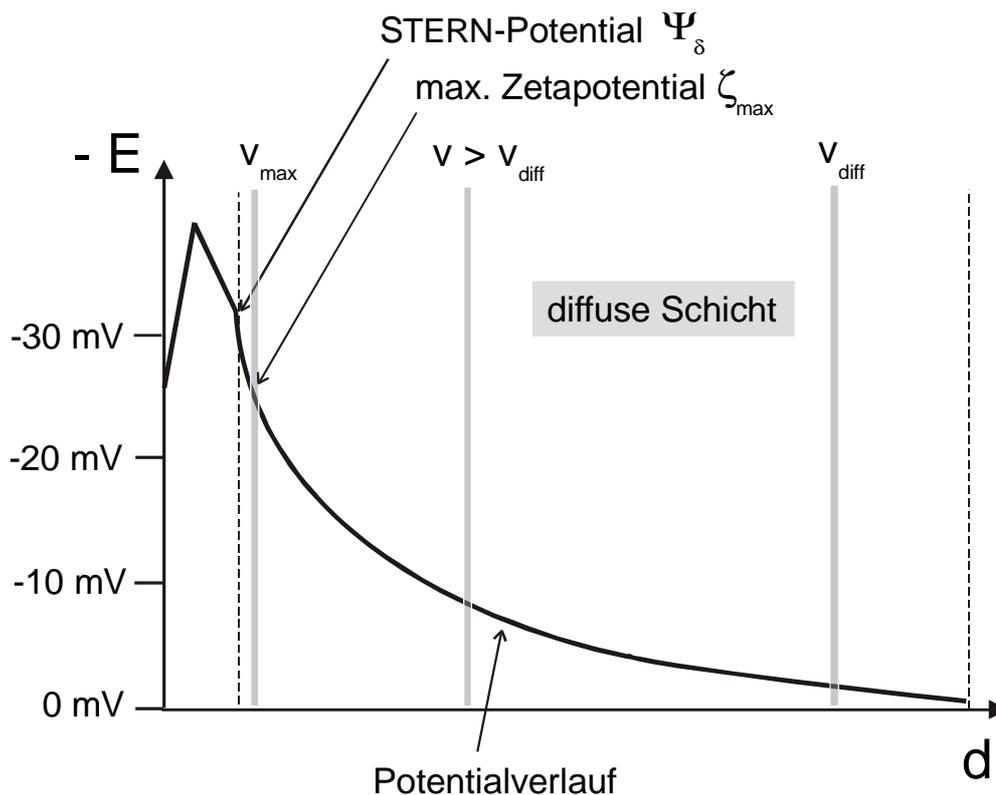


Abb. 3-4: Abhängigkeit des Zetapotentials (ζ) von der Partikelgeschwindigkeit des dispergierten Teilchens (v_{diff} : Geschwindigkeit aufgrund der Diffusionsbewegung; $v > v_{diff}$: Geschwindigkeit durch erzwungene Partikelbewegung in einem elektrischen Feld, v_{max} : maximal mögliche erzwungene Partikelgeschwindigkeit)

Die fest adsorbierten Ionen der Stern-Schicht können durch Reibungskräfte nicht entfernt werden. Weiterhin wird auch ein geringer Teil der diffusen Schicht, der sich im Grenzbereich zur Stern-Schicht befindet, nicht abgestreift, da diese Ionen von der Hydrathülle der äußeren Helmholtz-Schicht abgeschirmt werden. Das Zetapotential kann daher nur einen Maximalwert (ζ_{\max}) annehmen, der etwas niedriger als das Stern-Potential (Ψ_δ) liegt (siehe Abb. 3-4). Elektrophoretische Messungen des Zetapotentials (siehe Kapitel 5.2.2) werden in der Regel bei so hohen Feldstärken durchgeführt, daß ein nahezu vollständiges Abstreifen der diffusen Schicht und damit das maximale Zetapotential erreicht wird.

3.4 Stabilität von Dispersionskolloiden (DLVO-Theorie)

Der Begriff der physikalischen Stabilität wird im Bereich der Dispersionen verwendet, wenn innerhalb einer produktspezifischen Lagerzeit keine Änderung der Teilchengrößenverteilung auftritt, welche die für eine Applikation notwendigen Eigenschaften einschränken oder verhindern würde. Solche Veränderungen können durch die z.T. sehr langsam verlaufenden Agglomerationsprozesse hervorgerufen werden, bei denen sich die Feststoffpartikel zu größeren Aggregaten zusammenlagern.

Von entscheidender Bedeutung für die physikalische Stabilität elektrostatisch stabilisierter Kolloidsysteme ist die Dicke der diffusen Ionenschicht und somit die Oberflächenladung, da mit steigendem Nernst-Potential die Schichtdicke der diffusen Schicht zunimmt. Hieraus resultiert eine Erhöhung der elektrostatischen Abstoßungskräfte, so daß sich die Teilchen infolge der Überlappung der ausgedehnteren Ionenschichten nicht auf eine Distanz annähern können, in der die kurzreichenden, attraktiven van der Waals-Wechselwirkungen die Abstoßungskräfte überkompensieren.

Diese interpartikulären Wechselwirkungen werden durch die in den 40iger Jahren entwickelte DLVO-Theorie (nach den Autoren Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek)¹ erklärt. Dabei resultiert das Stabilitätsverhalten der Dispersionskolloide aus der additiven Überlagerung der anziehenden Van der Waals-Wechselwirkungen (V_A) und der elektrostatischen Abstoßungskräfte (V_R) zu einer Gesamtpotentialkurve ($V_T = V_A + V_R$). In Abbildung 3.4-1 sind schematisch die einzelnen und die resultierende Potential-Abstandskurve zwischen zwei Partikeln dargestellt.

¹ Derjaguin B.V.(1989); Verwey E.J., Overbeek J.T.G. (1948); Müller R.H. (1996)

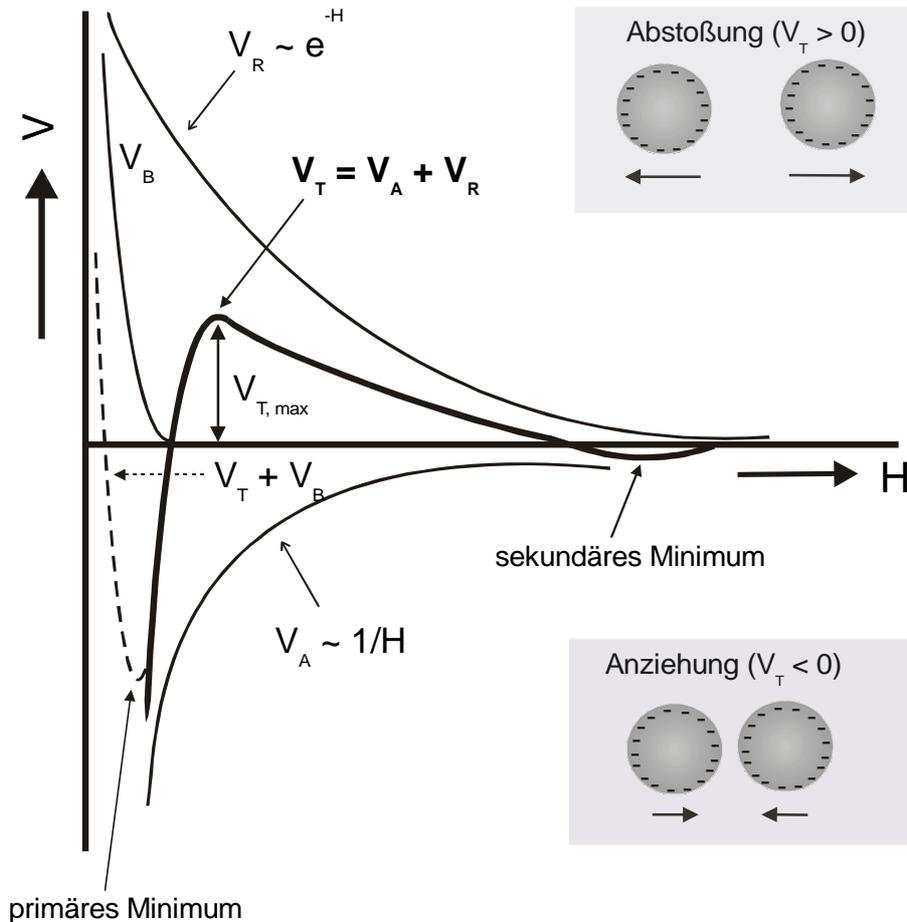


Abb. 3.4-1: Schematische Darstellung der Energie-/Abstandskurve zwischen zwei koloidalen Partikeln gleicher Ladung. Gesamtenergiekurve V_T aus Addition der elektrostatischen Abstoßungsenergie V_R (und der Bornschen Abstoßungsenergie V_B) sowie der anziehenden London- van der Waals-Wechselwirkungen V_A

Die elektrostatische Abstoßungsenergie (V_R) nimmt bei der Annäherung zweier Teilchen (bei gleichen Partikelradien a und gleichsinniger Ladung) mit abnehmendem Teilchenabstand (H) wie in Gleichung 3.4-I¹ beschrieben zu:

$$V_R = \frac{a}{v} \cdot 4,62 \cdot 10^{-6} \cdot \gamma^2 \cdot e^{-\kappa \cdot H} \quad (\text{Gleichung 3.4-I})$$

v ist hierbei die Ionenwertigkeit, κ der DEBYE-HÜCKEL-Parameter und γ eine Funktion, die vom Oberflächenpotential Ψ_0 abhängt. Bei Verminderung der Elektrolytkonzentration nimmt die Dicke der diffusen Doppelschicht (reziproker Wert von κ) zu, woraus ein stabilisierender Effekt resultiert.

¹ Diese Gleichung gilt für ein wässriges Medium bei einer Temperatur von 25 °C. Siehe Lagaly G. (1986).

Wird der Partikelabstand verringert, erfolgt simultan mit der Zunahme der elektrostatischen Abstoßungsenergie (V_R) auch eine Erhöhung der anziehenden London-Van der Waals-Wechselwirkungen (V_A), die näherungsweise durch die Gleichung 3.4-II gegeben ist¹:

$$V_A = \frac{-A \cdot a}{12 \cdot H} \quad (\text{Gleichung 3.4-II})$$

mit A: HAMAKER-Konstante und a: Partikelradius.

Es wird ersichtlich, daß die London-van der Waals-Kräfte (V_A) im Gegensatz zur elektrostatischen Abstoßung erst hin zu kleinen Teilchenabständen H stark ansteigt. Bei Entfernungen von weniger als 1 nm überwiegen die Anziehungskräfte ($V_A > V_R$), so daß die resultierende Gesamtenergie (V_T) negative Werte annimmt. Überwinden die sich annähernden Teilchen, z.B. durch ihre kinetische Energie, das Maximum der Energiebarriere ($V_{T,max}$), so kommt es zur Koagulation der Teilchen, zu Aggregaten.

Bei weiterer Verringerung der Abstände zwischen den Partikeln gewinnt eine weitere, stark abstoßende Kraft, die sogenannte Bornsche Abstoßungsenergie (V_B) an Bedeutung. Diese resultiert daraus, daß für eine weitere Verringerung des Teilchenabstandes die endotherme Entfernung der Hydrathüllen notwendig ist.

Aus der Addition von Gesamtenergie (V_T) und Bornsche Abstoßungsenergie (V_B) erhält man ein primäres Minimum, aus dem sich eine weitgehend irreversible Koagulation ergibt, da die entstandenen Teilchenaggregate nicht oder nur unter großem Energieaufwand redispergiert werden können.

Neben dem primären Minimum ist für einen großen Teilchenabstand H, bei Dominanz der anziehenden Kräfte (V_A), auch die Ausbildung eines sogenannten sekundären Minimums möglich. Da die Potentialtiefe vergleichsweise gering ist, entstehen hierbei nur sehr lockere Partikelaggregate, die leicht durch mechanische oder thermische Energiezufuhr redispergiert werden können. Solche sekundären Minima treten besonders bei größeren Teilchen auf, da die London-Van der Waals-Wechselwirkungen proportional mit der Teilchengröße ansteigen.

¹ Overbeek J.T.G. (1977)

3.5 Koagulation und Flockung

Wie schon in der Einleitung beschrieben sind für eine ökonomische Durchführung von Fest/Flüssig-Trennprozessen mehrere Faktoren entscheidend. Zum einen ist zumeist der Einsatz mechanischer Trennverfahren wie Filtration, Sedimentation oder Zentrifugation unvermeidlich (siehe Kapitel 4.4) und zum anderen besteht die Notwendigkeit, die kolloidalen Feststoffpartikel per *Koagulation* oder *Flockung* zu größeren, besser entwässerbaren, Partagglomeraten zusammenzulagern. Da diese beiden wichtigen Begriffe der Abwassertechnologie oftmals im selben Zusammenhang genannt werden, soll hier in Anlehnung an Bratby¹ eine genauere Unterscheidung vorgenommen werden:

- *Koagulation* ist der Vorgang, bei dem eine Destabilisierung der Dispersion durch Überkompensation der elektrostatischen Abstoßungskräfte erreicht wird.
- Bei der *Flockung* lagern sich destabilisierte Partikel oder Aggregate, die sich infolge der Destabilisierung gebildet haben, zu größeren Agglomeraten (Flocken) zusammen.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde beschrieben, daß eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration im Dispersionsmittel zu einer Abnahme der Dicke der Ionenschichten führt, wodurch der abstoßende Energieterm V_R und damit die Höhe der Energiebarriere ($V_{T,max}$) verringert wird. Dabei kommt es zur Koagulation des Kolloids, wenn $V_{T,max}$ ungefähr einen Wert von Null erreicht. Jedoch muß die Energiebarriere $V_{T,max}$ nicht unbedingt auf Null absinken, wenn die Teilchen über eine ausreichend hohe kinetische Energie verfügen². In diesem Zusammenhang wird bei einer Aggregation von Partikeln, die durch Zusammenstöße infolge der BROWNSchen Bewegung zustandekommt, von *perikinetischer Koagulation/Flockung* gesprochen. Bei der thermischen Bewegung geht die Koagulationsgeschwindigkeit mit zunehmender Größe der gebildeten Teilchenaggregate zurück, so daß dieser Vorgang innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen und zudem die erreichbare Flockengröße eingeschränkt ist. Die Stoßfrequenz der Teilchen und damit die Effektivität bei der Koagulation kann durch hydrodynamische Kräfte (z.B. mechanisches Rühren) erhöht werden (*orthokinetische Koagulation/Flockung*).

¹ Bratby J. (1980)

² Die Teilchen können infolge ihrer thermischen Energie noch Energiebarrieren in einer Größenordnung von 10-15 kT überwinden. Siehe Lagaly G. (1997)

Die Mindestkonzentration an Elektrolyten, die für eine Koagulation des Dispersionskolloids erforderlich ist, wird als kritische Koagulationskonzentration (*engl. critical coagulation concentration, ccc*) bezeichnet.

Wie schon in Abschnitt 3.3 beschrieben läßt sich die Dicke der diffusen Schicht durch die Konzentration und insbesondere durch die Wahl des Elektrolyten beeinflussen. Nach Schulze und Hardy¹ verhalten sich unter konstanten Bedingungen (Konzentration von disperser Phase und Elektrolyt, Temperatur etc.) die Reziprokwerte der Mindestkonzentrationen ($1/ccc$) von ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen, die zur Koagulation des kolloidalen Systems benötigt werden, zueinander wie 1 : 50 : 10.000. Die Wirkung einer verringerten Ausdehnung der diffusen Schicht ist schematisch in Abbildung 3.5-1 dargestellt.

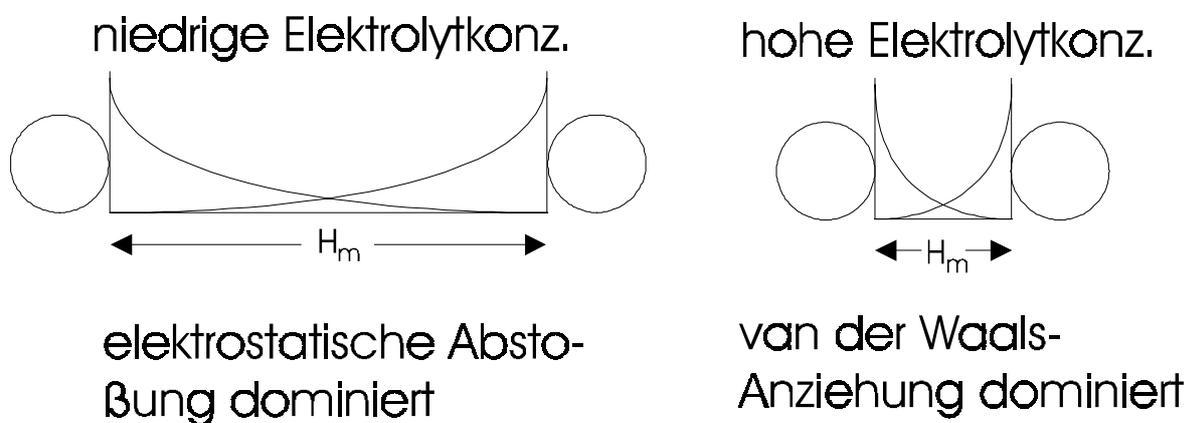


Abbildung 3.5-1 : Änderung des Potentialverlaufs in Abhängigkeit der Elektrolytzusammensetzung und daraus folgende mögliche Annäherung. Die Kurven beschreiben den abstoßenden Term V_A . (Stern-Schicht wird nicht berücksichtigt)

Es wird ersichtlich, daß eine leichtere Annäherung der Partikel möglich ist. Die Flockung von technischen Schlämmen mit anorganischen Flockungsmitteln, vorwiegend mehrwertige Eisen- und Aluminiumsalze (z.B. $FeCl_3$ und $Al_2(SO_4)_3$), beruht unter anderem auf diesem Effekt. Daneben spielt noch die Ausbildung nichtlöslicher Metallhydroxide eine Rolle, die als Niederschlag die Feststoffpartikel mitreißen. Hierauf wird in Kapitel 4.1 nochmals eingegangen, während Kapitel 4.2 sich mit dem Einsatz polymerer Flockungsreagenzien, den sogenannten Flockungshilfsmitteln (FHM) beschäftigt, die heutzutage wirtschaftlich bedeutender sind.

¹ Heitner H.I. (1994)

4. Fest/Flüssig-Trennung

Das nachfolgende Kapitel beschäftigt sich mit der sogenannten Fest/Flüssig-Trennung, d.h. solchen Prozessen, bei denen die in Kapitel 3.5 beschriebenen Effekte der Koagulation und Flockung im technischen Maßstab genutzt werden.

In der Abwassertechnologie werden u.a. für die eingesetzten Reagenzien die Begriffe *Flockungsmittel* und *Flockungshilfsmittel (FHM)* verwendet, ohne daß oftmals zwischen diesen genauer differenziert wird. Für die hier vorliegende Arbeit wird deshalb eine von BRATBY gewählte exaktere Definition verwendet, bei der unter *Flockungsmittel* anorganische Substanzen wie Eisen- und Aluminiumsalze zu verstehen sind, die in der Literatur auch als Koagulationsmittel bezeichnet werden. Auf diese Verbindungen wird im Abschnitt 4.1 genauer eingegangen. Wasserlösliche organische Polymere, die eine Flockenbildung durch Agglomeration von Teilchen auslösen, werden von den anorganischen Produkten durch den Begriff *Flockungshilfsmittel* abgegrenzt. Diese Verbindungen, mit denen sich diese Arbeit ebenfalls beschäftigt, werden in Abschnitt 4.2 ausführlich behandelt.

Das Kapitel 4.3 beschreibt ausführlich die bei Einsatz von Flockungshilfsmitteln vorliegenden Wirkungsprinzipien hinsichtlich Lösungsstruktur und Adsorptionsverhalten der Polymere und die daraus resultierenden Flockungsmechanismen. Im letzten Abschnitt 4.4 werden kurz die verbreitetsten Verfahren der mechanischen Fest/Flüssig-Trennung vorgestellt.

4.1 Flockung mit Elektrolyten (Flockungsmittel)

Anorganische Flockungsmittel, auch als Koagulationsmittel bezeichnet, wurden schon lange vor Einführung der Polyelektrolyte in die Fest/Flüssig-Trennung zur Destabilisierung kolloidaler Systeme eingesetzt. Zumeist finden dabei zwei- oder dreiwertige Salze des Aluminiums ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) oder Eisens (FeCl_3) als Elektrolyte Verwendung¹.

Die Flockung bzw. Koagulation kolloidaler Abwässer mit anorganischen Salzen beruht auf zwei Effekten. Zum einen nimmt bei Zugabe mehrwertiger der Oberflächenladung entgegengesetzt geladener Ionen, wie in Kapitel 3.3 ausgeführt, die Schichtdicke der diffusen Schicht nach der Regel von Schulze und Hardy sehr stark ab. Aufgrund der verringerten Abstoßung kommt es zu einer stärkeren Annäherung der Partikel, so daß sie aufgrund der kurzreichenden van der Waals-Anziehungskräfte agglomerieren können.

¹ Heitner H.I. (1994)

Die zweite Möglichkeit der Aggregation basiert auf dem Prinzip der Einschlußflockung, wobei sich durch die Salzzugabe schwerlösliche Metallhydroxidniederschläge, wie z.B. $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ausbilden. Beim Ausfällen schließen diese Niederschläge die feinen Feststoffpartikel mit ein und entfernen sie somit aus der flüssigen Phase¹.

Für eine effektive Schlammkonditionierung mit Elektrolyten sind jedoch große Einsatzmengen an anorganischen Salzen notwendig. Des weiteren ist oftmals die Zugabe weiterer Zuschlagsstoffe wie Kalk zur Neutralisation oder Asche notwendig. Durch Zugabe von Asche kann dabei die Stabilität der sehr instabilen Agglomerate erhöht werden. Dieses ist z.B. für die Entwässerung in Kammerfilterpressen notwendig, da bei den auftretenden Drücken eine hohe mechanische Belastung auf die Flocken wirkt (siehe Kapitel 4.4.1). Die Menge an zugegebenen anorganischen Salzen und Zuschlagsstoffen kann somit bis zu 50% des ursprünglichen Feststoffanteils betragen, wodurch das Entsorgungsvolumen deutlich erhöht wird².

Aufgrund der hohen Einsatzmengen sowie der oftmals schlechteren Entwässerungseffektivität und geringen mechanischen Stabilität der gebildeten Flocken, werden seit einigen Jahrzehnten in immer stärkerem Ausmaß polymere Flockungshilfsmittel zur Fest/Flüssig-Trennung eingesetzt. Insbesondere aufgrund der sehr niedrigen Kosten für die anorganischen Flockungsmittel werden diese auch weiterhin in technisch bedeutsamem Maße eingesetzt.

¹ Jaeger W. et al. (1989)

² Heitner H.I. (1994)

4.2 Flockung mit Polyelektrolyten (Flockungshilfsmittel)

Organische Polyelektrolyte stellen eine wichtige Klasse der wasserlöslichen Polymere da. Ihr Einsatz führte u.a. in der Papierindustrie, der Textilveredlung oder der kosmetischen Industrie zu erheblichen technologischen Fortschritten¹.

Im Bereich den diese Arbeit beschreibt, der Abwasserbehandlung, werden diese sogenannten Flockungshilfsmittel (FHM) in verschiedensten Bereichen eingesetzt. Zu diesen gehören u.a.²
:

- Abtrennung von geringen Mengen organischer und anorganischer Verunreinigungen in der Trink- und Brauchwasseraufbereitung,
- Entwässerung von kommunalen und industriellen Klärschlämmen,
- Klärung und Recycling von Waschwässern bei der Kohle- und Erzgewinnung,
- Flockung von Abwasserinhaltsstoffen z.B. aus der Textil-, Farbstoff-, Getränke- oder Nahrungsmittelindustrie.

Diese Polyelektrolyte sind den anorganischen Verbindungen, auf die kurz im vorhergegangenen Kapitel eingegangen wurde, hinsichtlich Effektivität und Einsatzkonzentration deutlich überlegen. Zu den organischen Flockungshilfsmitteln zählen synthetische und modifizierte natürliche Polymere. Beide Substanzklassen werden im folgenden bezüglich ihrer chemischen Struktur, Eigenschaften und Herstellungsverfahren ausführlich diskutiert. In Kapitel 4.2.1 werden die synthetischen Polyelektrolyte beschrieben, die heutzutage den überwiegenden Teil der eingesetzten Flockungshilfsmittel stellen. Abschnitt 4.2.2 behandelt die kationischen Stärken, Verbindungen aus der Gruppe der modifizierten natürlichen Polymere. In Abschnitt 4.2.3 wird letztlich noch auf die sogenannten anionischen Pseudopolysaccharide eingegangen, eine ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Verbindungsklasse, bei der anionisch modifizierte Saccharidbausteine an einer Kohlenstoffkette gebunden sind.

¹ Dautzenberg H. et al. (1994)

² Rose G.R., St. John M.R. (1987); Bolto B.A. (1995)

4.2.1 Synthetische Polyelektrolyte

Die synthetischen Polyelektrolyte, sogenannte Flockungshilfsmittel, sind momentan von ihrer Verbreitung und vom mengenmäßigen Einsatz die wichtigsten Verbindungen, die in der Fest/Flüssig-Trennung eingesetzt werden¹. Im nachfolgenden Kapitel werden die wichtigsten Verbindungen dieser Klasse vorgestellt und hinsichtlich ihrer Klassifizierung und Eigenschaften (Kap. 4.2.1.1), sowie der Synthese und Toxizität (Kap. 4.2.1.2) beschrieben.

4.2.1.1 Klassifizierung und Eigenschaften

Polymere Flockungshilfsmittel lassen sich nach Ladungscharakter, der chemischen Natur ihrer funktionellen Gruppen sowie nach Ladungsdichte und Molmasse unterteilen. Durch den Ladungstyp an der makromolekularen Kette ergibt sich zunächst eine grobe Klassifizierung in kationische, anionische, nicht-ionische und amphotere Polymere².

Von einigen Spezialgebieten abgesehen, sind in der Abwasserreinigung heutzutage fast nur die synthetischen Flockungshilfsmittel von großtechnischer Bedeutung, da molekulare Parameter wie Ladungsdichte und Molmasse durch Variation von Synthesebedingungen auf spezielle Anwendungsgebiete angepaßt werden können. Dabei wird die Ladungsdichte allgemein durch den Prozentsatz (in mol-%) an ladungstragenden Repetiereinheiten der makromolekularen Kette definiert. Bei der Homopolymerisation von geladenen Monomeren lassen sich somit Ladungsdichten von 100 mol-% realisieren, während geringere Werte entweder durch Copolymerisation von geladenen und ungeladenen Monomeren oder von partiellen Reaktionen an einer ungeladenen Polymerkette zugänglich sind.

Ein weiterer Vorteil von synthetischen FHM liegt in der großen Bandbreite von verfügbaren Molmassen ($10^4 - 10^8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), wobei die obere Grenze durch spezifische Syntheseprobleme und die Wasserlöslichkeit der Polymerisate bestimmt wird³.

Eine Klassifizierung von synthetischen FHM nach den Parametern Ladungsdichte und Molmasse wird von den Herstellern oft nur durch die abgestufte Bezeichnungen wie schwach, mittel oder stark bzw. über eine Angabe der relativen Viskosität definierter Lösungen vorgenommen, wobei exakte Angaben über die molekularen Daten fehlen. Tabelle 4.2.1.1-1

¹ Heitner H.I. (1994)

² Burkert H., Hartmann J. (1988)

³ Dautzenberg H. et al. (1994)

beschreibt eine annäherungsweise Zuordnung dieser Kategorien, wobei die Einteilung jeweils getrennt für Molmassen und Ladungsdichten zu betrachten ist.

Tab. 4.2.1.1-A : Klassifizierung von synthetischen organischen Flockungshilfsmitteln nach Ladungsdichte (in mol-% an ladungstragenden Einheiten) und Molmasse

Kategorie	Ladungsdichte (mol-%)	Molmasse ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Hoch	50 – 100	$> 10^6$
Mittel	ca. 25	$10^5 - 10^6$
Gering	ca. 10	$10^4 - 10^5$

Die im Rahmen dieser Arbeit zur genaueren Charakterisierung der einzelnen Flockungshilfsmittel eingesetzten polymeranalytischen Methoden werden in Abschnitt 5.3 ausführlicher beschrieben und die entsprechenden Ergebnisse finden sich in Abschnitt 6.1.1 .

Die in dieser Arbeit wichtigste Substanzklasse bilden dabei die Copolymere auf der Basis des Acrylamids, die heutzutage auch den überwiegenden Teil der in der Abwasserreinigung als hochmolekulare synthetische Flockungshilfsmittel eingesetzten Polyelektrolyte stellen. Diese Substanzklasse besitzt zwei entscheidende Vorteile gegenüber anderen Polymeren synthetischen oder natürlichen Ursprungs, woraus sich ihre dominierende Marktstellung in vielen Einsatzgebieten für FHM ergibt:

- Diese Polymere können im industriellen Maßstab bis zu Molmassen von mehr als $10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ hergestellt werden, was die von nativen Polymeren bei weitem übertrifft und anwendungstechnisch meist erwünscht ist.
- Der Anteil an ladungstragenden Gruppen sowie die verfügbare Ladung in wässriger Lösung (abhängig vom pH-Wert, Elektrolytkonzentration) lassen sich durch die Copolymerzusammensetzung und die Auswahl geeigneter funktionaler Monomere in weitem Maße variieren.

4.2.1.2 Synthese und Toxizität

Wie im vorhergegangenen Abschnitt diskutiert, lassen sich die Flockungshilfsmittel in kationische, anionische, nicht-ionische und amphotere Polymere unterteilen. Die nachfolgende Beschreibung beschränkt sich dabei auf die Polykationen und -anionen, da neben diesen in der Arbeit nur einmal ein nicht-ionisches Polymer verwendet wurde. Aufgrund der zumeist negativen Gesamtladung der in Abwässern vorhandenen kolloidalen Partikel, kommt hierbei den Polykationen die größte Bedeutung zu. Hierzu zählen vor allem Copolymere von Acrylamid mit Monomeren wie Alkylaminoalkylester oder -amide von Acryl- oder Methacrylsäure, die mit Hilfe von Methylchlorid oder Dimethylsulfat quaternisiert werden.

Im industriellen Maßstab werden diese Substanzen durch radikalische Copolymerisation hergestellt, wobei durch die Reaktionsführung (Einsatz von gereinigten Monomeren, niedrigere Reaktionstemperaturen) Kettenübertragungsreaktionen weitgehend vermieden und damit hohe Molmassen von mehr als $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreicht werden können. Die verschiedenen Polymerisationsverfahren für hochmolekulare Copolymere auf Acrylamid-Basis sind in Tabelle 4.2.1.2-A zusammengefaßt¹.

Tab. 4.2.1.2-A : Industrielle Polymerisationsverfahren für Polyacrylamid-Copolymere

Verfahren	Handelsform	Polymergehalt (%)	Vorteile (+) / Nachteile (-)
Lösungs- polymerisation	Lösung	ca. 5	(+) kaum Begleitstoffe/Additive
	Pulver bzw. Granulat	90 - 95	(-) Wärmedissipation (-) geringer Polymergehalt, hohe Viskosität und Trocknung des Endproduktes
Suspensions- polymerisation	Perlen	90 – 95	(+) Wärmedissipation (-) Trocknung des Endproduktes
Emulsions- Polymerisation	inverse Emulsion	25 – 50	(+) Wärmedissipation (+) hoher Polymergehalt, geringe Viskosität und direkte Verwendung des Endproduktes (-) hoher Anteil an paraffinischen Ölen und Emulgatoren

¹ Dautzenberg et al. (1994)

Neben den Emulsionspolymerisaten auf W/O-Basis werden inzwischen auch Polymere als Wasser in Wasser-Emulsion angeboten, bei denen weitgehend auf paraffinische Öle und Emulgatoren verzichtet werden kann.

Die nachfolgende Abbildung 4.2.1.2-1 zeigt die Strukturformeln der für diese Arbeit relevanten synthetischen Polykationen auf Polyacrylamidbasis.

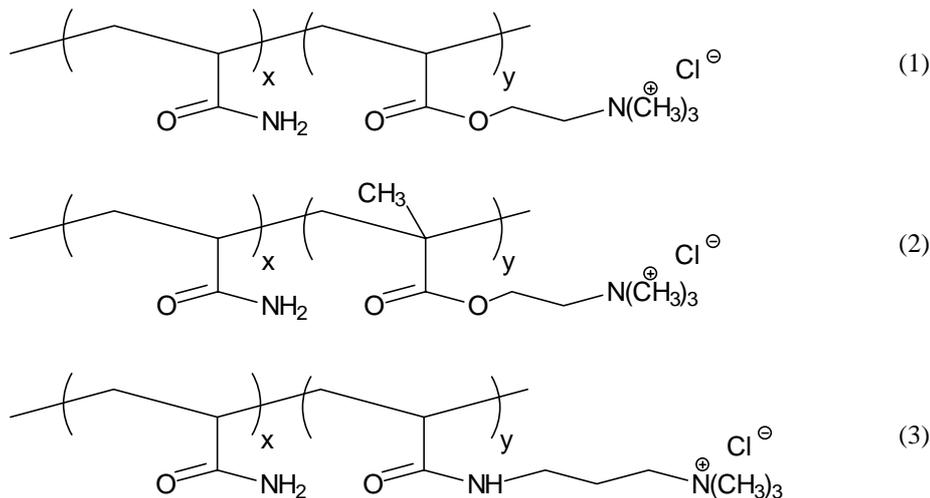


Abb. 4.2.1.2-1: Strukturformeln der synthetischen Polykationen auf Basis des Polyacrylamids

(1) Poly(acrylamid-co-N,N,N,-trimethylammonium-ethylacrylat)-chlorid **PTAC**

(2) Poly(acrylamid-co-N,N,N,-trimethylammonium-ethylmethacrylat)-chlorid **PTMAC**

(3) Poly(acrylamid-co-(N,N,N,-trimethylammonium-propylchlorid)-acrylamid) **PTCA**

Eine weitere Gruppe kationischer Polymere, die als Prozeßhilfsmittel in der Abwasserreinigung eingesetzt werden, sind Homo- und Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC). Bei der radikalischen Polymerisation von DADMAC bilden sich lineare wasserlösliche Polyelektrolyte, die aus Pyrrolidinium-Ringen aufgebaut sind. Durch ^{13}C -NMR Spektroskopie wurde gefunden, daß die Cyclisierung der Diallylmonomere zu den fünfgliedrigen Ringen fast quantitativ verläuft¹. Nur bei sehr geringen Umsätzen werden maximal 2 % an Restdoppelbindungen gefunden, die durch ein lineares Kettenwachstum ohne Cyclisierung zustandekommen. Aufgrund der hohen Kettenübertragungsrate von Allyl-Radikalen sind nur geringe bis mittlere Molmassen (max. ca. $5 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) erhältlich.

¹ Jaeger W. et al. (1989)

Die Strukturformel des linearen Polymers ist in Abbildung 4.2.1.2-2 dargestellt.

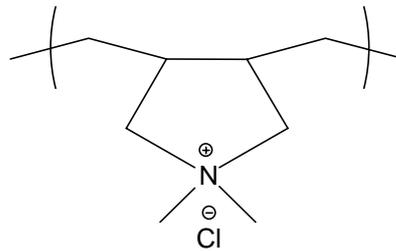


Abb. 4.2.1.2-2: Strukturformel des Poly(diallyldimethyl-ammonium)chlorid **PDADMAC**

Als synthetische Polyanionen werden in erster Linie Acrylamid/Acrylsäure-Copolymere mit hohen Molmassen eingesetzt, wobei als Synthesemöglichkeiten entweder die partielle Hydrolyse von Polyacrylamid oder eine direkte radikalische Copolymerisation in Frage kommen. Daneben werden noch Polyacrylate eingesetzt, die aber nur bis zu erheblich niedrigeren Molmassen hergestellt werden können. Die Strukturformeln dieser beiden Verbindungen sind in Abbildung 4.2.1.2-3 dargestellt.

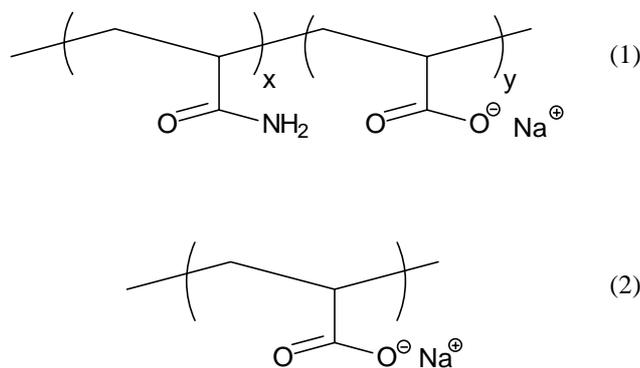


Abb. 4.1.1.2-3: Strukturformeln der synthetischen Polyanionen

(1) Poly(acrylamid-co-Natrium-acrylat) **PAAm-AA**

(2) Poly(Natrium-acrylat) **PAA**

In den letzten Jahren sind die Toxizität und insbesondere die Umweltverträglichkeit von synthetischen Flockungshilfsmitteln verstärkt diskutiert worden. Während nicht-ionische und anionisch modifizierte Polyacrylamide im allgemeinen über geringe orale und dermale

Toxizitätswerte verfügen¹, sind Restmonomeranteile (z.B. das besonders toxische Acrylamid) und Additive in kommerziellen Produkten als problematisch anzusehen.

Trotz sorgfältiger Qualitätskontrolle ist der Einsatz aller synthetischer Polyelektrolyte für die Trinkwasseraufbereitung in Japan und der Schweiz verboten und wird in Deutschland durch stringente Gesetze kontrolliert. Als etwas problematischer sind dagegen die Polykationen anzusehen, da diese eine, aufgrund ihrer Adsorptionsneigung an den Kiemen der Fische, deutlich höhere Fischtoxizität besitzen als die nicht-ionischen und anionischen FHM². So werden z.B. kationische Polyacrylamidderivate mit einer Kationenstärke > 15% in die Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend) eingeordnet. Dadurch wird aber eine fachgerechte und bestimmungsgemäße Anwendung in der Abwasserbehandlung nicht eingeschränkt. Eine weitere Problematik ergibt sich bei Einsatz von Emulsionspolymeren auf W/O-Basis durch die vorhandenen Emulgatoren (z.B. Alkylphenoethoxylate), die, wie ihre Abbauprodukte, ebenfalls eine hohe Fischtoxizität besitzen.

Durch Überdosierungen von synthetischen FHM bei Abwasserreinigungsprozessen oder landwirtschaftlicher Verwertung von behandelten Schlämmen kommt es aufgrund ihrer mangelnden biologischen Abbaubarkeit zu einer Akkumulation in Gewässern oder Böden, wobei bisher keine Langzeitstudien über ihre Umweltverträglichkeit vorliegen. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die ökotoxischen Eigenschaften von kationischen Polyacrylamiden und Emulgatoren in Emulsionspolymerisaten zu erwähnen, die über eine hohe Giftigkeit gegenüber Wasserlebewesen verfügen.

4.2.2 Kationische Stärken

Der Einsatz nativer Polymere in reiner oder modifizierter Form als Flockungshilfsmittel ist seit etwa 1950 durch die Entwicklung von effektiveren hochmolekularen synthetischen Polyelektrolyten stetig zurückgegangen. Nur in wenigen technischen Prozessen kommen Produkte wie modifizierte Stärken, Chitosan oder Guar Gum heute noch zur Anwendung³.

Dabei besitzen modifizierte Stärken den größten Marktanteil, deren Hauptanwendungsgebiet vor allem in der Papierstoffentwässerung liegt, wo sie z.B. als Retentionshilfsmittel eingesetzt werden. Aufgrund der im vorhergegangenen Abschnitt erwähnten ökotoxischen Problematik

¹ z.B. $LD_{50,oral} > 2,5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ für nicht-ionische und anionische Polyacrylamide, $LD_{50,oral} > 5,0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ für kationische Polyacrylamide

² Schumann H. (1997)

³ Bolto BA (1995); Heitner HI (1994); Procter A.A. (1990)

der synthetischen FHM wurde in letzter Zeit die Suche nach neuen Produkten auf Basis nativer Rohstoffe intensiviert.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Wirkung hochsubstituierter kationischer Stärken als Flockungshilfsmittel zu untersuchen. Dabei sollte der Einsatz hinsichtlich Zugabesystem und den Eigenschaften der kationischen Stärke am System Hafenschlick durch Vergleich mit entsprechenden synthetischen Flockungshilfsmitteln optimiert werden. Das nachfolgende Unterkapitel beschäftigt sich deshalb allgemein mit dem Ausgangsprodukt, der nativen Stärke (Kap. 4.2.2.1) und deren Synthese sowie dem Einsatz der kationisch modifizierten Stärken (Kap. 4.2.2.2).

4.2.2.1 Struktur, Zusammensetzung und Eigenschaften von Stärke

Das Polysaccharid Stärke ist ein Homoglycan, das aus α -D-Glucopyranose-Einheiten linear oder verzweigt aufgebaut ist¹. Die Stärke setzt sich aus zwei verschiedenen Komponenten zusammen, zum einen der Amylose und zum anderen dem Amylopektin. Nativ tritt die Stärke in Form von Körnern auf, die neben den Hauptbestandteilen ca. 10-20% Wasser sowie Begleitsubstanzen wie Fette, Proteine, phosphorhaltige Verbindungen wie Phosphorsäure und mineralische Bestandteile enthalten können. Diese Substanzen beeinflussen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Stärke und können im technischen Reinigungsprozeß zumeist nicht vollständig entfernt werden.

Bei der Amylose handelt es sich um ein linear aufgebautes α -1,4-glycosidisch verknüpftes Polysaccharid. Im Gegensatz dazu besitzt das Amylopektin eine verzweigte Struktur, bei der neben den α -1,4-Verknüpfungen durchschnittlich an jeder 25sten Glucose-Einheiten eine α -1,6-Verzweigung auftritt. Die Strukturen der beiden Stärke-Makromoleküle sind in Abbildung 4.2.2.1-1 (1) für die Amylose und 4.2.2.1-1 (2) für das Amylopektin dargestellt.

¹ Tegge G. (1988); Whistler R.L., Daniel J.R. (1984); Daniel J.R. et al. (1994)

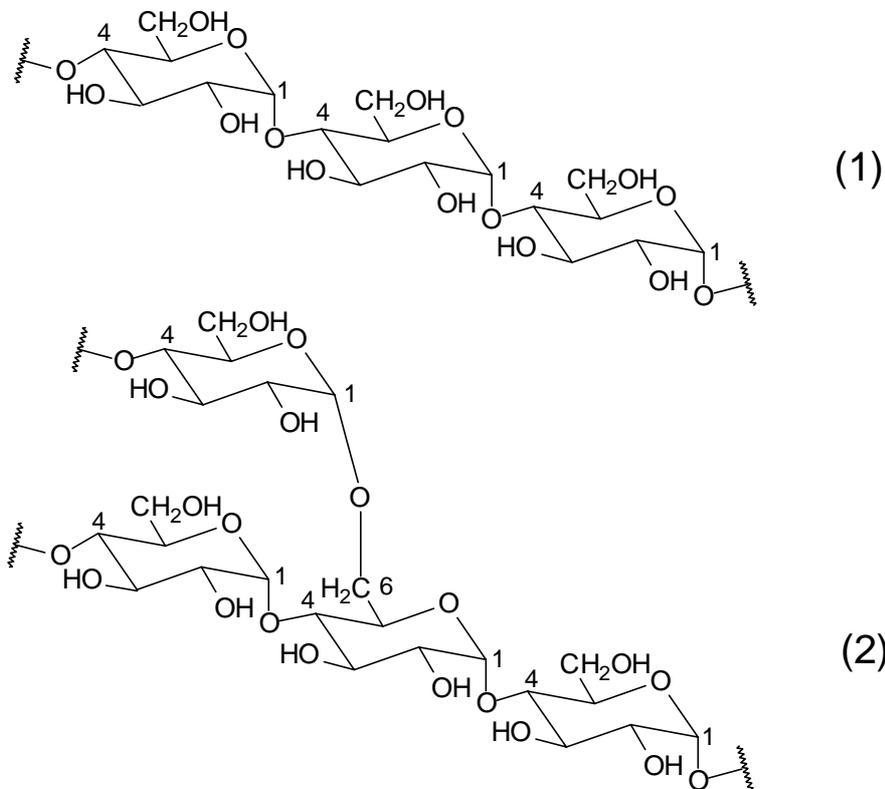


Abb. 4.2.2.1-1: Ausschnitte aus den Strukturen der Stärke-Moleküle

(1) Amylose mit α -1,4-glycosidischen Bindungen

(2) Amylopektin mit α -1,4-glycosidischen Bindungen in der Hauptkette und α -1,6-Verzweigungsstellen

Die unterschiedlichen Polymerstrukturen führen auch zu starken Unterschieden beider Molekülformen hinsichtlich ihrer Molmassen. Die angegebenen Literaturwerte schwanken dabei allerdings auch ganz erheblich, da diese u.a. von der Ursprungspflanze, der Bestimmungsmethode und den Meßbedingungen abhängig ist. Für Amylose wird z.B. eine Molmasse von $17.000-225.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ¹ bzw. $50.000-150.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ² angegeben, während für Amylopektin aufgrund seiner verzweigten Struktur in den entsprechenden Literaturstellen mit $10^6-2\cdot 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $3\cdot 10^5-2\cdot 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich höhere Werte genannt werden.

¹ Tegge G. (1988)

² Römpp (1995)

Amylose und Amylopektin unterscheiden sich des weiteren aufgrund der jeweiligen Struktur im räumlichen Aufbau. Im festen Zustand wird für Amylose eine helicale Struktur diskutiert, wobei etwa sechs Glucoseeinheiten eine Umdrehung ausbilden. Für die Struktur in wäßriger Lösung gibt es verschiedene Modelle, die von einer helicalen Struktur (von steif bis wurmartig verknäuel), einer unterbrochenen Helix bis zu einem statistischen Knäuel reichen¹, wobei viskosimetrische Messungen auf ein statistisches Knäuel als wahrscheinlichste Konformation hindeuten.

Für das Amylopektin ist eine genaue Beschreibung der Struktur aufgrund des hohen Verzweigungsgrades nicht möglich. Als allgemein anerkannte Modellvorstellung hat sich allerdings das sogenannte Zweig- oder Baumstrukturmodell durchgesetzt², aus dem mehrere Vorschläge für die Molekülform entwickelt wurden³. Mehrere physikalische Befunde sprechen dafür, daß das Amylopektin eine kompakte und nur wenig aufgeweitete Struktur besitzt. Hierfür spricht die im Vergleich zu hochmolekularen Amyloseproben geringe Viskositätsergiebigkeit des Amylopektins⁴.

Die Amylose- und die Amylopektinfraktionen unterscheiden sich stark in ihrem Lösungsverhalten. Während die reine Amylose aufgrund ihrer tertiären Struktur nur eine sehr schlechte Wasserlöslichkeit besitzt, läßt sich die Amylopektinfraktion in heißem Wasser lösen.

Stärkekörner enthalten supramolekulare Strukturen, in denen teilweise kristalline Bereiche vorliegen. Sie sind daher in kaltem Wasser lediglich suspendierbar und unterliegen einer begrenzt reversiblen Quellung. Bei dieser wird ein Teil der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen der Stärke aufgebrochen, wodurch Wasser in die Stärketeilchen eindringen kann. Da aber nicht alle Wasserstoffbrücken gebrochen werden, bleiben in der Lösung hohe Assoziatanteile erhalten. Beim Erhitzen von wäßrigen Stärkesuspensionen kommt es oberhalb der sogenannten Verkleisterungstemperatur zu einer irreversiblen, stärkeren Quellung der Körner. Hierbei wird eine teilweise Auflösung der übermolekularen Strukturen erreicht, indem Wasser zunächst in die amorphen Bereiche eindringt und dort Wasserstoffbrücken-Bindungen aufbricht. Dieser Vorgang führt jedoch nicht zu einem vollständigen Abbau des intermicellaren Netzwerkes der Stärkekörner, so daß selbst in sehr verdünnten Lösungen die Polysaccharidketten nicht molekular-dispers vorliegen.

¹ Whistler R.L., Daniel J.R. (1984)

² Meyer K.H. et al. (1940)

³ Tegge G. (1988)

⁴ Greenwood C.T. (1956)

Durch Modifikation nativer Stärken läßt sich das Lösungsverhalten gezielt verbessern (siehe Kapitel 4.2.2.2). Eigenschaften wie das Quellungsverhalten hängen entscheidend von der Form und Zusammensetzung der Stärkekörner ab, wobei neben dem Amylose/Amylopektin-Verhältnis auch die Begleitsubstanzen wie Fette oder Eiweiße einen Einfluß besitzen.

Heutzutage wird Stärke zu 99% aus vier Pflanzensorten gewonnen¹. Ungefähr 75% der Welt-Stärkeproduktion wird durch Mais abgedeckt, während die drei anderen Pflanzensorten, Maniok (ca. 10%), Weizen (ca. 8%) sowie Kartoffel (ca. 7%) fast den gesamten Restbedarf abdecken. In der Bundesrepublik Deutschland wird ca. 62% der Stärke aus Kartoffeln gewonnen.

Der Amylosegehalt variiert je nach Ursprungspflanze zwischen 14 und 27%, mit dem entsprechenden Rest Amylopektin. Durch Züchtungen sowie gentechnische Manipulationen wurden spezielle Pflanzensorten entwickelt, bei denen andere Amylose/Amylopektin-Verhältnisse vorliegen und die zu überwiegenden Anteilen nur aus einer der Komponenten aufgebaut sind. Spezielle „wachsige“ Maisstärken (Wachsstärken) bestehen zu ca. 99% aus Amylopektin, während aus anderen Maissorten sowie speziellen Erbsensorten Stärken mit einem Amyloseanteil mit bis zu 85% (Amylomais) gewonnen werden².

4.2.2.2 Synthese und Anwendungen von kationisch modifizierten Stärken

Die in dieser Arbeit eingesetzten kationischen Stärkeprodukte gehören zur Klasse der modifizierten Stärken, von denen im Jahre 1995 in der Europäischen Union ca. eine Million Tonnen hergestellt wurden. Allgemein spricht man von modifizierten Stärken wenn die physikalischen und chemischen Eigenschaften der nativen Stärke bzgl. der Korn- und Molekülstruktur weitgehend erhalten bleiben. Umwandlungsprodukte bei denen diese Eigenschaften nicht mehr vorhanden sind, werden im Gegensatz dazu als Stärkederivate bezeichnet. Zu diesen gehören z.B. die Oligo- und Monosaccharide, die als Verzuckerungsprodukte durch enzymatischen oder säurehydrolytischen Abbau erhalten werden.

¹ Lange U. (1998)

² Tegge G. (1988)

Die kationisch modifizierten Stärken, die im Vergleich zur nativen Stärke bessere Stabilitäten gegenüber Retrogradation und verbesserte Kaltwasserlöslichkeit zeigen¹, haben dabei in mehreren Anwendungsgebieten eine wichtige kommerzielle Bedeutung erreicht. Das wichtigste Anwendungsgebiet ist dabei die Papierherstellung und –entwässerung², bei der sie als Additive und Retentionsmittel eingesetzt werden.

Durch Retention der kationischen Stärken an die anionischen Cellulosefasern erfolgt eine Erhöhung der Festigkeit des Papiers, eine Erhöhung der Pigment- und Füllstoffkapazität, Verbesserung der Retention von Feinstoffen aus dem Kreislaufwasser und eine schnellere Entwässerung der Papierstoffmasse. In weit geringerem Maße werden kationische Stärken auch in der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserreinigung eingesetzt.

Zwei der wichtigsten kommerziellen kationischen Stärken sind die tertiären Aminoalkylether und quaternären Ammoniumalkylether. In dieser Arbeit wurden fast ausschließlich Stärkeether mit quaternären Ammoniumgruppen eingesetzt, die mit Hilfe der Kationifizierungsreagenz 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid (Chlorhydrin) eingeführt wurden.

Die Umsetzung der Stärke mit den Kationisierungsreagenzien kann dabei bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt werden:

- Reaktion in einem organischen Lösungsmittel, sowohl in Suspension als auch in homogener Lösung,
- Reaktion in wäßriger Suspension oder Paste,
- Trockenreaktionen, bei denen das Reagenz aufgesprüht und mit der Stärke vermischt wird,
- Gleichzeitige Verkleisterung der Stärke und Kationisierungsreaktion.

Das Reaktionsschema dieser Synthese ist in Abbildung 4.2.2.2-1 wiedergegeben.

¹ Whistler R.L., Daniel J.R. (1984)

² Bergman W. (1986); Rutenberg M.W., Solarek D. (1984)

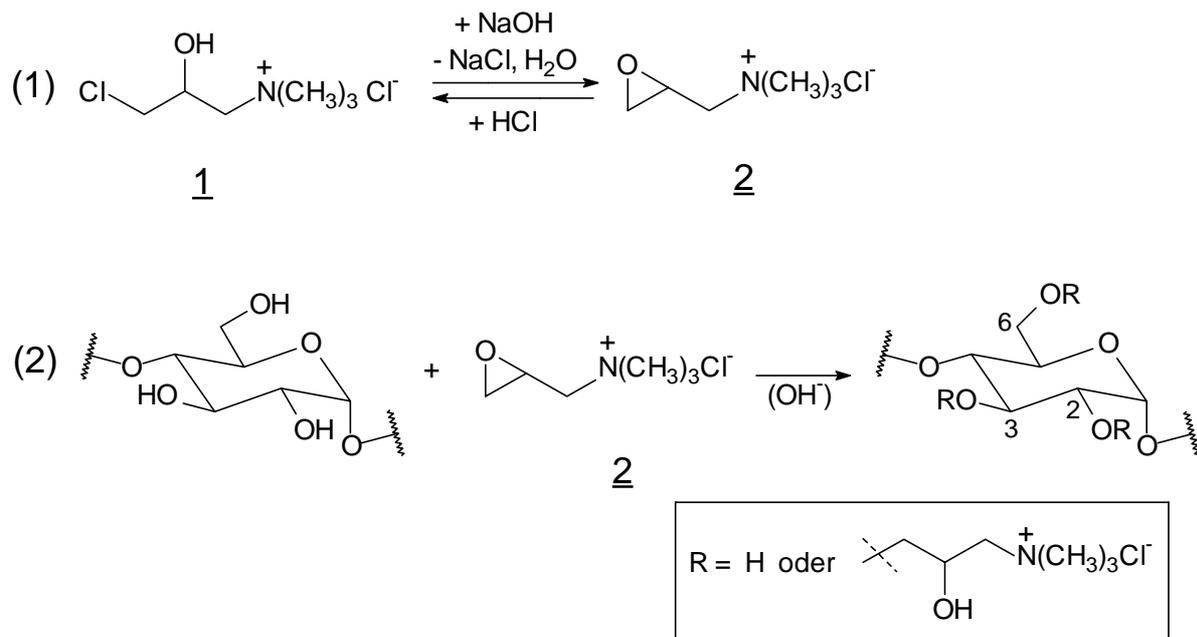


Abb. 4.2.2.2-1: Schema der Synthese quaternärer Ammoniumalkylether von Stärke mit Chlorhydrin, das basenkatalysiert in das entsprechende Epoxid umgewandelt wird

Aus dem in wässriger Lösung stabilen Chlorhydrin 1 wird durch Zugabe einer Base (z.B. Natriumhydroxid) das reaktive Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid (Epoxid 2) erzeugt. Dieses kann dann in einer nucleophilen Substitutionsreaktion mit einer Hydroxylgruppe der Stärke reagieren. An jeder Anhydroglucoseeinheit (AGU) der Polysaccharidketten können dabei die Kohlenstoffatome C-2, C-3 und C-6 (Positionen 2, 3 und 6, siehe Abbildung 4-2.2.2-1) derivatisiert werden. Maximal ist somit unter Vernachlässigung der 1,6-Substitution im Amylopektin und der nichtreduzierten Kettenenden ein durchschnittlicher Substitutionsgrad (DS – *degree of substitution*) von drei erreichbar. Der durchschnittliche Substitutionsgrad gibt an, wieviele der Hydroxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit substituiert worden sind.

Während für den Einsatz kationischer Stärken in der Papierstoffindustrie DS-Werte von 0,02 bis 0,04 als ausreichend angesehen werden¹, wird für die Abwasserreinigung der Einsatz von möglichst hoch substituierten Stärken angestrebt².

Für die praktische Umsetzung der Kationisierung stehen dabei mehrere technische Verfahren, wie das Extruder-, Tank-, Autoklav- oder Waltzverfahren zur Verfügung³. Je nach

¹ Wang X.Q. et al. (1996); Björklund M., Wagberg L. (1995)

² Moser K.B., Verbanek F. (1974)

³ Dijksterhuis J.F. (1998)

Herstellungsverfahren können unterschiedlich hohe DS-Werte für die kationischen Seitengruppe erreicht werden.

Der überwiegende Teil der in dieser Arbeit untersuchten kationischen Stärken wurde mittels der zu den Trockenverfahren zählenden Kochextrusion hergestellt¹. Die Kationisierung wurde dabei zumeist aus Kartoffelstärke in einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder durchgeführt. Dabei wird die native Stärke im Schneckenraum des Extruders plastifiziert und mit dem Kationisierungsreagenz und der entsprechenden Menge Alkali vermischt, die zur Aktivierung des Reagenzes und der Katalyse der Kationisierungsreaktion notwendig ist. Diese Prozeßführung bietet eine Reihe von Vorteilen gegenüber Naßverfahren:

- Die Derivatisierungsreaktion kann bei minimalem Wasserverbrauch durchgeführt werden.
- Am Düsenaustritt des Extruders wird das Endprodukt partiell getrocknet.
- Durch die homogene Vermischung der Reaktanden werden bei kurzer Reaktionszeit hohe Ausbeuten erzielt.
- Es ist eine kontinuierliche Prozeßführung möglich.

¹ Gimmler N., Meuser F. (1995); Esan M. et al. (1996), Della Valle G. et al. (1991)

4.2.3 Anionische Pseudopolysaccharide

Bei den hier eingesetzten sogenannten anionischen Pseudopolysacchariden handelt es sich um Polymere auf Basis von Vinylsacchariden, wobei für die Verknüpfung der Saccharidbausteine mit den Vinylkomponenten zumeist eine Amidfunktion verwendet wird. Die anionische Gruppe wird dabei an der Saccharidfunktion eingeführt. Diese Verbindungen wurden im Rahmen des oben genannten Verbundprojektes in der Arbeitsgruppe von Prof. Klein an der TU Braunschweig synthetisiert. Der allgemeine Aufbau der Vinylsaccharide ist in Abbildung 4.2.3-1 schematisch dargestellt¹.

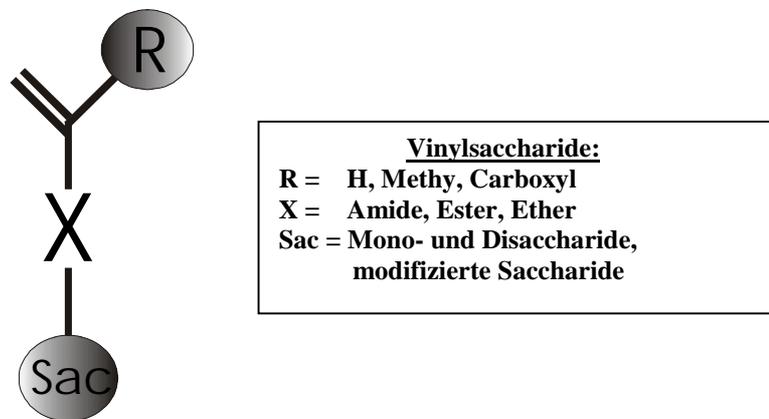


Abb. 4.2.3-1 : Allgemeine Struktur der Vinylsaccharidmonomere

Für die Herstellung der anionischen Pseudopolysaccharide standen dabei zwei Synthesewege zur Verfügung:

- Die Synthese der anionischen Monomere über Monoaminopolyhydroxycarbonsäuren, die mit Vinylkomponenten zu eindeutig monosubstituierten Monomeren verknüpft wurden. Diese Verbindungen konnten dann, z.B. über radikalische Polymerisation, zu den linearen Polyelektrolyten verknüpft werden.
- Die polymeranaloge Umsetzung der Polyvinylsaccharide durch Einführung der ionischen Seitengruppen.

Die hier eingesetzten Verbindungen wurden dabei ausschließlich über den zweiten Syntheseweg der polymeranalogen Umsetzung synthetisiert. Die im Rahmen dieser Arbeit

¹ Hüttermann C. et al. (2000)

untersuchten anionischen Polymere wurden dabei auf Basis von D-Glucosamin (die Verbindungen werden weiterhin als AW-III-... bezeichnet) und D-Glucosamin (die Verbindungen werden nachfolgend als AW-II-... bezeichnet) hergestellt. In Abbildung 4.2.3-2 sind die beiden Ausgangsverbindungen dargestellt.

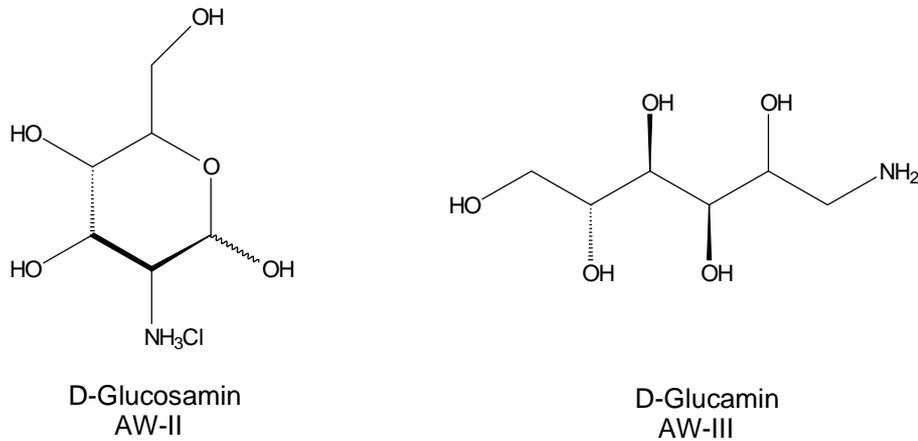


Abb. 4.2.3-2 : Ausgangsverbindungen der anionischen Pseudopolysaccharide

Über die Reaktion mit dem Methacrylsäureanhydrid erfolgte die Einführung der Vinylkomponente und durch radikalische Polymerisation wurde die polymere Struktur ausgebildet, an der nachfolgend die polymeranaloge Reaktion durchgeführt wurde.

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Strukturformeln der eingesetzten Verbindungen aufgeführt (4.2.3-3 für AW-II-... und 4.2.3-4 AW-III-...).

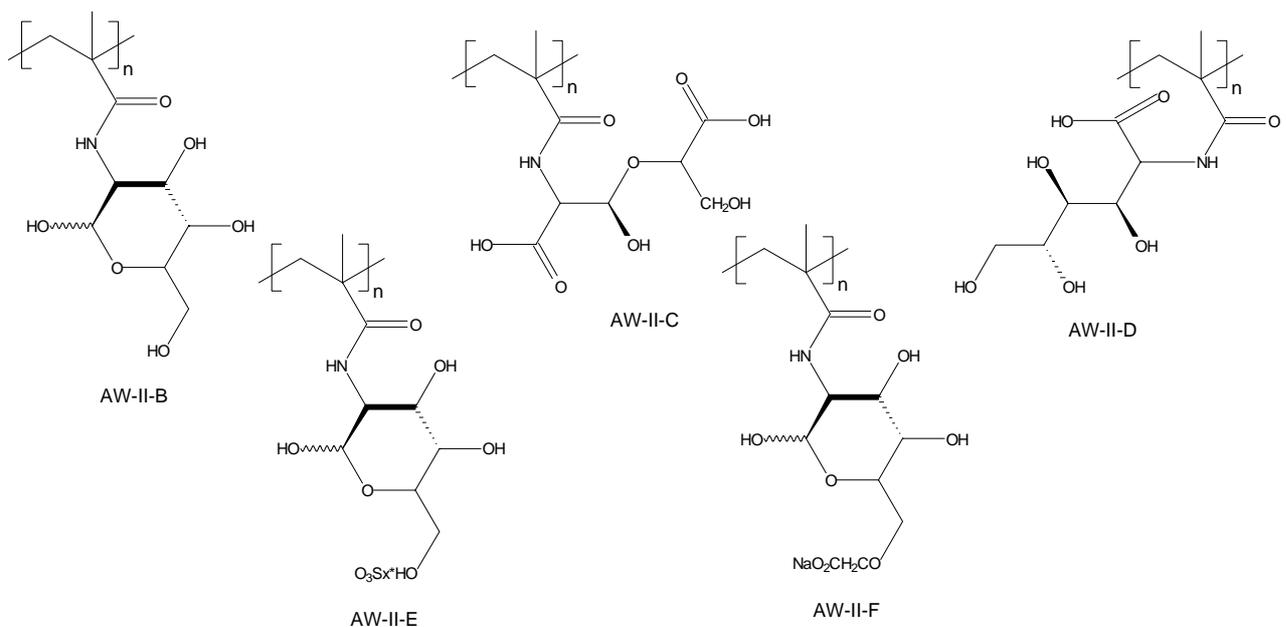


Abb. 4.2.3-3 : Eingesetzte anionische Pseudopolysaccharide auf D-Glucosamin-Basis

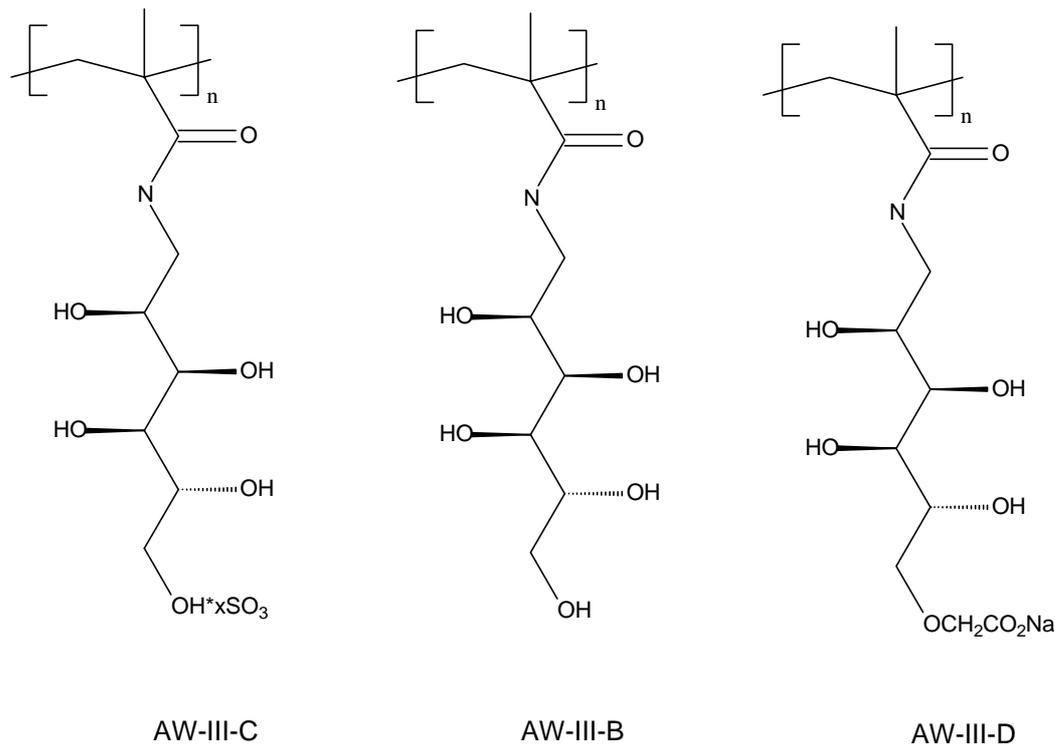


Abb. 4.2.3-4 : Eingesetzte anionische Pseudopolysaccharide auf D-Glucamin-Basis

Bei den Polymeren AW-II-B.. und AW-III-B.. handelt es sich um die nicht ionischen Vorstufen, die dann in polymeranalogen Umsetzungen zu den entsprechenden ionischen Verbindungen umgewandelt werden. Die nichtionischen Ausgangsverbindungen wurden auch für die Entwässerungsuntersuchungen eingesetzt.

Während bei den Glucaminderivaten des weiteren nur mit carboxylierten und sulphatierten Proben gearbeitet wurde, konnte auf Glucosaminbasis eine breitere Palette von substituierten Proben eingesetzt werden. Dieses liegt daran, daß D-Glucosamin im Gegensatz zu D-Glucamin noch über eine Aldehydfunktion verfügt, die über Oxidation und glykolische Ringspaltung zum Dialdehyd bzw. der korrespondierenden Disäure überführt werden kann.

Von den einzelnen Verbindungsklassen wurden jeweils verschiedene Proben hergestellt, die sich in Molmasse und Anzahl der anionischen Ladungsträger unterscheiden.

4.3 Wirkungsprinzipien von Polyelektrolyten in kolloidalen Dispersionen

Für die Wirksamkeit von Polyelektrolyten als Flockungshilfsmittel ist neben den Eigenschaften der kolloidalen Feststoffpartikel auch die Lösungsstruktur der Polymere von entscheidender Bedeutung. Der Einfluß der Oberflächenladung auf die Stabilität der Dispersionskolloide wurde dabei schon in Kapitel 3.4 behandelt und in Abschnitt 4.1 bei der Beschreibung der Flockung mit Elektrolyten über Koagulation der Partikel weiter ausgeführt. Im nachfolgenden Kapitel wird die Lösungsstruktur der Polyelektrolyte (4.3.1), und deren Adsorptionsverhalten an den Grenzflächen der Partikel (4.3.2) beschrieben. In Kapitel 4.3.3 werden abschließend die daraus resultierenden Mechanismen der Flockung mit Flockungshilfsmitteln zusammengefaßt.

4.3.1 Lösungsstruktur von Polyelektrolyten

Für die Wirksamkeit grenzflächenaktiver Polymere spielt die Lösungsstruktur eine entscheidende Rolle, wobei diese insbesondere von den Wechselwirkungen der Makromoleküle mit dem Lösungsmittel abhängt. In Lösung liegen die Polymere als regellose, diffus begrenzte Knäuel mit Abmessungen bis zu maximal etwa 0,3 µm vor. Die räumliche Ausdehnung der Makromoleküle wird u.a. beeinflusst vom Lösungsmittel, der Konzentration, der Temperatur sowie polymerspezifischen Eigenschaften (Molmasse und deren Verteilung, innere Kettenbeweglichkeit)¹.

Für die Beschreibung der räumlichen Ausdehnung kann der sogenannte Trägheitsradius R_G verwendet werden. Dieser ist über die gemittelten quadratischen Abstände r_i aller Massenpunkte m_i eines Polymermoleküls definiert (Gleichung 4.3.1-I) .

$$R_G = \left(\frac{\sum m_i r_i^2}{\sum m_i} \right)^{1/2} \quad (\text{Gleichung 4.3.1-I})$$

¹ siehe z.B. Kulicke W.M. (1986)

Nach Flory¹ steht der Trägheitsradius über die nachfolgende Gleichung 4.3.1-II in Korrelation zur Molmasse:

$$R_G = k_R \cdot M^\nu \quad (\text{Gleichung 4.3.1-II})$$

Der Trägheitsradius ist dabei über statistische Methoden wie die statische Lichtstreuung zugänglich. Eine ähnliche Korrelationsgleichung existiert für die Viskosimetrie (siehe auch Kapitel 5.3.1), wo über die sogenannte Mark-Houwink-Beziehung ($[\eta]$ -M-Beziehung) der Staudingerindex $[\eta]$ mit der Molmasse verknüpft ist (Gleichung 4.3.1-III).

$$[\eta] = k_\eta \cdot M^a \quad (\text{Gleichung 4.3.1-III})$$

Die Exponenten ν und a liefern dabei eine Information über die Geometrie bzw. die Gestalt des Polymers in Lösung. Für den Exponenten der R_G -M-Beziehung ν gilt z.B. für starre Kugeln ein Wert von 0,333, für Polymerknäuel im θ -Zustand $\nu = 0,5$ und für Stäbchen $\nu = 1$. Der θ -Zustand beschreibt den Fall eines undurchspülten Polymerknäuels, das quasi ideal wechselwirkungsfrei vorliegt, d.h. praktisch heben sich Wechselwirkungen der Polymersegmente miteinander und die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen auf. Für den Exponenten a der $[\eta]$ -M-Beziehung liegen die entsprechenden Werte bei $a = 0$ für starre Kugeln, $a = 0,5$ für den θ -Zustand und $a = 2$ für Stäbchen vor.

Bei Kenntnis der Molmasse M und des Staudinger-Indices $[\eta]$ läßt sich nach der Flory-Fox-Theorie über Gleichung 4.3.1-IV der hydrodynamische Radius R_η bestimmen:

$$R_\eta = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot M \cdot [\eta]}{10 \cdot \pi \cdot N_A}} \quad (\text{Gleichung 4.3.1-IV})$$

Nach der Flory-Fox-Theorie² lassen sich die Konstanten der R_G -M- und der $[\eta]$ -M-Beziehung (k_R , k_η) ineinander umrechnen (Gleichung 4.3.1-V), so daß der Trägheitsradius außer durch

¹ Flory P.J. (1975)

² Flory P.J., Fox T.G. (1951); Fox T.G., Flory P.J. (1951)

statische Lichtstreuung auch über viskosimetrische Messungen des Staudinger-Indexes ($[\eta]$) zugänglich ist.

$$k_R = 3 \sqrt[3]{\frac{k_\eta}{\Phi}} \quad (\text{Gleichung 4.3.1-V})$$

mit $\Phi = \Phi_0 \cdot (1 - 2,63\varepsilon + 2,86\varepsilon^2)$ und $\varepsilon = 2\nu - 1$.

Der Aufweitungsparameter ε berücksichtigt den Grad der Knäuelaufweitung. Im θ -Zustand gilt $\varepsilon = 0$. Für die FLORY-Konstante ϕ_0 wurden Werte von $3,69 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ für ungeladene Polymere und von $2,10 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ für Polyelektrolyte berechnet¹.

Bei technischen Anwendungen liegen die Polymere in sogenannten „guten Lösungsmitteln“ vor (ν bzw. $a > 0,5$), d.h. die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen sind größer als die der Polymersegmente untereinander. Die Adsorptionsvorgänge der nachfolgend behandelten Flockungshilfsmittel können damit als Adsorptionsvorgänge aus einem guten Lösungsmittel betrachtet werden.

Wasserlösliche Polyelektrolyte zeigen im Vergleich zu neutralen Polymeren einige Eigenschaften, die zu einer Abhängigkeit der Volumenbeanspruchung der Polyelektrolyte in partikelfreier Lösung und im adsorbierten Zustand von der Elektrolytkonzentration, dem pH-Wert und der Art der Coionen führen². Diese Abhängigkeit beruht dabei auf den nachfolgend beschriebenen Effekten:

- Aufgrund der Abstoßung zwischen geladenen Gruppen in der Polymerkette kommt es zu einer Knäuelaufweitung und damit erhöhter Lösungsviskosität, die sich durch Erhöhung der Ionenstärke infolge der Abschirmung dieser Ladungen wieder vermindern läßt.
- Die Ladungsdichte von anionischen Polyelektrolyten ist im alkalischen pH-Wert-Bereich aufgrund der Dissoziation von Carboxylgruppen höher. Die Wirksamkeit von kationischen Polymeren mit quaternären Ammoniumgruppen ist vom pH-Wert unabhängig.
- Ionische Gruppen in Polyacrylsäuren können durch mehrwertige Kationen komplexiert werden (*ionotrope Gelbildung*).

¹ Yamakava H. (1971)

² Kulicke W.-M. (1986); Kulicke W.-M, Jacobs A. (1992)

4.3.2 Adsorption von Polymeren / Polyelektrolyte an Grenzflächen

Durch die Adsorption der Polyelektrolytmoleküle an der Partikeloberfläche tritt bei diesen eine Konformationsänderung aus der Knäuelform in Lösung auf. Diese ist dabei sowohl von den Eigenschaften des Polymers, als auch von den Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und dem Substrat bzw. Lösungsmittel abhängig¹. Die Adsorption der Polymersegmente kann dabei drei verschiedene Teilbereiche ausbilden, die in Abbildung 4.3.2-1 schematisch abgebildet sind.

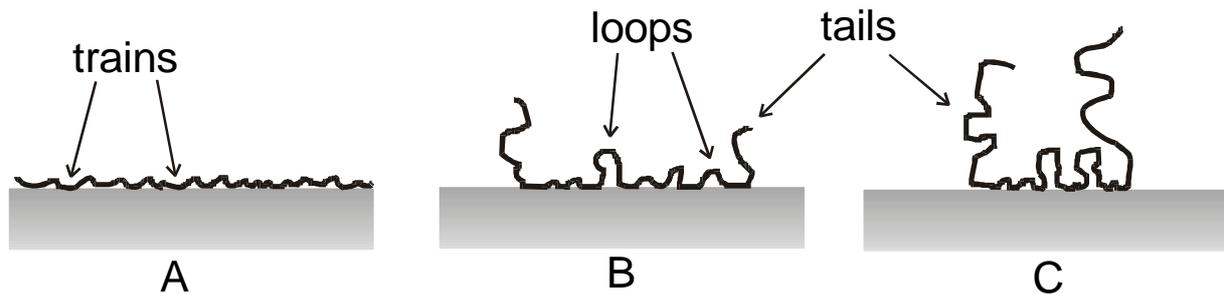


Abb. 4.3.2-1: Schematische Darstellung adsorbierter langkettiger Makromoleküle mit Segmentbereichen (*trains*, Züge), Schlaufen (*loops*) und Enden (*tails*).

Längere Bereiche einer Polymerkette die direkt an der Oberfläche adsorbiert sind, werden dabei als *trains* bezeichnet (4.3.2-1 A). Bei den Teilen der Polymerkette, die nicht an der Oberfläche gebunden sind, wird zwischen zwei Arten unterschieden. Zum einen bezeichnet man schlaufenförmige Bereiche der Kette, die zwischen zwei adsorbierten Teilbereichen auftreten, als *loops* (4.3.2-1 B) und zum anderen frei abstehende Kettenenden als *tails* (4.3.2-1 C). Besonders die freien Kettenenden können dabei weit von der Partikeloberfläche abstehen und in die Lösung hineinragen und somit maßgeblich die Dicke der vom Polymer gebildeten Adsorptionsschicht bestimmen.

Das Verhältnis zwischen *trains* einerseits und *loops* andererseits hängt dabei sowohl von der Polymer- und Partikelkonzentration als auch von den polymerspezifischen (z.B. Molmasse und Ladungsdichte) und lösungsmittelspezifischen (z.B. Ionenstärke und pH-Wert) Eigenschaften ab².

Eine Adsorption an der Partikeloberfläche tritt allerdings erst bei Überkompensation des Verlustes an Konformationsentropie des ungeordneten Polymerknäuels, durch den Gewinn an Adsorptionseenthalpie auf. Die adsorbierte Polymermenge hängt dabei stark von den

¹ Heusch R., Reizlein K. (1988); Lagaly G. et al. (1997)

² Cohen-Stuart M.A. (1998), Fleer G.J. (1996)

Versuchsbedingungen (z.B. Rührzeit, Rührgeschwindigkeit) ab¹. Obwohl die Adsorptionsenergie für jede einzelne Bindungsstelle relativ gering ist, können Makromoleküle nur schwer oder überhaupt nicht von der Oberfläche desorbiert werden, da eine simultane Auflösung aller Haftstellen als sehr unwahrscheinlich gilt².

Bei den im Hafenschlick vorliegenden negativ geladenen Feststoffpartikeln tritt mit gegensinnig geladenen Polyelektrolyten eine spontane Adsorption aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen auf. Eine Adsorption der negativ geladenen Polyanionen ist allerdings auch möglich, da sich diese an die positiv geladenen Kanten der Tonmineralien anlagern können. Weiterhin ist auch eine Adsorption der Polyanionen an den negativen Grenzflächen über eine Komplexbildung mehrwertiger Kationen (z.B. Ca^{2+}) möglich³.

Bei nicht-ionischen Polymeren verläuft die Adsorption z.B. über Wasserstoffbrücken, Dipol-Dipol- oder hydrophobe Wechselwirkungen.

4.3.3 Mechanismen der Polymerflockung

Für die Flockung kolloidaler Partikel mit Polyelektrolyten werden verschiedene Mechanismen diskutiert, wobei diese auch nebeneinander wirksam sein können. Nach welchem Mechanismus die Flockung abläuft, ist für ein kolloidales System von der Konformation der eingesetzten Polymere abhängig, die wiederum entscheidend von den Eigenschaften des Polymers wie Ladungsdichte und Molmasse beeinflusst werden.

Für die Applikation eines einzelnen Flockungsmittels, der sogenannten Monoflockung, sind zwei Mechanismen von entscheidender Bedeutung (Mosaikhaftung und Brückenbildung), so daß diese im nachfolgenden Abschnitt 4.3.3.1 ausführlich diskutiert werden sollen.

Neben diesen beiden sind noch die Mechanismen der Einschlußflockung und der Doppelschicht-Kompression (double-layer compression)⁴ interessant, die schon in Abschnitt 4.1 für die Flockung mit Elektrolyten angesprochen wurden. Für die Einschlußflockung wurden dabei Systeme mit schwerlöslichen Metallhydroxiden diskutiert. Neben diesen werden auch Kombinationen aus anionisch kolloidalen Feststoffteilchen und Polykationen eingesetzt.

¹ Chaplain V. et al. (1995)

² Silberberg A. (1962)

³ Dupont L. et al. (1993)

⁴ Heitner H.I. (1994)

Neben der Destabilisierung kolloidaler Suspensionen durch Polyelektrolyte kann bei zu hohen Polymerkonzentrationen auch der entgegengesetzte Fall, die Stabilisierung eintreten. Bei dieser sogenannten sterischen Stabilisierung¹, wie sie schematisch in Abbildung 4.3.3-1 dargestellt ist, wird die Koagulation der Partikel durch die von der Oberfläche abstehenden gleichgeladenen Polymerbereiche verursacht.

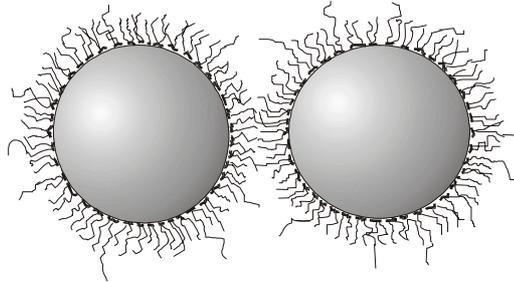


Abb. 4.3.3-1: Schematische Darstellung der sterischen Stabilisierung von kolloidalen Partikeln durch Polymere.

Überkonditionierungen bei technischen Fest/Flüssig-Trennprozessen sind also nicht nur aus Gründen der Einsatzkosten für die Flockungshilfsmittel zu vermeiden, es muß weiterhin auch noch mit einer Verschlechterung der Entwässerungseffektivität gerechnet werden.

4.3.3.1 Brückenbildungs- und Mosaikhaftungsmodell

In Abbildung 4.3.3.1-1 werden die beiden für die Flockung mit Polyelektrolyten wichtigsten Flockungsmechanismen, die Brückenbildung (4.3.3.1-1 (A)) und die auch als Patch-Mechanismus bezeichnete Mosaikhaftung (4.3.3.1-1 (B)) schematisch dargestellt. Die Brückenbildung, bei der einzelne Feststoffpartikel über die in die Lösung hineinragende Polymerketten, insbesondere als tails abstehenden Kettenenden, miteinander verbunden sind, ist der für praktische Anwendungen in der Abwasserreinigung dominierende Flockungsmechanismus. Die Brückenbildung wird dabei durch eine Polymerkonformation begünstigt, bei der tails und loops des adsorbierten Polymers weit in die Lösung hineinragen, wodurch die Bindung an weitere Partikel über die diffuse Doppelschicht hinaus erst möglich wird. Die Brückenbildung tritt insbesondere bei Polyelektrolyten mit hohen Molmassen und niedrigen bis mittleren Ladungsdichten auf, da bei diesen die geringeren elektrostatischen

¹ Napper D.H. (1983)

Wechselwirkungen zwischen Polymer und Partikeloberfläche eine Ausbildung großer, nicht adsorbierter Bereiche der Polymerkette begünstigen.

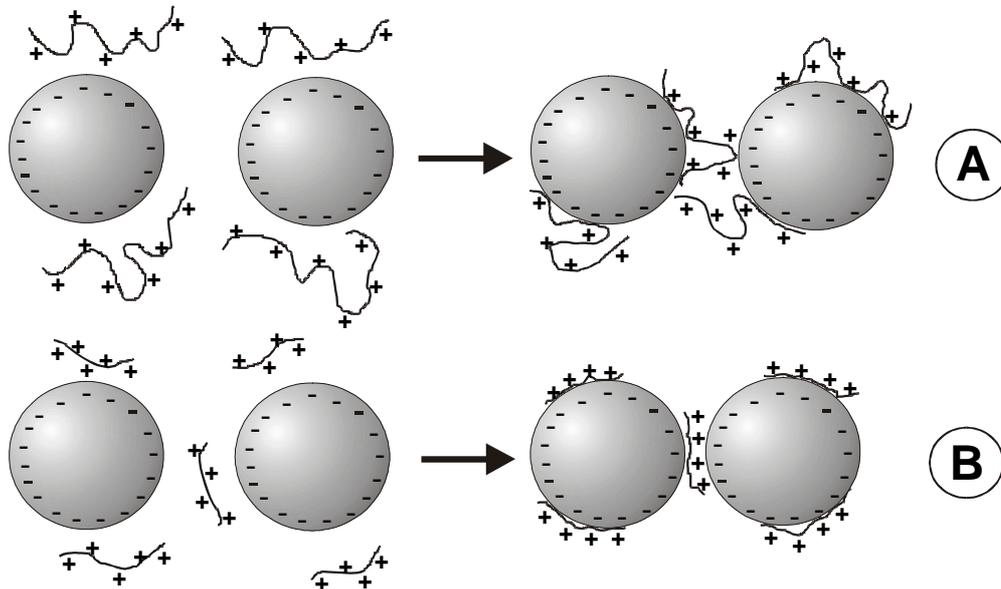


Abb. 4.3.3.1-1: Schematische Darstellung der Mechanismen bei der Flockung von kolloidalen Partikeln durch Polyelektrolyte: (A) Brückenbildungsmodell, (B) Mosaikhaftungsmodell (Patch-Mechanismus).

Eine Verbrückung der kolloidalen Feststoffpartikel kann auch durch bestimmte Eigenschaften der Suspension begünstigt werden. Zu diesen gehören eine hohe Ionenkonzentration, da hierdurch die Dicke der diffusen Schicht reduziert wird, womit die loops und tails der adsorbierten Polymere diese leichter überspannen können. Höhere Partikelkonzentrationen führen zu einer zunehmenden Kollisionsrate zwischen den Partikeln, was eine Verbrückung vereinfacht und die Adsorption der flachen trains an der Partikeloberfläche erschwert.

Für das Brückenbildungsmodell wird nach theoretischen Berechnungen¹ angenommen, daß der Anteil der belegten Oberfläche bei etwa 50 % liegen muß, um eine optimale Flockung zu erreichen. Viele experimentelle Befunde deuten jedoch auf wesentlich geringere Bedeckungsgrade hin². In jedem Fall liegt das Zeta-Potential der Partikel, daß die Oberflächenladung beschreibt, bei der optimalen Flockungskonzentration noch im negativen Bereich. Das zeigt, daß die noch vorhandene elektrostatische Abstoßung der Teilchen durch die Polymerbrücken überkompensiert wird. Eine zu niedrige Belegung führt wiederum zu einer stärkeren

¹ Smellie R.H., LaMer V.K. (1958); Adachi Y. (1995)

² Schuster C. et al. (1996); Schuster C. et al. (1997); Böhm N., Kulicke W.M. (1997)

elektrostatischen Abstoßung der Teilchen untereinander, so daß nicht genügend Polymerbrücken ausgebildet werden können.

Die in Abbildung 4.3.3.1-1 (B) dargestellte Mosaikhaftung wird für Polyelektrolyte mit hoher Ladungsdichte und geringer Molmasse diskutiert. Hierbei werden, aufgrund der hohen elektrostatischen Anziehungskraft zwischen dem hochgeladenen Polymer und der Partikeloberfläche nur wenige loops und tails ausgebildet und der Großteil des Polymers liegt in Form von trains flach an der Oberfläche. Bei niedrigen Molmassen wird zusätzlich die Ausbildung von weit in die flüssige Phase reichenden Polymerbereichen durch die zu kurzen Ketten eingeschränkt. Aus der Adsorption des Polymers an der Oberfläche in diesem Bereich keine Ladungsneutralisierung, sondern eine partielle Umladung, da der Abstand zwischen zwei Ladungsträgern auf der Polymerkette geringer als der entsprechende Abstand auf der Partikeloberfläche ist. An der Oberfläche bildet sich also ein Ladungsmosaik aus negativ und positiv geladenen Sektoren aus¹. Die Agglomeration verläuft nun über die elektrostatische Anziehung entgegengesetzt geladener Bereiche von benachbarten Partikeln. Die fleckenartige Verteilung konnte durch Aufnahmen mit einem Kraftmikroskop (atomic force microscope) nachgewiesen werden².

Für den Mechanismus der Mosaikhaftung läßt sich erwarten, daß bei der optimalen Flockungskonzentration in etwa ein Zeta-Potential von null vorliegen wird, und nur ein geringen Einfluß der Molmasse festzustellen ist³.

4.3.3.2 Flockung durch duale Polyelektrolytsysteme

Die bisher vorgestellten Flockungsmechanismen gelten in dieser Form für den alleinigen Einsatz eines Flockungshilfsmittels, die sogenannte Monoflockung. Daneben ist es auch möglich Flockungsprozesse mit zwei Flockungshilfsmitteln in Kombination durchzuführen. Der Einsatz solcher Systeme, wie er aus der Papierindustrie bekannt ist⁴, wird als Dualflockung bezeichnet. Unter dem Begriff Dualsystem werden in der Literatur auch solche Produktkombinationen bezeichnet, die sich aus einem hochmolekularen Polykation und anionischen Mikropartikeln wie Bentonit⁵ zusammensetzen.

¹ Gregory J. (1973); Mabire F. et al. (1984)

² Akari S. (1996)

³ Lagaly G. (1997)

⁴ Müller F., Beck U. (1978); Gill R.I.S. (1991)

⁵ Swerin A. et al. (1992); Wagberg L. et al. (1990)

Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Systemen handelt es sich ausschließlich um Kombinationen aus zwei oder mehreren Polyelektrolyten.

Durch den Einsatz von Dualsystemen sind synergistische Effekte möglich, aus denen sich eine Verbesserung der resultierenden Entwässerungseffektivität im Vergleich zur Monoflockung ergibt. In der Papierstoffentwässerung konnte über den kombinierten Einsatz von Polyanionen und –kationen eine Verbesserung der Retention von Füllstoffpartikeln und Fasern erreicht werden¹.

Für die Optimierung des Polyelektrolyteinsatzes in der Hafenschlickentwässerung wurden in vorangegangenen Arbeiten gezeigt, daß Dualsysteme mit hochmolekularen anionischen und kationischen Polyacrylamidderivaten zu einer Steigerung der Entwässerungseffektivität und Flockenstabilität gegenüber der Monoflockung führen².

Für weitere Systeme sind solche mechanistischen Untersuchungen zur Dualflockung bisher vor allem für die Optimierung der Papierstoffentwässerung an Cellulosefasern und Füllstoffpartikel (z.B. Kaolin, CaCO₃)³ durchgeführt worden.

Ein Sonderfall für Flockungssysteme aus Polyanion und –kation ist die Simplex-Flockung, die zu den Einschlußflockungen zählt⁴. Bei dieser wird ein durch hohe Ionenkonzentrationen stabilisiertes Gemisch aus Polyanion und –kation zu der Suspension gegeben. Durch die schlagartige Erniedrigung der Ionenkonzentration kommt es zur Wechselwirkung der zuvor abgeschirmten entgegengesetzt geladenen Polymersegmente. Es folgt die Ausbildung vernetzter Polyelektrolytkomplexe, die die Feststoffpartikel einschließen und ausflocken.

¹ Frankle W.E., Sheridan W.E. (1976); Begala A.J. (1993); Nowak R.W. et al. (1993)

² Homeyer v.A. (1999); Parker S. (1993)

³ Gill R.I.S. (1991); Petzold G. et al. (1995); Ono H., Deng Y. (1997)

⁴ Dautzenberg H. et al. (1981); Philipp B. et al. (1989); Kötzt J. (1993); Kötzt J. (1996)

4.4 Mechanische Fest/Flüssig-Trennverfahren

Da die kolloidalen Eigenschaften der Suspensionen, wie geringe Partikelgrößen und die zwischen den Teilchen wirkenden Grenzflächenkräfte, eine rasche und weitgehend quantitative Isolation der Feststoffe erschweren, ist, wie vorhergehend beschrieben, zur Beschleunigung des Trennprozesses in der Praxis die Zugabe von Flockungs- oder Flockungshilfsmitteln notwendig. Die mechanische Flüssigkeitsabtrennung aus den geflockten Abwässern oder Schlämmen erfolgt dann über verfahrenstechnische Grundoperationen wie Filtration, Sedimentation oder Zentrifugation¹, die nachfolgend genauer erläutert werden sollen.

4.4.1 Filtration

Der für die Effektivität einer Filtration entscheidende Parameter ist der Durchflußwiderstand des aus den Feststoffpartikeln gebildeten Filterkuchens, der über den sogenannten Filterwiderstand (α_H) angegeben wird. Nach einer Näherungsgleichung von KARMAN und KOZENY (Gleichung 4.4.1-I) hängt α_H von der Porosität (ϵ) und vom Partikeldurchmesser (d_p) ab²:

$$\alpha_H = 5 \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{36}{d_p^2}. \quad (\text{Gleichung 4.4.1-I})$$

Somit reduziert sich der Durchflußwiderstand (α_H) mit zunehmender Teilchengröße und Porosität (ϵ) des Filterkuchens erheblich. Allgemein lassen sich kolloidale Partikel während des Filtrationsprozesses aufgrund ihrer geringen Teilchengrößen sehr dicht packen, woraus ein geringes Hohlraumvolumen und damit eine niedrige Porosität (ϵ) bzw. Filtrierbarkeit resultiert. Erst durch die Konditionierung von Schlämmen entstehen die größeren Partikelaggregate (Flocken), die zu einem lockeren, gut durchlässigen Filterkuchen höherer Porosität (ϵ) führen.

Technisch umgesetzt wird die Filtration z.B. in der, in Abbildung 4.4.1-1 schematisch dargestellten, kontinuierlich arbeitenden Siebbandfilterpresse oder in diskontinuierlich

¹ Letki A. et al. (1997)

² Gösele W. (1986)

arbeitenden Membrankammerfilterpressen, für die Abbildung 4.4.1-2 das Funktionsprinzip zeigt.

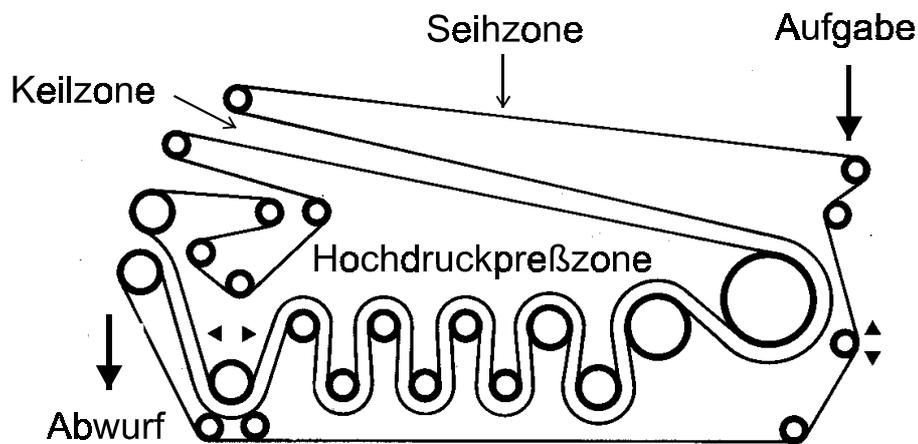


Abb. 4.4.1-1: Schemazeichnung einer Siebbandfilterpresse

Die Siebbandfilterpresse besteht aus zwei oder mehr umlaufenden, sich gegeneinander pressenden Filtrationsbändern, zwischen denen der konditionierte Schlamm unter hohem Preßdruck entwässert wird. Dieser wird dabei zu Beginn auf der Seihzone aufgegeben, wo unter dem Einfluß der Gravitation eine Vorentwässerung stattfindet. In der anschließenden Keilzone und der Hochdruckpreßzone steigt der Preßdruck kontinuierlich auf ca. 2,5 bar an. Somit wird nach einer Verweilzeit von wenigen Minuten am Ende der Preßzone der entwässerte Filterkuchen abgeworfen.

Bei der Membrankammerfilterpresse läßt sich der Entwässerungsprozeß über viel Teilschritte darstellen¹ (siehe Abbildung 4.4.1-2). In Schritt 1 liegt eine leere Kammerfilterpresse vor, bei denen die Ränder der Kammern mit Filtertüchern belegt sind. In Teilschritt 2 werden die Kammern mit der geflockten Suspension gefüllt, wobei sich ein Filterkuchen ausbildet und das Filtrat durch die Filtertücher austritt. Läßt sich bei dem maximalen Druck der Beschickungspumpe (ca. 8-10 bar) kein weiterer Schlamm in die Kammern geben werden diese abgeschlossen und über die Membranen (Schritt 3) unter Wasser- oder Luftdruck von ca. 15-20 bar nachentwässert. Im abschließenden Teilschritt 4 werden die Kammern geöffnet und der Filterkuchen abgeworfen.

¹ Produktbeschreibung NETZSCH Filtrationstechnik

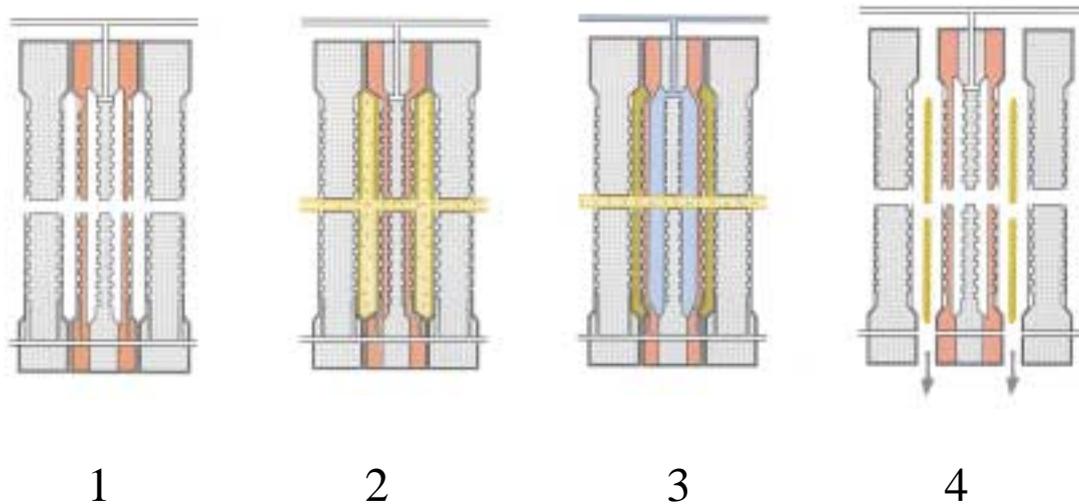


Abb. 4.4.1-1: Schematischer Funktionsablauf einer Membrankammerfilterpresse

4.4.2 Sedimentation

Die Eindickung von Schlammsuspensionen (z.B. im Absetzbecken einer Kläranlage) ist ein einfaches Fest/Flüssig-Trennverfahren, da sich hierbei die Feststoffteilchen unter Einfluß der Erdschwerkraft absetzen. Die physikalischen Grundlagen für den Sedimentationsprozeß sind durch das Stokes-Gesetz (Gleichung 4.4.2-I) beschrieben¹:

$$v_S = \frac{d_P^2 \cdot (\rho_F - \rho_{Fl}) \cdot g}{18 \cdot \eta} \quad \text{(Gleichung 4.4.2-I)}$$

mit v_S : Absetzgeschwindigkeit, d_P : Partikeldurchmesser, ρ_F : Dichte des Feststoffes, ρ_{Fl} : Dichte der Flüssigkeit, g : Erdbeschleunigung und η : Viskosität des Dispersionsmittels.

Voraussetzung für die Phasentrennung ist ein Dichteunterschied ($\rho_F - \rho_{Fl}$) zwischen Feststoff und Flüssigkeit. Die Gleichung zeigt, wie die Absetzgeschwindigkeit v_S proportional zum Quadrat des Partikeldurchmessers (d_P^2) ansteigt. Somit kann auch hier eine erhebliche Beschleunigung des Trennvorganges erreicht werden, wenn man die feinkörnigen Partikel unter Verwendung von Flockungshilfsmitteln zu größeren Aggregaten vereinigt. Das

¹ Stokes R.J., Evans D.F. (1997)

STOKES-Gesetz gilt jedoch nur für laminare Strömungsbedingungen sowie für kugelförmige Teilchen. Bei nicht-kugelförmigen Teilchen, was für die meisten technischen Prozesse gilt, muß der Durchmesser (d) noch um einen Formfaktor φ korrigiert werden (z.B. für plättchenförmige Partikel $\varphi = 0,4$), wodurch die Absetzgeschwindigkeit geringer ausfällt.

4.4.3 Zentrifugation

Als kontinuierlich arbeitende Entwässerungsaggregate werden auch Dekantierzentrifugen eingesetzt, in denen die Schlammsuspensionen einer hohen Zentrifugalbeschleunigung unterworfen werden, die je nach Bauweise der Zentrifuge dem 2500 bis 4000fachen der Erdbeschleunigung (g) entspricht¹. Durch dieses künstlich erzeugte Fliehkraftfeld kann gemäß dem STOKES-Gesetz eine entsprechend höhere Absetzgeschwindigkeit (v_s) der Partikel erreicht werden.

Dekantierzentrifugen bestehen dabei aus einer zylindrisch-konischen Trommel, die mit einer sehr hohen Drehzahl um eine horizontale Achse rotiert. Unter Einwirkung der Zentrifugalkraft werden die Feststoffe an der Trommelwand abgelagert, wo sie von einer Förderschnecke, die mit einer geringeren Umdrehungszahl als die Trommel läuft, bis zum Auswurf transportiert werden. Das Schlammwasser (Zentrat) fließt dagegen kontinuierlich am Ende des zylindrischen Teils ab.

¹ Blitz E., Czysz W. (1984)

5. Untersuchungsmethoden

Dieses Kapitel erläutert die Methoden, welche in den hier vorgestellten Untersuchungen eingesetzt wurden. In drei Unterkapiteln werden Methoden zur Optimierung der Schlammwässerung (5.1) und zur Charakterisierung von dispersen Systemen (5.2) sowie polymeranalytische Methoden (5.3) vorgestellt. Insgesamt soll durch diese Untersuchungsmethoden eine Korrelation der Eigenschaften der einzelnen Flockungshilfsmittel und des Hafenschicks mit den bei der Fest/Flüssig-Trennung erzielten Ergebnissen erreicht werden.

5.1 Methoden zur Optimierung der Schlammwässerung

Aufgrund der technischen Bedeutung und den damit verbundenen finanziellen Ausgaben der Fest/Flüssig-Trennung ist die Optimierung solcher Prozesse von großer Bedeutung für den rationellen Einsatz von Flockungshilfsmitteln (FHM). Es stehen heutzutage eine Vielzahl von Labormethoden zur Verfügung, die die Optimierung solcher Prozesse vereinfachen. Dieses geschieht durch Auswahl der FHM, Einstellung der Einsatzkonzentration und der Konditionierungsbedingungen (z.B. Einmischdauer, Rührgeschwindigkeit etc.). In Tabelle 5.1-A werden einige ausgewählte Standardmethoden vorgestellt.

Eine direkte Übertragbarkeit solcher Laborergebnisse ist jedoch in vielen Fällen nicht gegeben, da solche Methoden nicht immer darauf abgestimmt sind, optimale Bedingungen für den Gesamtablauf eines Trennprozesses zu gewährleisten. So ist die Wahl einer allgemeingültigen Methode schwierig, da die Effektivität eines Fest/Flüssig-Trennprozesses entscheidend von der Wahl der Trennmethode (Sedimentation, Filtration oder Zentrifugation – siehe Kapitel 4.4) abhängt. Die Effektivität der jeweiligen Methode hängt wiederum besonders von den Eigenschaften der geflockten Suspension ab. Zu diesen Eigenschaften gehört u.a. die Flockengröße und -dichte, die Bildungsgeschwindigkeit der Flocken und die Flockenstabilität gegenüber mechanischen Beanspruchungen bei der Konditionierung und Entwässerung.

In diesem Abschnitt werden deshalb zwei Verfahren vorgestellt, die sich besonders auf Entwässerungsaggregate mit hohen Pressdrücken wie Siebband- oder Kammerfilterpressen beziehen, also die Methoden, die für das vorliegende Trennproblem auch praktisch eingesetzt werden (5.1.1 - Druckfiltration und 5.1.2 – Stempelfilterpresse). Des Weiteren werden in Abschnitt 5.1.3 die Sedimentationsuntersuchungen im Imhoff-Trichter vorgestellt.

Tab. 5.1-A: Beispiele von Laborversuchen zur Optimierung der Schlammwässerung

Labormethode	Zielgrößen
Jar-Test, Zylinder-Test ¹	Sedimentationsgeschwindigkeit, Schlammvolumen, Resttrübung in der überstehenden Flüssigkeit
CST-Test (<i>CST: capillary suction time</i>) ²	Kapillare Fließzeit des Filtrats auf einem genormten Filterpapier
Siebmethode (Schwerkraftfiltration durch Prüfsieb) ³	Filtratvolumen als Funktion der Zeit
Vakuumfiltration ⁴	Filtratvolumen als Funktion der Zeit
Faseroptischer Flockungssensor ⁵	Flockengröße und -stabilität, Kinetik der Flockenbildung
Rheomechanische Untersuchung an geflockten Schlämmen ⁶	Viskosität η , Speichermodul G' (Scherstabilität der Flocken)
Polyelektrolyt-Titration mit Strömungspotentialdetektion ⁷	Restpolyelektrolytmenge im Filtrat bzw. Zentrat

¹ Kemmer F.N., McCallon J. (1979)² Gale R.S. (1977)³ Broschüre „Laborversuche mit PRAESTOL®-Marken“ der Firma Stockhausen GmbH (Krefeld)⁴ siehe Fußnote Nr. 3⁵ Eisenlauer J., Horn D. (1983); Eisenlauer J., Horn D. (1985); Bartelt A. et al. (1994)⁶ Kulicke W.M. et al. (1989); Tadros T.F. (1992)⁷ Nitzsche R., Müller M. (1992); Dentel S.K., Abu-Orf M.M. (1993)

5.1.1 Druckfiltration mit der Flockungs- und Entwässerungsapparatur

In der Abwassertechnik kommen häufig Siebbandpressen zum Einsatz, wobei der geflockte Schlamm zwischen den Filtertüchern der Maschine unter hohem Preßdruck entwässert wird¹. Durch Anwendung der Druckfiltration kann dieser Preßvorgang in einer patentierten Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA)² unter Laborbedingungen simuliert werden. So wurde z.B. eine gute Übereinstimmung von Labor- und Betriebsergebnissen bei der Ermittlung optimaler Einsatzmengen für das FHM-Regime in der Großanlage METHA (Mechanische Trennung von Hafensedimenten) gefunden³. Abbildung 5.1.1-1 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten Druckfiltrationsapparatur sowie den Ablauf eines Entwässerungsversuches.

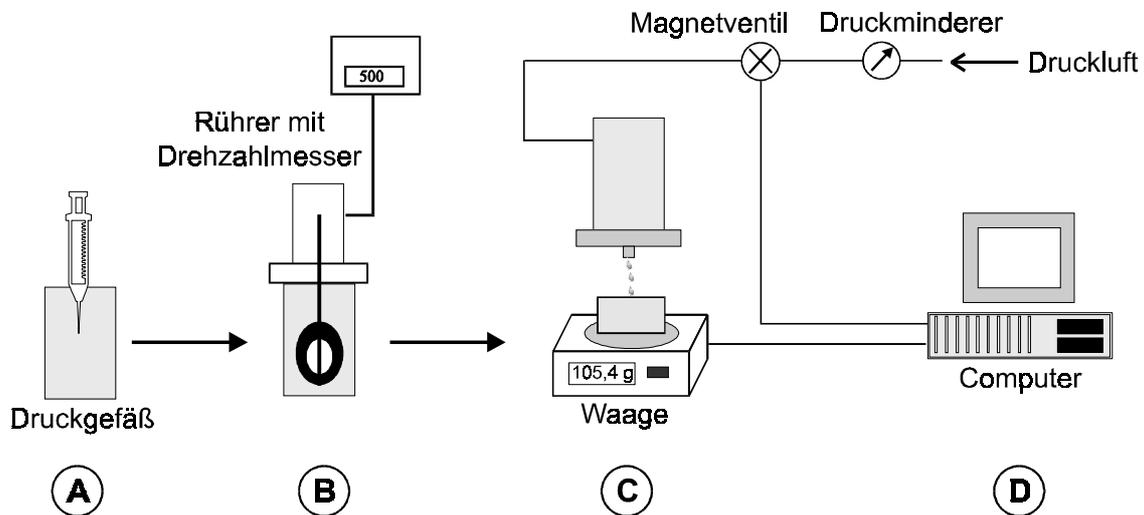


Abb. 5.1.1-1: Schematischer Aufbau der Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA). Der Ablauf des Entwässerungsversuchs gliedert sich in folgende Phasen: (A) Zugabe der Flockungshilfsmittel-Lösung, (B) Konditionierung durch mechanisches Rühren, (C) Druckfiltration, (D) Datenauswertung am Computer

Dabei wird im Druckbehälter dieser Apparatur die Flockungshilfsmittel-Lösung unter definierten Bedingungen (Rührerdrehzahl, Konditionierungszeit, Rührergeometrie) in die Schlamm suspension eingerührt, womit eine homogene Vermischung von Suspension und FHM-Lösung gewährleistet wird. Nach einer vorgegebenen Ruhezeit, in der eine verstärkte Agglomeration der Partikel erfolgt, wird der geflockte Schlamm unter Druck filtriert, der über

¹ Gösele W. (1986)

² Lange I. et al. (1989)

³ Kulicke W.M. et al. (1993) (1); Parker S. (1993); Böhm N. (1996)

einen Druckminderer variiert werden kann. Das Filtrat wird in einem auf einer Waage stehenden Gefäß aufgefangen und die Filtratmenge in Abhängigkeit von der Zeit direkt am Computer aufgenommen.

Als Ergebnis der an der FEA durchgeführten Messungen, erhält man eine Messkurve in der die Filtratausbeute (prozentualer Anteil des abgelaufenen Filtrats gegen die maximale Filtratmenge) als Funktion der Filtrationszeit t_f aufgetragen wird. Für die Ermittlung der optimalen Einsatzkonzentration eines FHM ist die Aufnahme einer Vielzahl solcher Filtrationskurven notwendig. Dieses ist in der nachfolgenden Abbildung 5.1.1-2 in Teil (A) beispielhaft für eine Monoflockung mit PDADMAC an einer Hafenschlicksuspension dargestellt. Als Ergebnis wird somit eine Kurvenschar (die Zahlen beschreiben jeweils die Einsatzkonzentration für die jeweilige Zeit/Filtrat-Kurve) erhalten, bei der sich die einzelnen Kurvenformen z.T. sehr stark unterscheiden. Für eine Beurteilung der Entwässerungskurven gilt, daß je schneller und höher die Kurven ansteigen, desto besser ist die resultierende Entwässerungseffektivität. So ergibt sich für den unkonditionierten Hafenschlick ($c_{\text{PDADMAC}} = 0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nur ein langsames Ansteigen der Kurve. Somit wird in dem vorgegebenen Meßintervall von 180 s auch nur ein Bruchteil des Gesamtfiltrats abgegeben. Dagegen wird ab einer Konzentration von $750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ innerhalb der Meßzeit ein Plateauwert für die Filtratausbeute erreicht, d.h. es kann nur ca. 90% der gesamten Flüssigkeitsmenge abgegeben werden, der Rest verbleibt als Restfeuchte im Filterkuchen. Dieser Maximalwert kann auch durch Erhöhung der Polyelektrolytkonzentration nicht erhöht werden, er wird nur bei kürzeren Filtrationszeiten erreicht. Oberhalb einer kritischen Konzentration fallen die Filtrationskurven schließlich zusammen, so daß hier von einem optimalen Entwässerungsgrad gesprochen werden kann. Eine weitere Erhöhung der FHM-Dosierung würde dann aufgrund der sterischen Stabilisierung (Kap 4.3.3) zu einem Rückgang der Trenneffektivität führen.

Da eine vergleichende, quantitative Beurteilung solcher Filtrationskurven relativ aufwendig ist, wurde im Hinblick auf eine übersichtliche Darstellung der aus der Druckfiltration erhaltenen Ergebnisse der sogenannte Entwässerungsindex I_E eingeführt¹. Dieser stellt eine dimensionslose Kennzahl (von 0 bis 100) dar, die sich als Quotient aus der Fläche unter der Filtrationskurve (von $t_f = 0$ bis $t_{f,\text{max}}$) und der Gesamtfläche des Diagramms (d.h. 100% Filtratausbeute über die gesamte Meßzeit) ergibt. Die Fläche unter der Filtrationskurve, die nicht als Funktionsgleichung gegeben ist, wird dabei durch eine näherungsweise Integration unter Verwendung der Trapezregel bestimmt. Als Ergebnis dieser Auswertung erhält man für

¹ Böhm N. (1996)

jede Filtrationskurve einen einzelnen Wert, wodurch eine Darstellung dieser Werte gegen die jeweilige Einsatzkonzentration möglich ist. Dieses ist in Abbildung 5.1.1-2 (B) dargestellt.

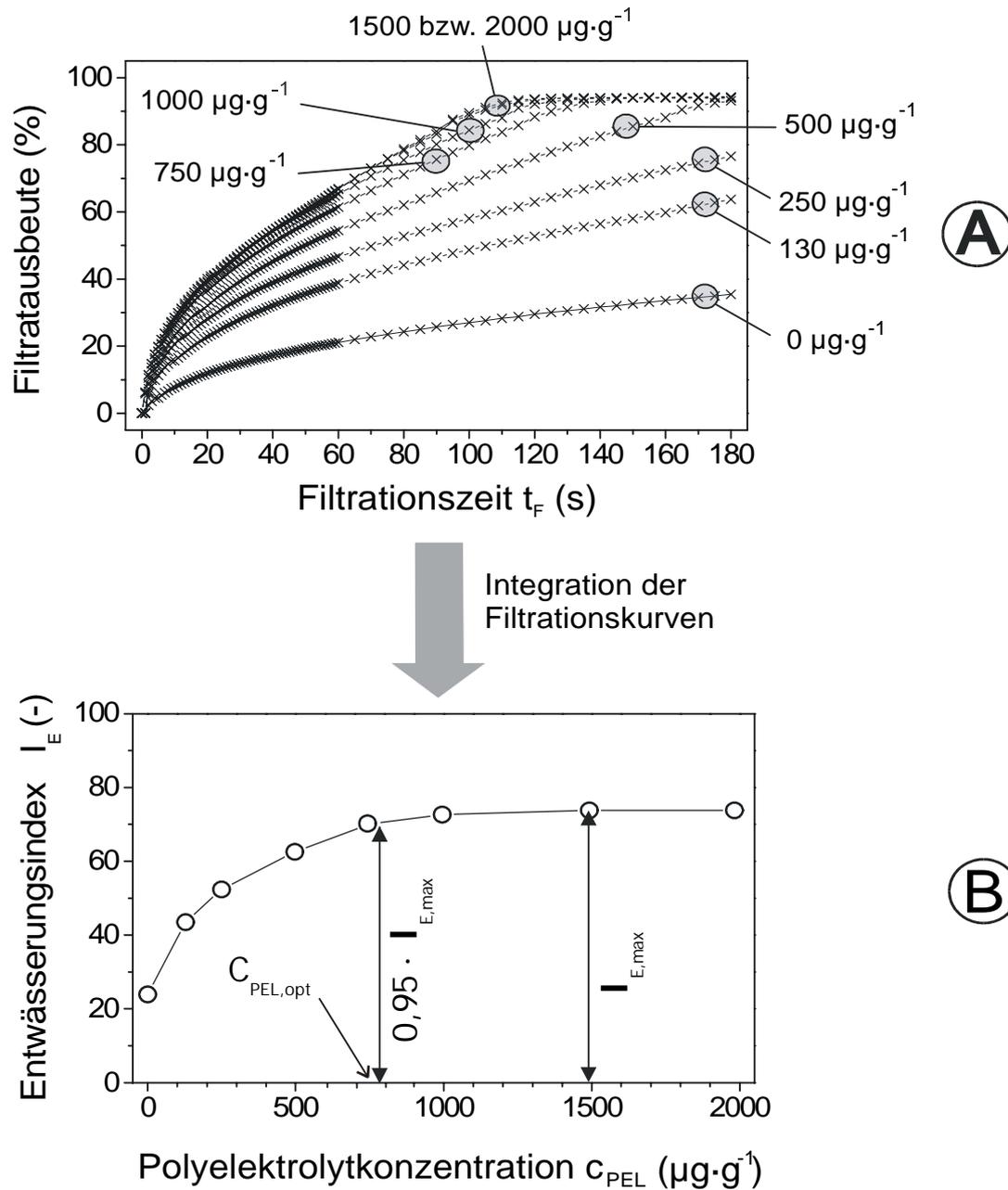


Abb. 5.1.1-2: (A) Filtrationskurven aus der Druckfiltration an Hafenschlicksuspension zur Optimierung der Einsatzkonzentration des kationischen Flockungshilfsmittels PDADMAC. (B) Auftragung des Entwässerungsindex I_E (durch Integration der Filtrationskurven erhalten) gegen die Polyelektrolytkonzentration.

Die in 5.1.1-2 (B) gewählte Darstellung ermöglicht eine vereinfachte Ermittlung der optimalen Einsatzkonzentration eines Flockungshilfsmittels. Als Optimierungsparameter wurden die optimale Polyelektrolytkonzentration ($c_{\text{FHM,opt}}$) und der Maximalwert des Entwässerungsindex ($I_{\text{E,max}}$) herangezogen. Für eine Vielzahl von Polyelektrolyten zeigt sich ein typischer Kurvenverlauf, bei dem der Entwässerungsindex nach Erreichen des Maximalwertes noch bei viel höheren Konzentrationen auf diesem Niveau verbleibt. Für eine ökonomische Betrachtung ist es daher sinnvoll die optimale Polyelektrolytkonzentration ($c_{\text{FHM,opt}}$) als denjenigen Wert zu definieren, bei dem 95 % des maximalen Entwässerungsindex ($I_{\text{E,max}}$) erzielt werden. Aus dem c_{FHM} - I_{E} -Diagramm wird somit eine FHM-Menge kurz vor dem Einmünden in den Plateaubereich ermittelt, die dem tatsächlichen optimalen Flockungspunkt annähernd gleichkommt.

5.1.2 Laborstempelfilterpresse (MARECO-Pressen)

Bei der für einige Untersuchungen eingesetzten Stempelfilterpresse der Firma MARECO handelt es sich um eine Apparatur, mit deren Hilfe Filtrationsprozesse im Labormaßstab durchgeführt werden können, die sehr gut auf Membrankammerfilterpressen übertragbar sein sollen. Für die hier durchgeführten Untersuchungen stand die MARECO-Pressen zweimal für einen kurzen Zeitraum zur Verfügung, wobei nur beim zweiten Mal eine Auswerteeinheit zur Verfügung stand¹.

Der Aufbau der Stempelpresse ist dementsprechend stark an den einer Membrankammerfilterpresse angelehnt. Der Schlammbehälter ist dabei von beiden Seiten von einem Filtertuch, einem Stützkörper und einer teildurchlässigen Metallplatte für den Filtratablauf versehen. Auf die glatte Gegenseite der Metallplatte wird, jeweils über den mit Luftdruck beaufschlagten Stempel, die geflockte Suspension entwässert. Der Stützkörper soll dabei ein Ab- bzw. Verrutschen des Filtertuchs verhindern, so daß dessen gesamte Fläche genutzt werden kann. Da von beiden Seiten Druck auf die Probe ausgeübt wird, kann im Vergleich zur FEA, wo der Druck nur von oben wirkt, theoretisch ein doppelt so hoher Druck erzeugt werden.

Zum Befüllen wird der Schlammbehälter auf einer Seite mit der Platte, Stützgewebe und Filtertuch versehen und dann mit der Suspension befüllt. Diese tritt bei dem herrschenden Normaldruck noch nicht aus. Anschließend wird das Probenvolumen entsprechend auf der

¹ Arbeitsanweisung Fa. Stockhausen

oberen Seite verschlossen und das gesamte System in die Waagerechte gedreht, da der Pressvorgang in dieser Stellung erfolgt.

Das nach Beaufschlagung mit dem Pressdruck austretende Filtrat wird dabei entweder in einem Messzylinder aufgefangen oder, wie bei den oben dargestellten FEA-Messungen, auf einer Waage in Abhängigkeit der Meßzeit aufgenommen. Die erhaltenen Werte werden nachfolgend entsprechend verarbeitet.

5.1.3 Sedimentationsuntersuchungen (Imhoff-Trichter)

Die Sedimentationsuntersuchungen wurden im sogenannten Imhoff-Trichter durchgeführt. Bei diesem handelt es sich um einen mit einer Volumenskala versehenen Trichter, der es dadurch ermöglicht, Sedimentvolumina zu messen. Da diese Messungen im Rahmen dieser Arbeit nur begleitend durchgeführt wurden, wird auf diese Methode nur kurz eingegangen.

Zur Messung wird die mit dem Flockungshilfsmittel konditionierte und homogenisierte Suspension in definierter Menge (hier 1000 ml) in der Trichter gefüllt und nachfolgend in Abhängigkeit der Zeit das Sedimentvolumen über Bestimmung der Phasengrenze von Filtrat und Niederschlag ermittelt.

5.2 Methoden zur Charakterisierung von dispersen Systemen

Zur Charakterisierung disperser Systeme wurden in dieser Arbeit zwei Methoden auf Basis von Lasertechnik eingesetzt. Zum einen wurden Partikelgrößen und deren Verteilung mit Hilfe der Laserbeugung (Kap. 5.2.1) bestimmt. Zum anderen erfolgte die Messung des Zeta-Potentials der geladenen Partikel mittels der Laser-Doppler-Anemometrie (Kap. 5.2.2).

5.2.1 Partikelgrößenbestimmung mittels Laserdiffraktometrie (LD)

Bei Dispersionskolloiden (z.B. Suspensionen, Emulsionen) liegt die dispergierte Phase im Regelfall polydispers verteilt vor. Für technische Einsatzmöglichkeiten ist daher die Messung der Teilchengröße der kolloidalen Systemen von großer Bedeutung für Entwicklung und Produktion. Zu Bestimmung von Partikelgrößen und den zugehörigen Verteilungsfunktionen

stehen so unterschiedliche Meßtechniken wie Sedimentations-, Strömungs-, Streulicht- und mikroskopische Methoden zur Verfügung¹.

Zu den wichtigsten gehören dabei Lichtstreuverfahren wie die Photokorrelationsspektroskopie (PCS)² oder die Laserdiffraktometrie (LD)³. Je nach Methode können sehr unterschiedliche Partikelgrößenbereiche erfaßt werden. Während PCS-Messungen hauptsächlich zur Charakterisierung von Teilchen im Sub-Mikrometer-Bereich eingesetzt werden, erfassen Geräte, die auf dem Prinzip der Laserbeugung basieren, vorwiegend Partikel im Mikrometer-Bereich.

Bei der PCS-Methode wird die Verteilungsfunktion mit Hilfe der mathematisch einfachen RAYLEIGH-Näherung berechnet. Diese gilt ideal nur für sehr kleine und sphärische Partikel ($d \ll \lambda$) mit isotroper Streustrahlung. Da die Intensität dieser Streustrahlung proportional zur sechsten Potenz des Partikeldurchmessers ($I \propto d^6$) ist, können bei Proben mit sehr breiter oder multimodaler Teilchengrößenverteilungen kleinere Partikel bestenfalls unvollständig erfaßt werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten technischen Schlammsuspensionen, mit einer erfahrungsgemäß breiten Verteilung und z.T. sehr großen Partikeln, wurden deshalb mit Hilfe der Laserdiffraktometrie charakterisiert. Bei dieser Meßmethode erfolgt die Auswertung, wie nachfolgend beschrieben, nach der MIE-Theorie, in der die Streulichtintensität nur proportional zur zweiten Potenz des Partikeldurchmessers ($I \propto d^2$) einwirkt. Diese ist eine komplizierte Funktion des Partikeldurchmessers, des Detektionswinkels und des Brechungsindices der dispergierten Teilchen. Abbildung 5.2.1-1 stellt den Aufbau eines Laserbeugungsspektrometers schematisch dar.

¹ Lagaly G. (1997)

² Horn D. et al. (1986)

³ Müller R.H., Schuhmann R. (1996)

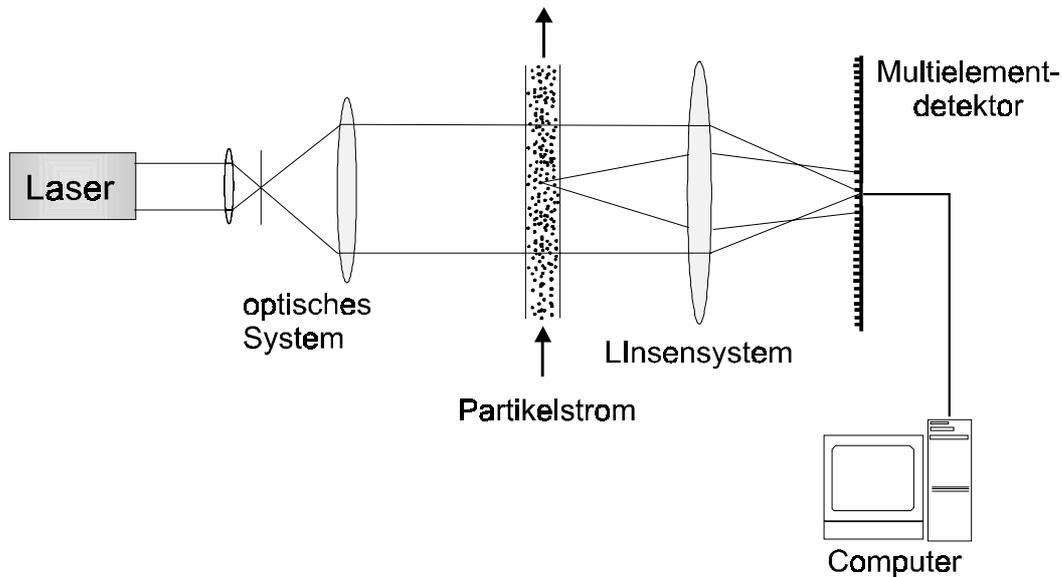


Abb. 5.2.1.-1: Schematischer Aufbau eines Laserbeugungsspektrometers

Das Laserlicht wird dabei von den, in einem flüssigen Medium als Partikelstrom durch das Messgerät geführten, dispergierten Teilchen gebeugt. Je nach Größe und Form der Teilchen entstehen sehr unterschiedliche Beugungsbilder. Dabei streuen größere Partikel unter geringeren Beugungswinkeln stärker als kleine Partikel bei gleichzeitig höherer Intensität.

Das nachgeschaltete Linsensystem und der Multielement-Detektor gewährleisten eine einheitliche Auswertung der Beugungsbilder, wobei die Möglichkeit besteht, neben der Auswertung nach der Mie-Theorie auch nach Fraunhofer auszuwerten.

Die Fraunhofer-Theorie ist aus der Theorie der Beugung am Gitter abgeleitet und kann für Teilchen angewendet werden, deren Durchmesser wesentlich über der Wellenlänge des Laserlichts liegt ($d \gg \lambda$). Die oben erwähnte Mie-Theorie ermöglicht somit eine Auswertung für Partikelgrößen zwischen dem Fraunhofer- und dem bereits erwähnten Rayleigh-Bereich ($d \ll \lambda$, isotrope Streustrahlung).

Für eine Auswertung der Meßdaten nach der Mie-Theorie werden der Brechungsindex und der Adsorptionskoeffizient der dispergierten Teilchen benötigt. Da deren Bestimmung im Falle technischer Dispersionen (z.B. Abwässer) sehr schwierig ist, werden oftmals Näherungswerte verwendet, die für ähnliche Systeme halbquantitative Aussagen zulassen.

5.2.2 Zetapotential-Bestimmung per Laser-Doppler-Anemometrie (LDA)

Wie in Kapitel 3.3 ausgeführt, ist das für die physikalische Stabilität kolloiddisperser Systeme bestimmende Oberflächenpotential (Nernst-Potential Ψ_0) meßtechnisch nicht zugänglich. Im Gegensatz dazu kann das Zetapotential (ζ) der dispergierten Teilchen, das mit der Oberflächenladungsdichte korreliert, mit Hilfe von elektrophoretischen Messungen ermittelt werden. Dabei werden die Partikel unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode beschleunigt und die Wanderungsgeschwindigkeit (v) ermittelt. Der Quotient aus dieser und der angelegten Feldstärke (E) wird als elektrophoretische Mobilität (μ_E) bezeichnet, die mit dem Zetapotential (ζ) über die Henry-Gleichung¹ (Gleichung 5.2.2-I) folgendermaßen verknüpft ist:

$$\mu_E = \frac{v}{E} = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta}{3 \cdot \eta} \cdot f(\kappa \cdot a) \quad (\text{Gleichung 5.2.2-I})$$

mit ε : Dielektrizitätskonstante, κ : Debye-Hückel-Parameter, η : Viskosität des Dispersionsmittels und a : Partikelradius.

Für große Partikel, deren Radius (a) viel größer als die effektive Dicke (κ^{-1}) der elektrochemischen Doppelschicht ist ($\kappa \cdot a \gg 1$), nähert sich die Henry-Funktion $f(\kappa \cdot a)$ für wässrige Systeme mit mittlerer Ionenstärke dem Wert 1,5 an. Aus der oberen Gleichung kann nach Smoluchowski² eine mathematisch einfachere Näherung (Gleichung 5.2.2-II) erhalten werden, die in vielen Fällen zur Berechnung des Zetapotentials verwendet wird³:

$$\mu_E = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{\eta} \quad (\text{Gleichung 5.2.2-II})$$

Die Messung der elektrophoretischen Mobilität (μ_E) der dispergierten Partikel erfolgt entweder durch mikroskopische Techniken, oder mit Hilfe der Laser-Doppler-Anemometrie (LDA) als Laserlichtstreuverfahren. Die LDA-Methode wird z.B. im Zetasizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK) angewendet, dessen Aufbau schematisch in Abbildung 5.2.2-1 dargestellt ist.

¹ Henry D.C. (1931)

² Smoluchowski v. M. (1921)

³ Müller R.H. (1996)

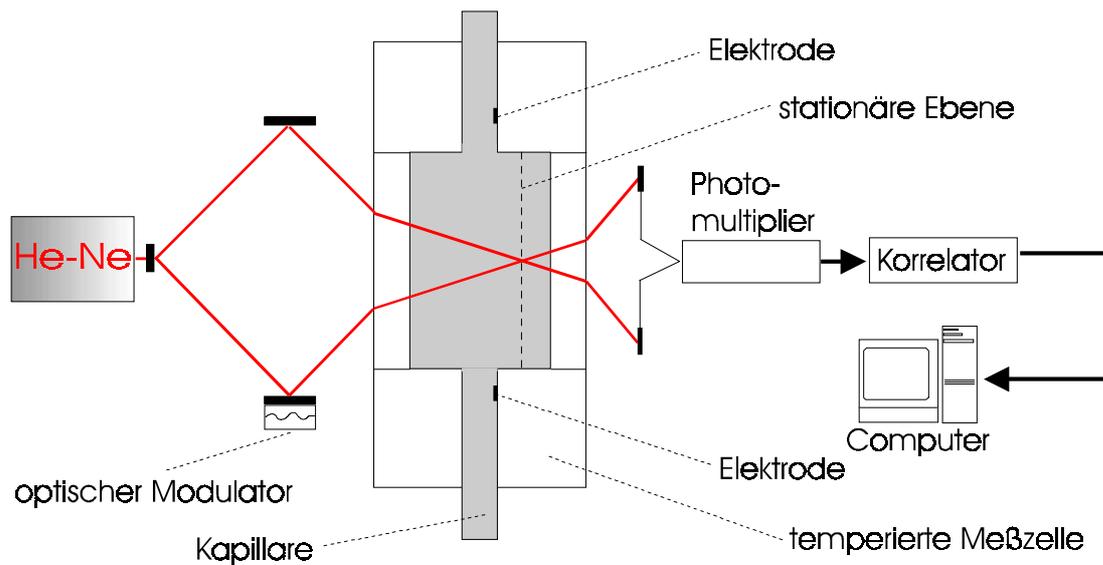


Abbildung 5.2.2-1: Schema des Meßprinzips im Zetasizer 3000 (Malvern Instruments)

Das Meßprinzip des Zetasizers 3000 beruht darauf, daß an den wandernden Partikeln gestreutes Licht aufgrund des Doppler-Effektes eine Frequenzverschiebung ($\Delta\nu$) gegenüber der Frequenz des eingestrahlten Laserlichts erfährt, woraus die Teilchengeschwindigkeit und somit das Zetapotential bestimmt werden kann.

Von einem Helium-Neon-Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) wird ein Strahl erzeugt, der in zwei Strahlen aufgeteilt wird, die sich über optische Modulatoren genau in der sogenannten stationären Ebene der Meßzelle (Kapillare) schneiden. Die stationäre Ebene beschreibt hierbei den Wandabstand, bei dem die gemessene Partikelgeschwindigkeit nur von der Elektrophorese abhängig ist, da in der Kapillare ein zweiter elektrokinetischer Effekt, die Elektrosmose, auftritt. Dieser basiert auf dem Aufbau einer elektrochemischen Doppelschicht an der Quarzglasoberfläche der Kapillarinenseite, die zu einem Flüssigkeitsstrom in der Nähe der Kapillarwand führt. Da die Meßzelle ein nach außen abgeschlossenes System ist, tritt im Zentrum der Kapillare ein ausgleichender Flüssigkeitsrückstrom auf. Somit ist die elektroosmotische Flüssigkeitsströmung der elektrophoretischen Bewegung in Wandnähe entgegengerichtet, während sie sich in der Kapillarmitte in derselben Richtung bewegt. Nur in der stationären Ebene ist der Flüssigkeitsstrom genau Null, so daß hier die tatsächliche elektrophoretische Partikelgeschwindigkeit gemessen werden kann.

Die bei der Streuung der Partikel im Schnittvolumen, der sich überkreuzenden Strahlen, gegenüber der Frequenz des eingestrahlten Laserlichtes auftretende Frequenzverschiebung, ($\Delta\nu$) ist dabei abhängig vom Brechungsindex des Mediums (n), dem Detektionswinkel (ϑ), der Wellenlänge des Laserlichts (λ) und der Partikelgeschwindigkeit (v). Daraus ergibt sich

die Möglichkeit, aus der gemessenen Frequenzverschiebung ($\Delta\nu$) unter definierten Bedingungen direkt auf die elektrophoretische Mobilität (μ_E) zu schließen (Gleichung 5.2.2-III)¹:

(Gleichung 5.2.2-III)

Da der Betrag der Frequenzverschiebung nur minimal gegenüber der Frequenz des eingestrahnten Laserlichtes (z.B. einige 100 Hz gegenüber $5 \cdot 10^{14}$ Hz) ist, kann diese nicht direkt vom Photomultiplier detektiert werden. Die Messung einer solch geringen Frequenzverschiebung gelingt jedoch unter Verwendung sogenannter Optical Mixing-Techniken².

Aus der Meßgröße $\Delta\nu$ allein läßt sich das Ladungsvorzeichen der Partikel nicht bestimmen, da die Partikel, unabhängig von ihrer Bewegungsrichtung im elektrischen Feld, eine identische Frequenzverschiebung ergeben. Daher wird im Zetasizer die Frequenz *eines* Laserstrahls um 250 Hz zur Frequenz des zweiten Strahls mit Hilfe eines optischen Modulators verschoben. Im Schnittpunkt der Laserstrahlen entsteht dadurch nicht mehr nur ein stationäres, sondern ein wanderndes Interferenzfeld, das sich mit einer Geschwindigkeit v_B in derselben Richtung wie das Teilchen bewegt.

Um durch Elektrodenpolarisation verursachte Effekte auf die Partikelbewegung zu vermeiden, wird im Zetasizer ein elektrisches Wechselfeld eingesetzt, daß eine periodische Änderung der Bewegungsrichtung der Teilchen bewirkt.

5.3 Polymeranalytische Methoden

Die nachfolgend beschriebenen polymeranalytischen Methoden dienen zum einen zur Bestimmung der Volumenbeanspruchung der Polymere, über die unter bestimmten Umständen eine Bestimmung der Molmasse möglich ist, sowie zur Bestimmung der ionischen Anteile der einzelnen Polymere.

Der Volumenbedarf der Polymere wird mittels der Viskosimetrie³ bestimmt, die in Kapitel 5.3.1 näher erläutert wird. Abschnitt 5.3.2 beschreibt die Polyelektrolyttitration, mit deren Hilfe in dieser Arbeit die kationische Aktivität der anionischen Pseudopolysaccharide

¹ Nitzsche R., Simon F. (1997)

² Sha'afi R.I., Fernandez S.M. (1983)

³ allgemeine Einleitung siehe z.B. Kulicke W.M. (1986)

ermittelt wird. Nachfolgend wird in Kapitel 5.3.3 bei Bestimmung der Ladungsdichten der synthetischen FHM über die ^{13}C -NMR-Spektroskopie erläutert.

Die durchschnittlichen Substitutionsgrade der kationischen Stärken wurden über Stickstoffbestimmung per Elementaranalyse ermittelt, die hier nicht näher erläutert werden soll. Etwas ausführlicher wird drauf in Kapitel 6.1.1.2 eingegangen.

5.3.1 Viskosimetrie

Bei der Viskosimetrie handelt es sich um ein apparativ einfaches Verfahren zur Charakterisierung von gelösten Polymeren. Hierbei kann der sogenannte Staudinger-Index $[\eta]$ ermittelt werden, der ein Maß für das hydrodynamische Volumen eines ungestörten Polymerknäuels ist.

Die theoretische Grundlage der Viskosimetrie bildet das Einstein-Gesetz¹ (Gleichung 5.3.1-I), nach dem die relative Viskositäts­erhöhung (η_{rel}) einer Lösung mit suspendierten kugelförmigen Partikeln, gegenüber der Viskosität des reinen Lösungsmittels (η_{Lsm}), nur vom Volumenanteil (φ) der dispergierten Phase abhängt:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{Lsg}}{\eta_{Lsm}} = 2,5 \cdot \varphi + 1 = 2,5 \cdot \frac{V_{gel.Stoff}}{V_{Lsg}} + 1 \quad (\text{Gleichung 5.3.1-I})$$

Da diese Theorie von Vollkugeln (nicht durchdrungenen Teilchen) ausgeht, lineare langkettige Polymere in der Regel aber die Form eines vom Lösungsmittel durchspülten statistischen Knäuels einnehmen, wird in Gleichung 5.3.1-I ein hydrodynamisch äquivalentes Kugelvolumen ($V_{\ddot{a}q}$) bzw. Dichte ($\rho_{\ddot{a}q}$) eingeführt, woraus sich folgender Zusammenhang (Gleichung 5.3.1-II) ergibt:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = 2,5 \cdot \frac{V_{\ddot{a}q}}{V_{Lsg}} = 2,5 \cdot \frac{m / \rho_{\ddot{a}q}}{V_{Lsg}} = 2,5 \cdot \frac{c}{\rho_{\ddot{a}q}} \quad (\text{Gleichung 5.3.1-II})$$

mit m : Masse des Polymerknäuels und c : Polymerkonzentration.

Diese Gleichung gilt nur, wenn die gelösten Makromoleküle wechselwirkungsfrei vorliegen. Zusätzlich müssen die Messungen im Newtonschen Fließbereich (niedrige Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$) durchgeführt werden, um einen Einfluß von $\dot{\gamma}$ auf die Viskosität auszuschließen.

¹ Einstein A. (1906); Einstein A. (1911)

In diesem Sinne ist der Staudinger-Index $[\eta]$ als Grenzwert von η_{sp}/c für $c \rightarrow 0$ und $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ definiert:

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \frac{\eta_{sp}}{c}. \quad (\text{Gleichung 5.3.1-III})$$

Im Falle von hochverdünnten Polymerlösungen besteht oft ein linearer Zusammenhang zwischen η_{sp}/c und c , der nach einer von Huggins abgeleiteten Gleichung beschrieben wird:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad (\text{Gleichung 5.3.1-IV})$$

mit k_H : Huggins-Konstante.

Durch Auftragung von η_{sp}/c und c und Extrapolation auf $c=0$ ergibt sich der Staudinger-Index $[\eta]$ aus dem Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden. Durch die Mark-Houwink-Beziehung (Gleichung 5.3.1-V) ist der Staudinger-Index $[\eta]$ mit der Molmasse (M) verknüpft:

$$[\eta] = K_\eta \cdot M^a \quad (5-9)$$

K_η ist eine lösungsmittelspezifische Konstante, während der Exponent (a , auch: Formfaktor) mit der Lösungsstruktur des Polymers korreliert und durch die Kettensteifigkeit, den Verzweigungsgrad und Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen beeinflusst wird. Da sowohl die Konstante K_η als auch der Exponent a für ein gegebenes Polymer/ Lösungsmittel-System experimentell bestimmt werden müssen, liegen hier nur Werte für die synthetischen Flockungshilfsmittel vor.

5.3.2 Polyelektrolyttitration mit Partikelladungsdetektor (PCD)

Bei der Polyelektrolyttitration handelt es sich um ein apparativ einfaches Verfahren zur Bestimmung der Ladungsdichte von Polyelektrolyten¹, das auch für Partikelsysteme (z.B. Suspension, Emulsion) eingesetzt werden kann. Die Methode basiert darauf, daß einer Probe entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte bekannter Ladungsdichte so lange zugegeben werden, bis die Ladungen der Probe vollständig neutralisiert ist. Die Ladungsbestimmung erfolgte mit einem Partikelladungsdetektor (*engl. particle charge detector*, PCD), der das

sogenannte Strömungspotential (U) mißt. Der Endpunkt der Titration entspricht somit dem Ladungsneutralpunkt, bei dem das Strömungspotential den Wert Null annimmt ($U = 0$).

Aus dem entsprechenden Verbrauch des Titrationsmittels läßt sich nach Gleichung 5.3.2-I die Ladungsdichte der Probe berechnen².

$$q = \frac{V \cdot c}{m \cdot 1000} \quad (\text{Gleichung 5.3.2-I})$$

mit q: Gesamtladungsmenge ($\text{eq} \cdot \text{g}^{-1}$), V: Verbrauch Titrationsmittel (ml), c: Konzentration des Titrationsmittels ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und m: Wirksubstanzmasse der Probe (g). Als Titrierreagenz kommen Standard-Polyelektrolyt-Lösungen (PDADMAC, Natrium-Polyethylensulfonat, PES-Na) zum Einsatz.

Für die Berechnung der Ladungsdichte von Polyelektrolyten wird angenommen, daß es zur Ausbildung eines stöchiometrischen Polyelektrolyt-Komplexes kommt, in dem das Verhältnis von anionischen zu kationischen Gruppen genau eins beträgt (Abbildung 5.3.2-1).

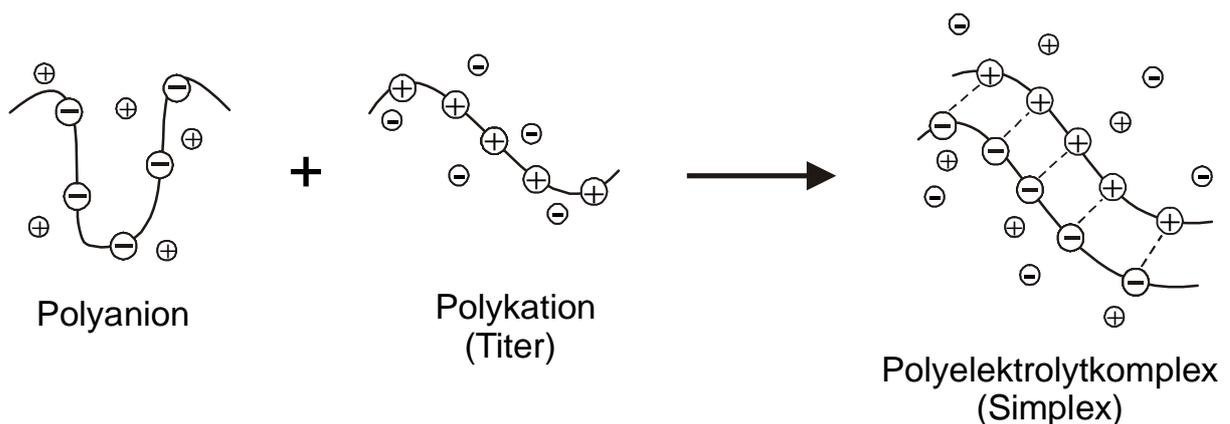


Abb. 5.3.2-1: Schema der Ladungsdichte-Bestimmung von Polyelektrolyten mit Hilfe der Polyelektrolyttitration. Hier z.B. bei Reaktion des vorgelegten Polyanions mit dem Titrationsmittel (Polykation) unter idealer Ausbildung eines stöchiometrischen 1:1-Polyelektrolytkomplexes

Die 1:1-Stöchiometrie ist zumeist nicht gegeben, da molekulare Parameter (z.B. Abstand der Ladungszentren), die Molekülgeometrie (z.B. Verzweigungen) oder Milieubedingungen (z.B. pH-Wert) dieses verhindern³. Eine Absolutbestimmung der Ladungsdichte ist dann nicht möglich. Für viele praktische Problemstellungen sind jedoch probenspezifische

¹ Müller R.H. (1996)

² Bedienungsanleitung zum Partikelladungsdetektor PCD 03-pH (Mütek Analytic GmbH, Herrsching)

³ Kötz J. et al. (1986)

Ladungsmengen, die unter standardisierten Bedingungen gemessen werden, völlig ausreichend.

In Abbildung 5.3.2-2 sind Meßprinzip und -aufbau des Partikelladungsdetektors schematisch dargestellt, der aus einer PTFE-Meßzelle mit einem eingepaßten PTFE-Verdrängerkolben besteht. Das Messprinzip wird dabei für einen Partikel beschrieben, funktioniert für Polyelektrolyte aber nach dem gleichen Prinzip.

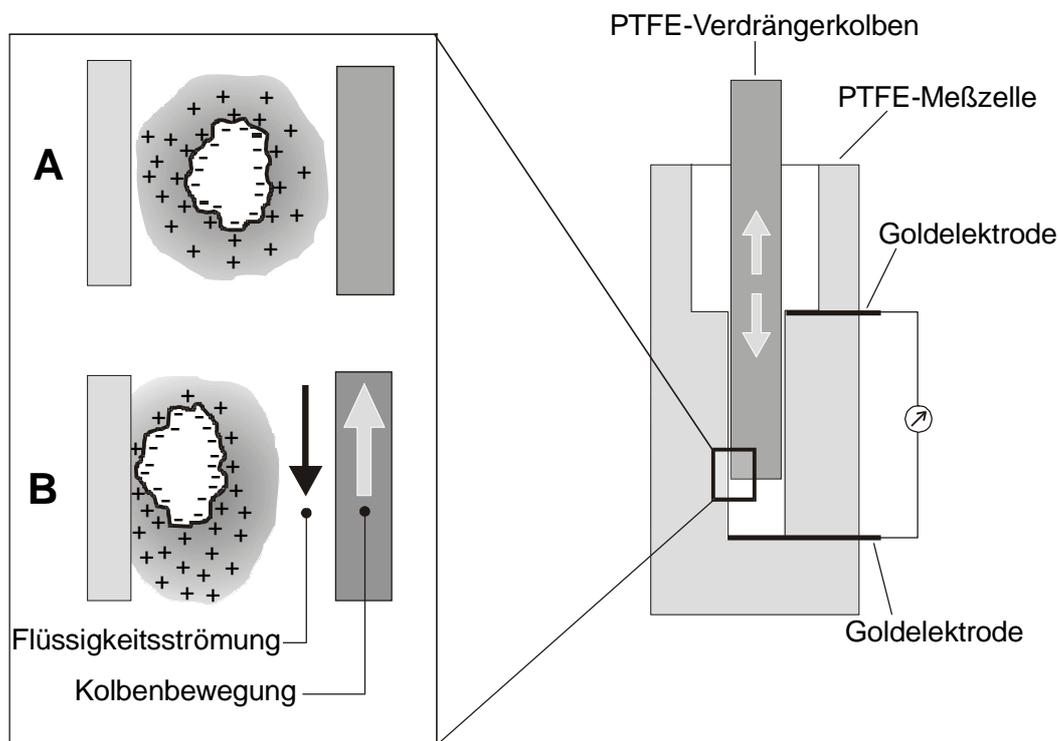


Abb. 5.3.2-2: Meßprinzip und Schemazeichnung des Partikelladungsdetektors (particle charge detector, PCD) zur Bestimmung der Ladungsdichte von Partikelsystemen und Polyelektrolyten. (A) Kolben in Ruhe, (B) oszillierende Kolbenbewegung.

Trotz der chemischen Passivität der PTFE-Oberflächen werden wenige Partikel, Polyelektrolyt- oder Tensidmoleküle (Mindestmolmasse ca. $300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) über van der Waals-Kräfte an der Oberfläche der Meßzellwand und des Verdrängerkolbens adsorbiert¹. Über eine periodische Kolbenbewegung wird zwischen Kolben und Gefäßwand eine oszillierende Flüssigkeitsströmung erzeugt.

¹ Müller R.H. (1996)

Im Gegensatz zu den fixierten Partikeln, die in Bezug auf ihre Bewegungsfreiheit in der strömenden Flüssigkeit eingeschränkt sind, bleiben die Gegenionen der diffusen Schicht relativ beweglich. Somit können diese in Strömungsrichtung verschoben werden. Aufgrund der resultierenden unsymmetrischen Ladungsverteilung um die Partikel entsteht ein elektrisches Feld und die nach Ausbildung eines Gleichgewichtszustands gemessene Potentialdifferenz wird als Strömungspotential bezeichnet. Mit zwei Goldelektroden, die in der Meßzelle eingearbeitet sind, wird dieses abgegriffen und dann am Display des Gerätes angezeigt.

5.3.3 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

In der Polymeranalytik wird die ^{13}C -NMR-Spektroskopie¹ häufig angewendet, um die Konstitution (z.B. Copolymerzusammensetzung, Sequenz), Konfiguration (z.B. Taktizitätsbestimmung) und Konformation von synthetischen und biologischen Polymeren zu ermitteln. Die niedrige natürliche Häufigkeit im natürlichen Isotopengemisch des Kohlenstoffs und ein geringes magnetisches Moment bedingen eine geringere Empfindlichkeit des ^{13}C -Atoms für die NMR-Spektroskopie. So verhalten sich die Signalintensitäten von ^{13}C und ^1H bei gleicher Konzentration wie 1 : 5700. Des Weiteren führen Spin-Spin-Kopplungen von ^{13}C - und ^1H -Kernen bei der Messung von ^{13}C -Resonanzen zu einer Aufspaltung der Signale zu komplizierten Multipletts mit geringen Intensitäten der einzelnen Linien, was die Auswertung der Spektren erheblich erschwert.

Moderne Impulstechniken ermöglichen z.T. eine bessere Signalzuordnung und Verstärkung intensitätsschwacher Peaks:

- Durch die ^1H -Breitbandenkopplung (^1H -BB) können die Spektren stark vereinfacht und die Signalintensitäten erhöht werden. Bei dieser Technik wird zusätzlich zu den ^{13}C -Resonanzfrequenzen ein Frequenzband über den gesamten Resonanzfrequenzbereich der Protonen eingestrahlt. Dadurch wird erreicht, daß die ^{13}C - ^1H -Kopplung nicht mehr beobachtbar ist und alle Linien eines Multipletts zu einem Singulett zusammenfallen.
- Mit Hilfe der *Inverse gated decoupling-Methode (IGATED)* wird ein quantitativ

¹ Allgemeine Einführung z.B. Friebolin H. (1992)

auswertbares ^1H -BB Spektrum zugänglich. Aufgrund des Kern-Overhauser-Effektes (engl. *Nuclear Overhauser Effect*, NOE) kann im ^1H -BB Spektrum die Intensität eines Singulett-Peaks bis zu 300 % der Summe der Intensitäten der Multipllett-Linien betragen. Unterschiedliche Relaxationen und Kern-Overhauser-Effekte der einzelnen Wasserstoff-Substituenten verursachen Abweichungen zwischen gemessenen und theoretischen Intensitätsverhältnissen bei den ^{13}C -Resonanzsignalen.

In dieser Arbeit wird die ^{13}C -NMR-Spektroskopie verwendet, um die Ladungsdichte (LD) der synthetischen Flockungshilfsmittel zu bestimmen. Dazu werden IGATED-Spektren von ultraschallabgebauten Polymerproben ausgewertet. Ein Ultraschallabbau der hochmolekularen Proben ist notwendig, um über eine Verringerung der Relaxationszeiten Spektren mit ausreichender Auflösung aufnehmen zu können¹. Ein solches Spektrum ist in der Abbildung 5.3.3-1 am Beispiel eines Polyacrylamid-co-(N-trimethyl ammoniumpropyl-chlorid)acrylamid (PTCA) dargestellt.

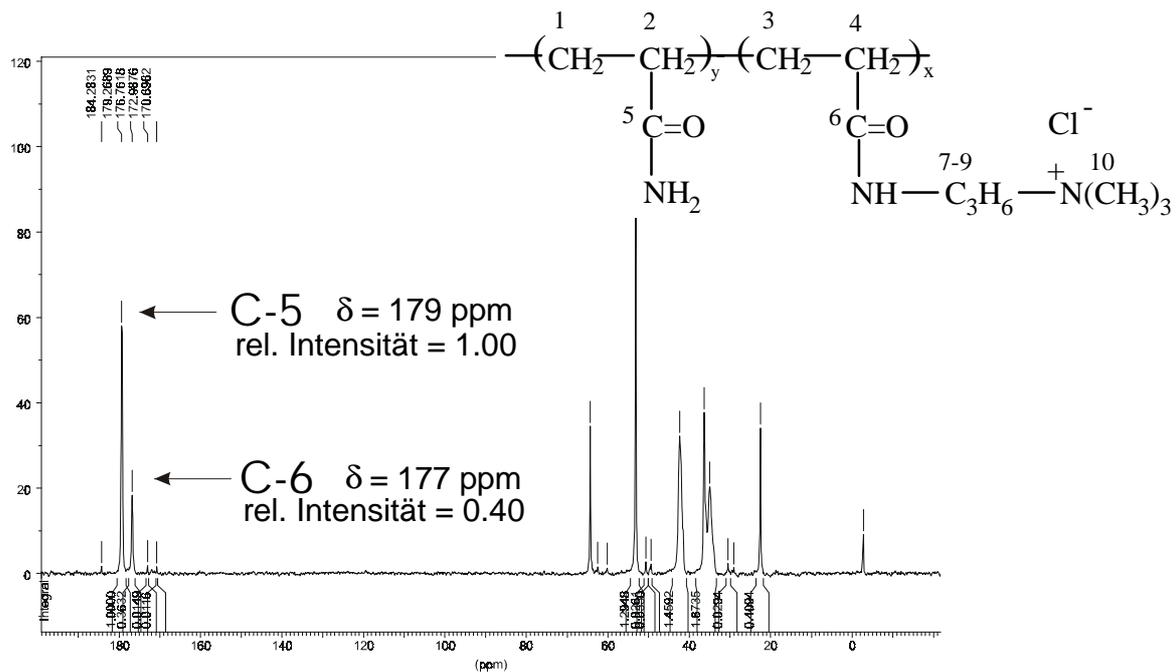


Abb. 5.3.3-1: ^{13}C -NMR-Spektrum eines PTCA in $\text{D}_2\text{O}/\text{TSP}$, IGATED (Bruker MSL 300)

Für die Bestimmung der Ladungsdichte LD werden die relativen Intensitäten I der Carbonyl-Kohlenstoffatome ($I_{\text{C-5}}$ und $I_{\text{C-6}}$) miteinander verglichen. Der Anteil der ionischen

Copolymeren kann dabei über $LD = \frac{I_{\text{C-6}}}{(I_{\text{C-6}} + I_{\text{C-5}})}$ berechnet werden.

¹ Gautier S., Lecoutier J. (1991); Kulicke W.M. et al. (2) (1993); Baar A. et al. (1994)

6 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten vorgestellt und diskutiert. Der folgende Abschnitt 6.1 zeigt dabei die Ergebnisse der Charakterisierung der Polymere und der Hafenschlick-Suspension. Die Abschnitte 6.2 bis 6.6 beschäftigen sich mit dem Entwässerungsverhalten von kationischen Stärken allein und in Kombination, wobei synthetische Polymere als Vergleich entsprechend vermessen werden. Dabei werden neben Untersuchungen im Labormaßstab auch solche im technischen Maßstab (Kap. 6.4.1 und 6.4.5) vorgestellt. In Kapitel 6.7 werden verschiedene synthetische Flockungshilfsmittel auf unterschiedlichen Laborfiltrationsanlagen und einer technisch relevanten Membrankammerfilterpresse verglichen.

6.1 Charakterisierung der eingesetzten Flockungshilfsmittel und der Hafenschlick-Suspensionen

Der nachfolgende Abschnitt beschäftigt sich einerseits mit der Charakterisierung der eingesetzten Flockungshilfsmittel hinsichtlich ihrer ionischen Aktivität bzw. Ladungsdichte sowie ihres Volumenbedarfes bzw. Molmasse. Diesen Parametern wird ein entscheidender Einfluß auf die Entwässerungseigenschaften zugeschrieben (Kapitel 6.1.1). Zum Anderen werden in Kapitel 6.1.2 die Ergebnisse der Charakterisierung der Hafenschlick-Suspension vorgestellt.

6.1.1 Charakterisierung der eingesetzten Flockungshilfsmittel

6.1.1.1 Synthetische Polyelektrolyte

Für die synthetischen Polyelektrolyte wurden die Ladungsdichten, wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben, mittels Vergleich der relativen Intensitäten der Carbonyl-Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum ermittelt. Zur Bestimmung der Molmasse wurden die Staudinger-Indices gemessen und daraus das Viskositätsmittel der Molmasse errechnet.

Die viskosimetrischen Messungen wurden zum Großteil in 1 m NaCl-Lösung durchgeführt, da für die entsprechenden Polymer-Lösungsmittel-Systeme Mark-Houwink-Beziehungen

bekannt sind. Nur die Messungen der Polyanionen wurden in 0,5 m NaCl-Lösung durchgeführt. Für die Berechnungen der Viskositätsmittel der Molmasse wurden folgende Beziehungen verwendet:

$$\text{PTCA mit 8 mol-\%}^1 : [\eta] = 8,03 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,59}$$

$$\text{PTCA mit 25 mol-\%} : [\eta] = 4,57 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,62}$$

$$\text{PTCA mit 50 mol-\%} : [\eta] = 1,40 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,69}$$

$$\text{PTAC mit 25 mol-\%} : [\eta] = 1,36 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,83}$$

$$\text{PTAC mit 50 mol-\%} : [\eta] = 5,64 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,90}$$

$$\text{PDADMAC mit 100 mol-\%}^2 : [\eta] = 4,83 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,88}$$

$$\text{PAAm-AA mit 24 mol-\%}^3 : [\eta] = 6,03 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,83}$$

$$\text{PAAm-AA mit 36 mol-\%} : [\eta] = 6,60 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,83}$$

Dabei wurde jeweils die Beziehung verwendet, für die die Ladungsdichte am nächsten lag. Da diese somit zumeist etwas vom idealen Wert abweicht, liegt hierin sicherlich eine gewisse Fehlerquelle, die toleriert werden muß.

Für die extrem hoch geladene Probe PTCA8 liegt diese Abweichung so groß, daß auf eine Bestimmung der Molmasse verzichtet wurde.

Die Ergebnisse der oben beschriebenen Untersuchungen sind in Tabelle 6.1.1.1-A zusammengefaßt. Von den Polyacrylamid-co-(N,N,N,-trimethylammoniumpropyl-chlorid)-acrylamiden (PTCA) standen dabei Polymere zur Verfügung, die einen großen Variationsbereich hinsichtlich Molmasse und Ladungsdichte abdeckten. An Poly(acrylamid-co-N,N,N,-trimethyl-ammonium-ethylacrylat)-chloriden (PTAC) wurden nur vergleichsweise stark geladene Polymere eingesetzt.

Bei den *Poly(acrylamid-co-Na-acrylaten)* (PAAm-AA) liegen hinsichtlich der Ladungsdichte keine größeren Abweichungen von, während die Molmasse über einen sehr großen Bereich variiert.

Von den anderen Polymeren wurden im Rahmen dieser Arbeit jeweils nur eine exemplarische Probe eingesetzt, so daß hierfür keine Variation hinsichtlich Ladungsdichte und Molmasse vorliegt.

¹ Griebel, T. et. al. (1992)

² Timofejeva, G.J. et. al. (1990)

³ Klein, J. et al. (1978)

Tab. 6.1.1.1-A: Übersicht der polymeranalytischen Daten der synthetischen

Flockungshilfsmittel mit Ladungsdichte LD in mol-%, Staudinger-Index $[\eta]$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und dem Viskositätsmittel der Molmasse M_η in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Bezeichnung	Verbindungs- klasse	LD [mol-%]	$[\eta]$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	M_η [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]
Polykationen				
PTCA0	PTCA	3	770	$5,6 \cdot 10^6$
PTCA1	PTCA	19,5	782	$6,7 \cdot 10^6$
PTCA2	PTCA	26,5	812	$7,1 \cdot 10^6$
PTCA3	PTCA	20	855	$7,8 \cdot 10^6$
PTCA4	PTCA	44	547	$4,5 \cdot 10^6$
PTCA5	PTCA	7	904	$7,4 \cdot 10^6$
PTCA6	PTCA	18	984	$9,7 \cdot 10^6$
PTCA7	PTCA	42	944	$10,0 \cdot 10^6$
PTCA8	PTCA	90	625	-
PTAC0	PTAC	58	800	$6,8 \cdot 10^6$
PTAC1	PTAC	28	1001	$11,7 \cdot 10^6$
PTAC2	PTAC	46	968	$8,5 \cdot 10^6$
PTAC3	PTAC	62,5	823	$7,1 \cdot 10^6$
C1	PTAC	55,5	700	$5,9 \cdot 10^6$
C2	PTAC	51	707	$6,0 \cdot 10^6$
PD1	PDADMAC	100	53	$3,9 \cdot 10^4$
Polyanionen				
B2	PAAm-Aa	36	3400	$7,6 \cdot 10^6$
B3	PAAm-Aa	34	3880	$10,7 \cdot 10^6$
B4	PAAm-Aa	36	1540	$2,9 \cdot 10^6$
B5	PAAm-Aa	30	3050	$6,9 \cdot 10^6$
B6	PAAm-Aa	41,5	1610	$3,1 \cdot 10^6$
AA3	Na-PAAc	100	49	$1,7 \cdot 10^5$ *
Nichtionisch				
N1	PAAm	-	767	-

* Herstellerangabe

6.1.1.2 Kationische Stärken

Bei der Bestimmung der polymeranalytischen Daten der kationischen Stärken wurde neben der Messung der Staudinger-Indices eine Quantifizierung der Kationizität über Bestimmung des durchschnittlichen Substitutionsgrades (DS) durchgeführt. Dieser konnte über den in der Elementaranalyse bestimmten Stickstoffgehalt berechnet werden¹. Alternativ kann dieser auch über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl², über ¹³C-NMR-Spektroskopie³ oder Polyelektrolyttitration⁴ bestimmt werden.

Die viskosimetrischen Messungen wurden entsprechend denen der synthetischen Polykationen in 1 m NaCl-Lösung durchgeführt. Da für kationische Stärken keine Mark-Houwink-Beziehungen bekannt sind, sollte somit zumindest eine direkte Vergleichbarkeit der Staudinger-Indices mit denen der synthetischen Polyelektrolyte gewährleistet werden. Die direkte Bestimmung der Molmasse und deren Verteilung über gekoppelte Methoden u.a. mit einer Querflußfraktionierungseinheit⁵, ist erst in Ansätzen untersucht⁶ und stand somit im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung.

In Tabelle 6.1.1.2-A sind die Ergebnisse für die mittels Kochextrusion synthetisierten Polymere aufgeführt. Diese sind, wenn nicht anders erwähnt, auf Basis von Kartoffelstärke hergestellt. Die Tabelle 6.1.1.2-B faßt dagegen die Ergebnisse für die naßchemisch substituierten Stärken zusammen. Diese sind auf Basis verschiedener nativer Stärken substituiert und die Ergebnisse werden in Kapitel 6.5 beschrieben.

An diesen kationischen Stärken stehen somit Proben zur Verfügung, die hinsichtlich des DS-Wertes über einen weiten Bereich variieren. So liegt der niedrigste DS bei 0,07 und der höchste bei 1,02. Deutlich geringer fallen, bei insgesamt sehr niedrigen Werten, die Unterschiede der gemessenen Staudinger-Indices aus. Für die vermessenen Proben liegen alle Werte im Bereich von $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, was im Vergleich zu den Werten der synthetischen FHM von bis zu $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ sehr niedrig ist. Diese niedrigen Werte dürften in der Struktur der Amylopektinfraktion begründet liegen, die zwar hochmolekular, dabei aber auch stark verzweigt ist.

Aufgrund der geringen Unterschiede wurde auf die Messung der Staudinger-Indices aller Proben verzichtet und nur exemplarische und hinsichtlich der späteren besonders wichtiger Proben gemessen.

¹ Rogmann N. (1996)

² Bradstreet R.B. (1965)

³ Salomonsson B.A.C. et al. (1991), Beister J. (1998)

⁴ Tanaka H., Sakamoto Y. (1993)

⁵ allgemeine Informationen z.B.: Roessner D., Kulicke W.M. (1994); Wahlund K.G. et al. (1996)

⁶ Bartsch S. (1998), Wang X.Q. et al. (1996)

Tab. 6.1.1.2-A: Übersicht der polymeranalytischen Daten der kationischen Stärken aus Kochextrusion mit durchschnittlichen Substitutionsgrad DS und Staudinger-Index $[\eta]$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Bezeichnung	DS (EA)	$[\eta]$ $[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$	Bezeichnung	DS (EA)	$[\eta]$ $[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$
KSA3	0.53	86	KSM31	0.48	
KSM10	0.25		KSM32	0.47	
KSM11	0.24		KSM33	0.48	
KSM12	0.17		KSM34	0.52	
KSM13	0.24	52	KSM35	0.49	
KSM14	0.77		KSM36	0.51	100
KSM15	0.78		KSM38*	0.34	67
KSM16	0.44		KSM39*	0.27	
KSM17	0.39		KSM40*	0.28	
KSM18	0.45	99	KSM41*	0.34	
KSM19	0.50		KSM42*	0.30	
KSM20	0.07		KSM43*	0.22	
KSM21	0.13		KSM44	1.02	
KSM22	0.22		KSM45**	-	
KSM23	0.07		KSM46**	-	
KSM24	0.19		KSM47**	-	
KSM25	0.21		KSM48***	0.10	
KSM26	0.41		KSM49***	0.23	
KSM27	0.45		KSM50***	0.56	
KSM28	0.45		KSM51	0.37	68
KSM29	0.49	81	KSM52	0.61	91
KSM30	0.49	97	KSM53	0.52	99

* Kationische Stärken auf Basis von Maisstärke

** hochviskose Lösungen, Bestimmung des Stickstoffgehaltes nicht möglich

*** Proben mit Substituenten die zwei kationischen Ladungen tragen (siehe auch S. 98)

Tab. 6.1.1.2-B: Übersicht der polymeranalytischen Daten der kationischen Stärken verschiedener nativer Herkunft mit durchschnittlichem Substitutionsgrad DS und Staudinger-Index $[\eta]$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Bezeichnung	DS (EA)	$[\eta]$ $[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$	Bezeichnung	DS (EA)	$[\eta]$ $[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$
KSH1	1.00	106	KSH7	1.17	
KSH2	0.72		KSH8	0.74	
KSH3	0.76		KSH9	0.58	
KSH4	1.19		KSH10	1.05	140
KSH5	0.78		KSH11	0.67	
KSH6	0.95		KSH12	0.36	

Bei den naßchemisch substituierten Stärken unterschiedlichen nativen Ursprungs sind fast ausschließlich hochsubstituierte Proben mit einem DS von über 0,6 bis zu 1,2 vorhanden. Zur Bestimmung des Staudinger-Indices wurden auch hier wieder nur zwei Polymere gewählt. In diesem Falle wurden jeweils die höchsubstituierten Stärken der amylose- und der amylopektinreichsten Fraktion gewählt. Zu einer ausführlicheren Beschreibung der einzelnen nativen Ursprungsstärken und der Zugehörigkeit der einzelnen Proben sei wiederum auf Kapitel 6.5 verwiesen.

6.1.1.3 Anionische Pseudopolysaccharide

Bei den Messungen der anionischen Pseudopolysaccharide ergaben sich eine Reihe von Problemen, da eine vollständige Trocknung der Proben nicht möglich war. Dieses läßt sich aus der Tatsache schließen, daß bei den Reaktionen theoretische Ausbeuten von z.T. über 300% bestimmt wurden. Das in großer Menge in der Probe befindliche Wasser ließ sich durch Trocknung nicht entfernen. Somit waren bei solchen Proben auch keine Bestimmungen des Staudinger-Indices oder der Molmasse per Lichtstreuung möglich. Diese Messungen wurden begleitend zu den Synthesen an der Technischen Universität Braunschweig im Arbeitskreis von Prof. Klein durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde per Polyelektrolyttitration im PCD (siehe Kapitel 5.3.2) der kationische Bedarf der einzelnen Polymere bestimmt.

Da die Bestimmung des Wassergehaltes bei den meisten Proben nicht möglich ist, wird für die Polyelektrolyttitration und die Filtrationsuntersuchungen ein Polymergehalt von 100% angenommen. Somit werden die Einsatzkonzentrationen später mit zu hohen Werten angegeben. Insgesamt war es nur für sechs der vorgestellten Proben möglich, den Wassergehalt zu bestimmen und damit eine viskosimetrische Messung sinnvoll durchzuführen. Die dabei in 0,1 m NaSO₄-Lösung erhaltenen Staudinger-Indices zeigen, daß die Polymere keinen großen Volumenbedarf besitzen.

Die Ergebnisse für die Polymere auf Glucamin- (AW-III-...) und Glucosamid-Basis (AW-II-...) sind in der Tabelle 6.1.1.3-A zusammengefaßt

Tab. 6.1.1.3-A : Übersicht der polymeranalytischen Daten der anionischen Pseudopolysaccharide mit kationischem Bedarf über Verbrauch einer 10^{-3} molaren PDADMAC-Lösung (1. bzw. 2. Lösung) und Staudinger-Index $[\eta]$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Bezeichnung AW-II-...	kat. Bedarf V_{PDADMAC} [ml]		$[\eta]$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	Bezeichnung AW-III-...	kat. Bedarf V_{PDADMAC} [ml]		$[\eta]$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
	1.	2.			1.	2.	
C1		0,59		B1/2	0,1		
C2		0,75		B3	0,08	0,09	
C3		0,67		C5	0,41	0,35	
D1		2,26		C6	3,45		
D2		0,29	47	C7	2,58		
D3		0,32	43	C8	1,03		
D4		0,35	46	C9	1,02	0,75	
E1		0,29		C10	2,53		
E2		0,38	51	C11	1,51		
E3		0,39	51	C12	2,96		
E4		0,41	53	C13	3,8		
F2		0,65		D1	0,23		
				D2	0,13		
				D3	0,58		
				D10	1,95		
				D11	1,37	1,51	
				D12	0,24		
				D13	-		
				D14	0,91		
				D15	0,51	0,41	
				D16		2,04	
				D17		0,87	

Hinsichtlich des kationischen Bedarfs kann gezeigt werden, daß Proben mit stark unterschiedlichen Anionizitäten bei ansonsten gleicher Struktur zur Verfügung stehen. Es wird aber ebenfalls deutlich, daß die Abweichungen für die PDADMAC-Verbräuche bei den Polymeren, die mit zur Überprüfung mit beiden Lösungen vermessen wurden, relativ gering ausfallen. Somit ist ein Vergleich an unterschiedlichen PDADMAC-Lösungen gemessener Proben hinsichtlich ihrer Anionizität vertretbar. Auch hierbei sollte die wirkliche Anionizität höher liegen, da auch bei diesen Untersuchungen der Wassergehalt nicht berücksichtigt werden kann.

6.1.2 Charakterisierung der eingesetzten Hafenschlicksuspensionen

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Flockungsmitteln in der mechanischen Fest/Flüssig-Trennung erforscht werden. Dafür ist es notwendig, neben den oben beschriebenen polymeranalytischen Untersuchungen auch die Eigenschaften der zu flockenden Hafenschlick-Suspension zu kennen. Die diesbezüglich durchgeführten Messungen werden im nachfolgenden Abschnitt zusammengefaßt. Bei den hier untersuchten Hafenschlick-Suspensionen handelt es sich um nicht vorkonditionierte Proben, die zu verschiedenen Zeitpunkten unmittelbar vor dem Zulauf zu den Eindickern auf der Anlage METHA entnommen wurden.

Für eine systematische Auswertung des Adsorptions- und Flockungsverhaltens ist eine genaue Kenntnis über die spezifischen Kenngrößen der Suspension notwendig. Zu diesen gehören insbesondere

- der Trockenrückstand (TS) der Probe, der den prozentualen Anteil der Trockenmasse an der Gesamtmasse der Suspension beschreibt,
- der Glühverlust (GV), d.h. der Anteil der thermisch unbeständigen Verbindungen in der Trockenmasse (steht angenähert für den brennbaren organischen Anteil der Probe),
- das Zeta-Potential, als Maß für die Oberflächenladung der Partikel,
- die Dispersität der Probe über die Partikelgrößenverteilung der suspendierten Feststoffteilchen,
- die Ionenkonzentrationen einzelnen Polykationen (Salinität) in der flüssigen Phase der Suspension und ihres pH-Wertes.

Nachfolgend soll kurz auf die einzelnen aufgeführten Punkte eingegangen werden. In einer vorausgegangenen Arbeit¹ wurden ausführliche Untersuchungen hinsichtlich der Salinität, des pH-Wertes und des Glühverlustes durchgeführt, bei denen gezeigt werden konnte, daß diese für über einen Zeitraum von einem Jahr entnommene Proben nur innerhalb geringer Grenzen variierten. So lag der pH-Wert für alle Proben im Bereich von Sieben und der Glühverlust schwankte zwischen 13 und 15%. Deutlichere Unterschiede konnte dagegen beim Trockenrückstand, also der Feststoffkonzentrationen der einzelnen Hafenschlick-Suspensionen festgestellt werden. So schwankte der TS-Wert hier zwischen 2,5 und 4,1%.

¹ Homeyer v. A. (1999)

Bei den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Suspensionen wurden sogar TS-Werte von bis zu 5,3 % gemessen. Die entsprechenden TS-Werte sind für die einzelnen Meßreihen in den nachfolgenden Kapiteln jeweils mit angegeben. Diese Unterschiede erschweren einen Vergleich der an verschiedenen Suspensionen ermittelten Entwässerungsergebnissen (siehe auch Kapitel 6.2.1.2), weshalb für einen Großteil der in Kapitel 6.2 und 6.4 vorgestellten Messungen der Feststoffgehalt durch Aufkonzentrieren bzw. Verdünnen auf einen festen Wert von 5,0 % eingestellt wurde.

Nur geringe Unterschiede wurden dagegen für das Zeta-Potential festgestellt, welches für die Adsorption der Flockungshilfsmittel von entscheidender Bedeutung ist. Hier bewegten sich die Meßwerte, wie in der nachfolgenden Tabelle 6.1.2-A angegeben ist, nur in einer engen Bandbreite.

Tab. 6.1.2-A : Zeta-Potentiale (ζ) für verschiedenen Hafenschlick-Suspensionen

Suspension	ζ [mV]	Suspension	ζ [mV]
HS0898	-19,4±0,1	HS0200	-17,9±0,2
HS1198-1	-18,8±0,3	HS0500	-19,1±0,3
HS1198-2	-18,8±0,3	HS1000	-18,2±0,1
HS0599	-18,5±0,4		

Es ist zu erkennen, daß die Schwankungen der Zeta-Potentiale in einem vertretbaren Rahmen liegen, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß bei Zeta-Potential-Messungen geflockter Suspensionen (siehe Kapitel 6.3) Fehlerbreiten von z.T. über 1 mV auftreten können.

Etwas ausführlicher dargestellt sind die Messungen der Partikelgrößen und deren Verteilungen für die verschiedenen Hafenschlick-Suspensionen. Die Aufnahme solcher Verteilungskurven gehört zu den Standardanalysen auf der METHA, wobei nur Volumenverteilungen aufgenommen werden können. Mit Hilfe der in dieser Arbeit eingesetzten Laserbeugung ist es dagegen möglich zusätzlich die Teilchenzahlverteilung aufzunehmen. Solche Messungen wurden exemplarisch an den Suspensionen HS0898, HS1198-1 und HS0599 durchgeführt. In Abbildung 6.1.2-1 sind die Ergebnisse der Messungen für die Probe HS0898 dargestellt, wobei zusätzlich auch die Summenverteilungen für die Teilchenzahl- und die Volumenverteilung aufgetragen sind. Eine vollständige Messung der Teilchenzahlverteilung ist nicht möglich, da die untere Meßgrenze des Mastersizers bei 0,05 μm liegt.

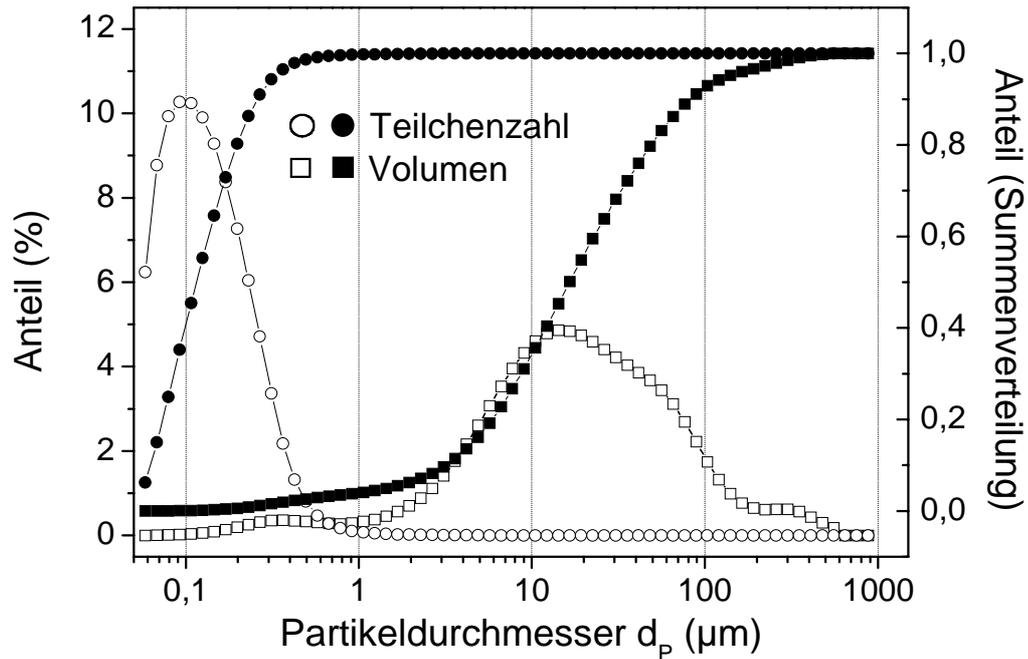


Abb. 6.1.2-1 : Teilchenzahl- und Volumenverteilung mit den daraus berechneten Summenverteilungsfunktionen (gefüllte Symbole) des Partikeldurchmessers (d_p) für die Hafenschlick-Suspension HS0898

Die Kurve der Volumenverteilung der Hafenschlick-Suspension zeigt eine sehr breite Verteilung der Partikeldurchmesser, da innerhalb des gesamten Meßbereiches (0,05 – 1000 μm) Teilchen detektiert werden können. Zu großen Durchmessern hin, ist eine leichte Schulter in der Kurve erkennbar, die sich über Agglomerate der natürlichen Suspension erklären läßt, die bei der Probenvorbehandlung (Dispergierung durch mechanisches Rühren) nicht getrennt werden konnten. Der Vergleich von Anzahl- und Volumenverteilung macht deutlich, daß der überwiegende Teil des Feststoffvolumens in der dispergierten Phase von wenigen großen Partikeln gebildet wird. Die überwiegende Anzahl der Teilchen besitzt dagegen einen Durchmesser im kolloidalen Bereich ($d_p < 1 \mu\text{m}$), diese tragen jedoch nur zu einem sehr geringen Anteil zum Volumen der festen Phase bei. Aufgrund ihres geringen Teilchendurchmessers und ihrer hohen Anzahl sind diese kolloidalen Partikel, die den Hauptteil der spezifischen Oberfläche aller Partikel in der Suspension stellen, für Grenzflächenprozesse bei der mechanischen Fest/Flüssig-Trennung von entscheidender Bedeutung.

Bei einem Vergleich der Partikelgrößenverteilungen verschiedener Suspensionen zeigen sich nur geringe Unterschiede, wie der Vergleich der Volumenverteilungen von drei untersuchten

Proben in Abbildung 6.1.2-2 zeigt. Die Volumenverteilung wurde aufgrund der besseren Übersichtlichkeit gewählt.

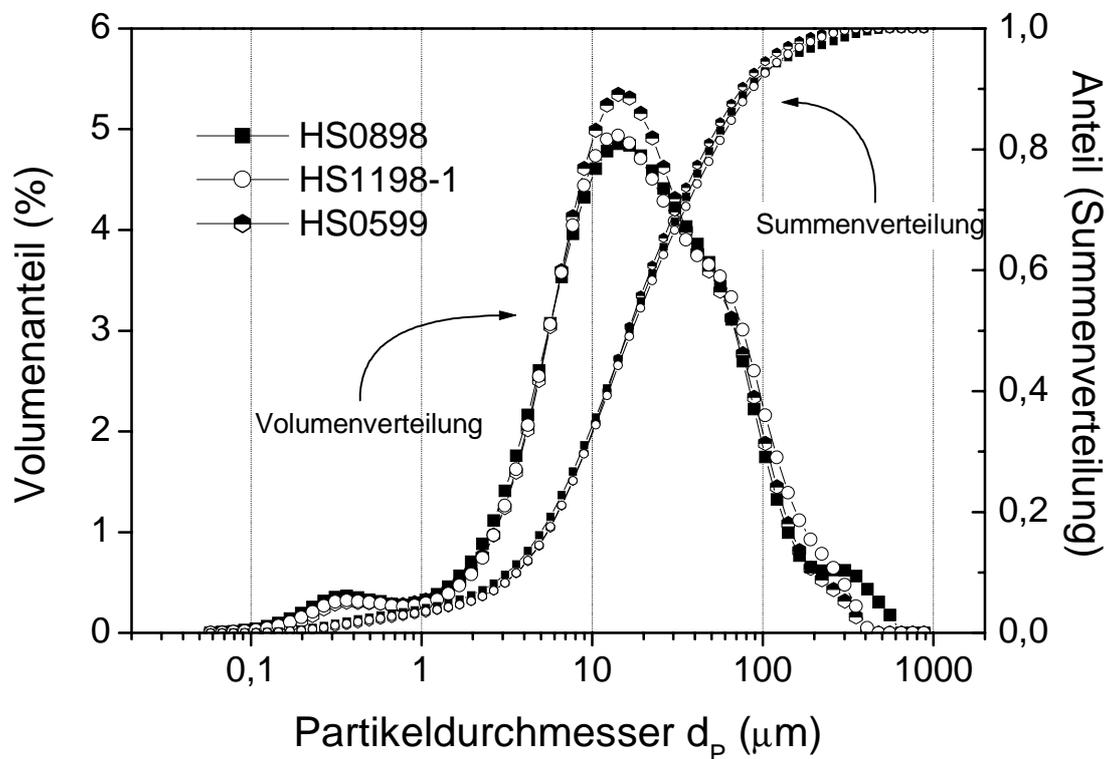


Abb. 6.1.2-2: Vergleich der Volumenverteilungen mit den berechneten Summenverteilungskurven der Partikeldurchmesser (d_p) für die Hafenschlick-Suspensionen HS0898, HS1198-1 und HS0599

Es wird ersichtlich, daß alle drei Suspension fast identische Verteilungskurven besitzen. Somit läßt sich zusammenfassend sagen, daß es sich bei Hafenschlick um ein sehr gleichmäßiges System handelt, da die unterschiedlichen Hafenschlick-Suspensionen hinsichtlich der meisten untersuchten Parameter identische Ergebnisse zeigt. Starke Unterschiede waren nur bei den Feststoffgehalten festzustellen. Im weiteren Verlauf der Messungen wird gezeigt, daß auch bei einer Einstellung des Feststoffgehaltes auf einen Wert von 5,0%, Messungen an verschiedenen Suspensionen zu leicht unterschiedlichen Ergebnissen führt. Daher wurden, wie später ausgeführt, direkte Vergleiche von Ergebnissen nur durchgeführt, wenn die Untersuchungen an der selben Hafenschlick-Suspension durchgeführt wurde. Die Suche nach den hierfür verantwortlichen Parametern (evtl. biologische Bestandteile) sollte Inhalt weiterführender Untersuchungen sein.

6.2 Flockungsverhalten von Polyelektrolyten bei der Hafenschlick-entwässerung mittels Filtration

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit einem Schwerpunkt dieser Arbeit, der Durchführung von Druckfiltrationstests im Labormaßstab zur Bestimmung des Einflusses einzelner oder mehrerer Flockungshilfsmittel auf die Entwässerungseffektivität.

In Kapitel 6.2.1 werden dabei die Monoflockungsuntersuchungen dargestellt, bei denen die Wirksamkeit der einzelnen FHM überprüft wird. In Abschnitt 6.2.2 sind dagegen die Dualflockungsuntersuchungen zusammengefaßt, bei denen eine Kombination aus zwei Polyelektrolyten eingesetzt wird.

Wie in den nachfolgenden Abschnitten genauer ausgeführt werden wird, ist ein Vergleich der Ergebnisse, die an unterschiedlichen Hafenschlick-Suspensionen gemessen wurden, nicht immer möglich. Obwohl sich die einzelnen Suspensionen, wie in Abschnitt 6.1.2 ausgeführt, hinsichtlich vieler Parameter kaum unterscheiden, kommt es bei Messungen des gleichen FHM an verschiedenen Suspensionen, in Bezug auf die optimale Einsatzkonzentration zu unterschiedlichen Ergebnissen. Diese lassen sich zum einen durch den variierenden Feststoffgehalt (TS) der einzelnen Suspensionen begründen, wobei dieses Problem auch nach Durchführung einer Konzentrationseinstellung auf jeweils 5,0 % TS nicht vollständig gelöst werden konnte. Neben der Feststoffkonzentration müssen noch andere, hier nicht bestimmbar Faktoren, das Entwässerungsverhalten beeinflussen. Da dieses Problem auch auf der METHA auftritt, wurden von deren Seite weitere Untersuchungen zu dieser Problematik in Auftrag gegeben und durchgeführt.

Für die nachfolgenden Meßreihen bedeutet dies, daß Ergebnisse aus unterschiedlichen Meßreihen nur relativ miteinander bzw. auf Vergleichssubstanzen bezogen, miteinander verglichen werden können.

6.2.1 Monoflockung

Im folgenden werden die Entwässerungsergebnisse für die einzeln eingesetzten Polyelektrolyte beschrieben. Hierbei wurde sich auf die Untersuchung der Polykationen beschränkt, da Polyanionen, wie vorhergehende Untersuchungen gezeigt haben, nur zu einer geringen Steigerung der Entwässerungseffektivität führen.

Die Monoflockungsuntersuchungen an den kationischen Stärkederivaten dienten speziell dazu, die Synthese weiterer Stärken zu optimieren. Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Stärken wurden nicht alle zur gleichen Zeit hergestellt, sondern nach jeweils erfolgter Meßreihe durch entsprechend verbesserte Synthese. Somit sind die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse immer Momentaufnahmen, die einer weiteren Steigerung der Effektivität von Entwässerung und Synthese dienen. Einzelne Proben wurden, für die im weiteren Verlauf beschriebenen Großversuche, im größeren Maßstab synthetisiert – KSM36 für die Versuche auf der Kammerfilterpresse mit hoher mechanischer Belastung (Kap. 6.4.1) sowie die Proben KSM51, KSM52 und KSM53 für die Untersuchungen auf der Kammerfilterpresse mit niedriger mechanischer Belastung (Kap. 6.4.5). Begleitend sind entsprechende Messungen mit technisch eingesetzten synthetischen FHM auf der Basis von Polyacrylamid dargestellt. Hierbei soll der Stand der Technik gezeigt und eine Beurteilung der Wirksamkeit der kationischen Stärken ermöglicht werden.

6.2.1.1 Synthetische Polyelektrolyte

Die Monoflockung mit synthetischen Polyelektrolyten, hier zumeist Polykationen, ist für das System Hafenschlick in vorhergegangenen Arbeiten [Parker, Homeyer] ausführlich untersucht worden. Somit werden in Abbildung 6.2.1.1-1 nur zwei Messungen exemplarisch vorgestellt, die mit den synthetischen Polykationen C2 (PTAC, $M_{\eta} = 6,0 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und LD = 51 mol-%) und PTCA5 (PTCA, $M_{\eta} = 7,4 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und LD = 7 mol-%) durchgeführt wurden. Die dargestellten Ergebnisse sollen dazu dienen, die mit technisch eingesetzten FHM erzielbaren Entwässerungseffektivitäten aufzuzeigen um einen Vergleich mit den kationischen Stärken zu ermöglichen, die im nachfolgenden Abschnitt untersucht werden.

Aus der Abbildung 6.2.1.1-1 wird ersichtlich, wie schon bei geringer FHM-Zugabe eine deutliche Verbesserung der Entwässerungseffektivität eintritt. So steigt der I_E -Wert, der für den unkonditionierten Hafenschlick bei ca. 20 liegt, bei Zugabe von $500 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ Polymer auf Werte um 40, bei $1000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ schon auf Werte um 80. Für die beiden Polykationen wurden maximale Entwässerungsindices im Bereich von 80 bis 90 gemessen. Die notwendigen Einsatzkonzentrationen für eine optimale Entwässerung lagen dabei im Bereich von 1500 bis $2000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$.

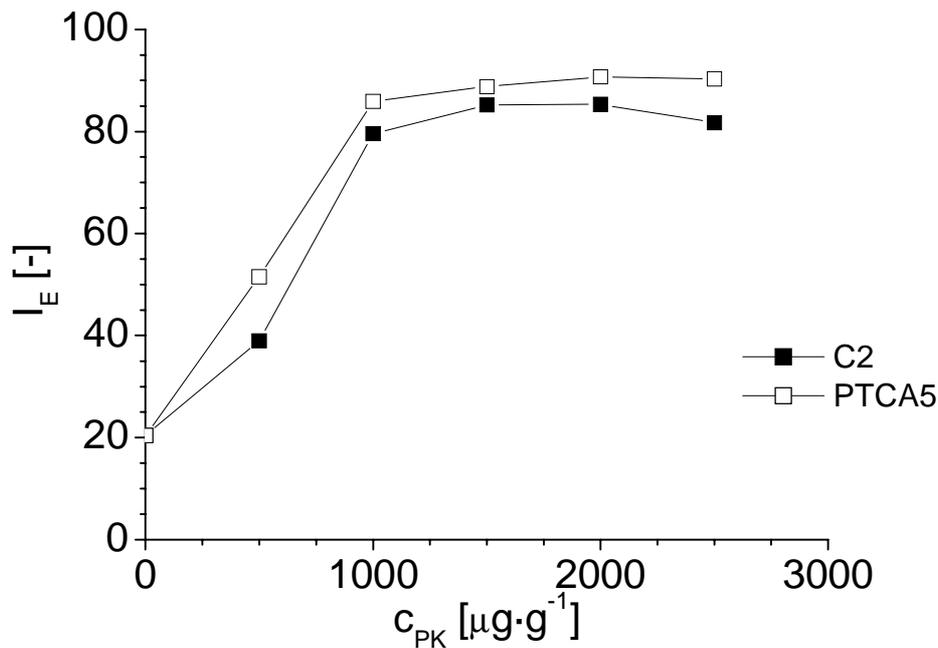


Abb. 6.2.1.1-1: Monoflockung mit den synthetischen kationischen Flockungshilfsmitteln C2 und PTCA5 an HS0200 ($TS = 5,0\%$)

In den Kapiteln der Dualflockungsuntersuchungen, werden Monoflockungen zumeist begleitend zu den Messungen an Dualsystemen durchgeführt, weshalb diese hier nicht weiter vertieft werden.

Monoflockungen lassen sich auch mit Polyanionen durchführen, wobei nur mit den hochmolekularen Polyacrylamid-co-acrylaten eine sehr geringe Steigerung der Entwässerungseffektivität (I_E -Werte von ca. 25) erzielt werden kann.

6.2.1.2 Kationische Stärken

Nachfolgend werden die Daten der Monoflockungsuntersuchungen mit kationischen Stärken vorgestellt und mit den polymeranalytischen Daten der einzelnen Proben verbunden. Wie in Kapitel 6.1.1.2 ausführlich beschrieben, treten bei Bestimmung dieser Daten eine Reihe von Problemen auf. Während die Beurteilung der Kationizität über die Elementaranalyse oder die Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl relativ einfach ist, kann über die Molmasse keine Aussage getroffen werden. Eine Bestimmung dieser für die Polymeranalytik so wichtigen Größe war bisher nicht in befriedigendem Maße möglich. So bleibt als Meßgröße für den Volumenbedarf der kationischen Stärkemoleküle nur der Staudinger-Index $[\eta]$. Die

hinsichtlich dieses Wertes untersuchten Proben zeigten nur geringe Unterschiede bei den erhaltenen Werten, insgesamt lagen die Staudinger-Indices mit Maximalwerten von knapp über $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ sehr niedrig. Dieses deutet auf einen geringen Volumenbedarf hin.

Aus diesem Grund lassen sich nur schwer Aussagen über den Einfluß der Struktur der kationischen Stärken auf ihre Entwässerungseigenschaften treffen. Um die Synthese zu optimieren, wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Meuser, TU Berlin, mit diesen, auf Basis der Ergebnisse mit den zuletzt hergestellten Proben, schrittweise fortgefahren.

Die nachfolgenden Abbildungen 6.2.1.2-1 (KSM10 bis KSM16) und 6.2.1.2-2 (KSA3, und KSM17 bis KSM26) zeigen exemplarisch Kurvenscharen, an jeweils der gleichen Hafenschlick-Suspension erhalten, gemessener Entwässerungsindices gegen die Einsatzkonzentration. In Tabelle 6.2.1.2-A sind die maximalen Entwässerungsindices $I_{E,max}$ der einzelnen kationischen Stärken und die entsprechende optimale Einsatzkonzentration $c_{FHM,opt}$ aufgeführt. Auch hier sind die Messungen auf die eingesetzte Suspension bezogen.

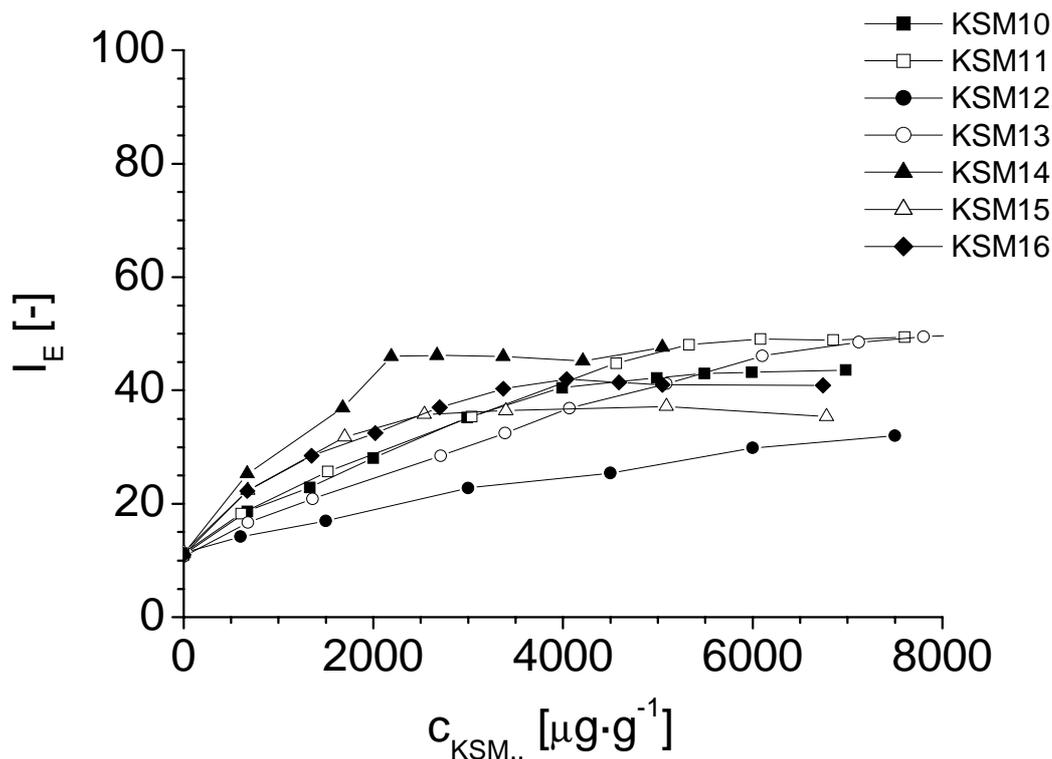


Abb. 6.2.1.2-1 : FEA-Untersuchungen / Monoflockung für die kationischen Stärken KSM10 bis KSM16 an HS0898 (TS=4,6%)

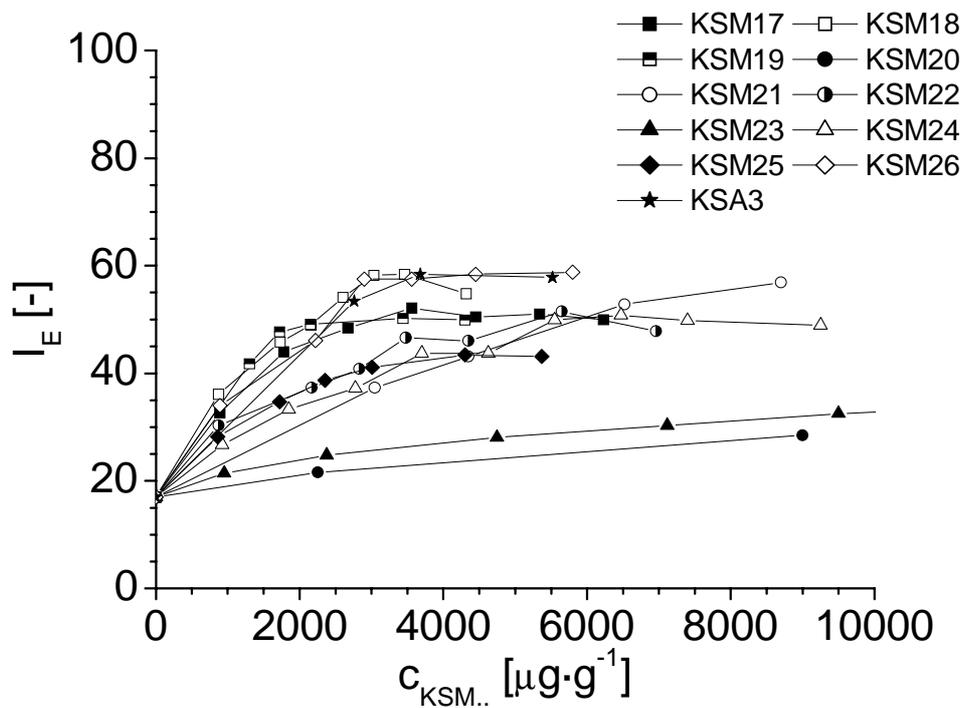


Abb. 6.2.1.2-2 : FEA-Untersuchungen / Monoflockung für die kationischen Stärken KSM17 bis KSM26 an HS1198 (TS=4,1%)

Aus den beiden Abbildungen lassen sich einige Schlußfolgerungen auf den Einfluß der molekularen Parameter der kationischen Stärken auf das Entwässerungsverhalten ziehen. In der Abbildung 6.2.1.2-1 ist auffällig, daß mit den hochsubstituierten Proben KSM14, KSM15 und KSM16 nur relativ schlechte maximale I_E -Werte erzielt werden. Diese werden aber, besonders im Vergleich zu den niedriger substituierten Stärken KSM10 bis KSM13 z.T. schon bei deutlich geringeren Einsatzkonzentrationen von ca. $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht.

Die hieraus folgende Grundtendenz, die sich in den Ergebnissen der Tabelle 6.2.1.2-A widerspiegelt, ist: um für kationische Stärken gute Entwässerungseffektivitäten bei möglichst niedrigen Einsatzkonzentrationen zu erzielen sind hohe DS-Werte – möglichst $> 0,5$ – notwendig. Der Umkehrschluß läßt sich nicht ziehen, da nicht alle Proben mit hohen DS-Werten gute Entwässerungseffektivitäten erzielen (KSM15 mit $I_{E,\text{max}} = 36,4$). Somit müssen noch andere Parameter Einfluß auf die Entwässerungseffektivität besitzen. Wie oben erwähnt, kann der besonders interessante Einfluß der Molmasse nicht ausreichend untersucht werden, um hierüber Aussagen zu treffen.

Ein anderer Faktor, der mit der Molmasse bzw. der Raumerfüllung zusammenhängt, ist sicherlich die Zusammensetzung der Ausgangsstärke, da je nach Ursprungspflanze das Amylose-/Amylopektinverhältnis stark variieren kann.

In diesem Kapitel wurden mit Ausnahme der Proben KSM38 bis KSM43 mit Kartoffelstärken gearbeitet. Bei den erwähnten sechs Proben handelte es sich um Maisstärken, die ebenfalls per Kochextrusion im Zweiwellenextruder hergestellt wurden. Diese Proben, die ein ähnliches Amylose-/Amylopektin-Verhältnis besitzen wie die Kartoffelstärken, bewirken aber eine vergleichsweise geringe Verbesserung des Entwässerungsverhaltens des Hafenschlicks (siehe Tabelle 6.2.1.2-A), so daß dieses hier nicht weiter untersucht wurde.

Ausführlich wurde der Einfluß der Ausgangsstärke bzw. des Amylose-/Amylopektin-Verhältnisses an einem separaten Probensatz untersucht bei dem die Kationisierung in Lösung durchgeführt wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel 6.5 zusammengefaßt, aus diesem Grund finden diese Proben hier keine weitere Erwähnung.

Die Ergebnisse der Monoflockunsuntersuchungen mit den nach dem Verfahren der Kochextrusion hergestellten Proben, sowie die Ergebnisse einzelner Vergleichssubstanzen (KSA3 und KSM14 bis KSM16) sind in Tabelle 6.2.1.2-A angegeben. In der Tabelle sind die Meßreihen unterteilt nach Untersuchungsreihen der eingesetzten Hafenschlick-Suspensionen, da der erzielbare maximale Entwässerungsindex $I_{E,max}$ und die optimale Einsatzkonzentration $c_{FHM,opt}$ von der gewählten Suspension und insbesondere vom Feststoffgehalt abhängen.

Die Bestimmung der optimalen Konzentration ist dadurch eingeschränkt, daß meistens nur in Schritten von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ gemessen wurde. Da diese Messungen zur Einschätzung des Entwässerungsverhaltens dienten, ist diese Ungenauigkeit vertretbar. Der maximale I_E wird bei der Polymerkonzentration festgesetzt, bei dem die Abflachung der Entwässerungskurve beginnt. Somit muß $c_{FHM,opt}$ nicht unbedingt bei dem höchsten I_E -Wert liegen.

Tab. 6.2.1.2-A: Maximale Entwässerungsindizes ($I_{E,max}$) und entsprechende optimale FHM-Einsatzkonzentrationen $c_{FHM,opt}$ für die kationischen Stärken in der Monoflockung an den entsprechenden HS-Suspensionen

Probenbez.	DS	$I_{E,max}$	$C_{FHM,opt}$	HS-Susp.
KSM10	0,25	43	5500	HS0898
KSM11	0,24	51,7	6100	HS0898
KSM12	0,17	32	7500**	HS0898
KSM13	0,24	48,5	7100	HS0898
KSM14	0,77	46	2200	HS0898
KSM15	0,78	36,4	2500	HS0898
KSM16	0,44	40,3	3400	HS0898
KSA3	0,53	58,4	3700	HS1198-1
KSM17	0,39	52,2	3500	HS1198-1
KSM18	0,45	58,2	3000	HS1198-1
KSM19	0,50	49,1	2200	HS1198-1
KSM20	0,07	28,5	9000**	HS1198-1
KSM21	0,13	52,8	6500	HS1198-1
KSM22	0,22	51,5	5700	HS1198-1
KSM23	0,07	34	12000**	HS1198-1
KSM24	0,19	49,9	5600	HS1198-1
KSM25	0,21	43,4	4300	HS1198-1
KSM26	0,41	57,5	3600	HS1198-1
KSM27	0,45	55,1	2600	HS1198-2
KSM28	0,45	55	2500	HS1198-2
KSM29	0,49	53,5	2900	HS1198-2
KSM30	0,49	52,7	2100	HS1198-2
KSM31	0,48	57,2	2500	HS1198-2
KSM32	0,47	53	3000	HS1198-2
KSM33	0,48	56,8	2600	HS1198-2
KSM34	0,52	60,3	3100	HS1198-2
KSM35	0,49	53,3	2700	HS1198-2
KSM38	0,34	45,4	4000**	HS0599
KSM39	0,27	37,6	3000	HS0599
KSM40	0,28	40,3	3000	HS0599
KSM41	0,34	40,9	3000	HS0599
KSM42	0,30	42,2	4000**	HS0599
KSM43	0,22	39,6	4000**	HS0599
KSA3	0,53	61,7	4000	HS0200
KSM36	0,51	57,8	3000	HS0200
KSM44	1,02	62,9	2200	HS0200
KSM45	-	50,6	3000	HS0200
KSM46	-	64,4	3000	HS0200
KSM47	-	69,1	2000	HS0200
KSM36	0,51	54,7	3000	HS0500
KSM48	0,10*	44,9	9000**	HS0500
KSM49	0,23*	58,4	9000**	HS0500
KSM50	0,56*	50,4	7000	HS0500
KSM51	0,37			HS1000
KSM52	0,61			HS1000
KSM53	0,52			HS1000

TS-Werte: HS0898 = 4,6%, HS1198-1 = 4,1%, HS1198-2 = 4,2%, HS0599 = 5,3%, HS0200 = 5,0%, HS0500 = 5,0%, HS1000 = 5,0%

* Substituenten mit zwei kationischen Ladungsträgern ** bei höchster Einsatzkonzentration maximaler I_E -Wert noch nicht erreicht

Bei den Proben KSM45, KSM46 und KSM47 handelte es sich um Substanzen, die sich nicht vollständig trocknen ließen und somit als hochviskose wäßrige Lösungen vorlagen. Da somit keine Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl bzw. eine Elementaranalyse möglich war, konnte der DS nicht bestimmt werden. Laut Syntheseplan sollten diese Proben einen hohen DS von etwa eins besitzen. Diese Annahme wird durch die, zumindest für KSM46 und KSM47, guten Entwässerungseffektivitäten und die vergleichsweise niedrigen Einsatzkonzentrationen unterstützt.

Bei den Proben KSM48, KSM49 und KSM50 handelte es sich um kationische Stärken, bei denen als Substituent eine Gruppe mit zwei kationischen Ladungsträgern eingesetzt wurde. Als Kationisierungsreagenz wurde N-(3-Chlor-2-hydroxypropyl)-N,N-dimethyl-N-2-(N',N',N'-trimethylammonium)ethylammoniumdichlorid eingesetzt, dessen Strukturformel in Abbildung 6.2.1.2-3 wiedergegeben ist.

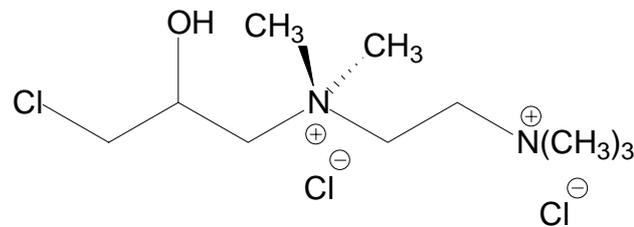


Abb. 6.2.1.2-3: Strukturformel des Kationifizierungsreagenzes mit zwei Ladungsträgern
N-(3-Chlor-2-hydroxypropyl)-N,N-dimethyl-N-2-(N',N',N'-trimethylammonium)-ethylammoniumdichlorid

Es sollte überprüft werden, inwieweit eine Erhöhung der kationischen Ladung Einfluß auf die Entwässerung besitzt. Wie die Ergebnisse in Tabelle 6.2.1.2-A zeigen, konnte kein positiver Einfluß festgestellt werden. Stattdessen ergab sich ein sehr schlechtes Entwässerungsverhalten, da bei Einsatzkonzentrationen von $7000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und mehr noch keine optimale Entwässerung gemessen wurde. Dabei wurde mit einem I_E -Wert von 58,4 für die Probe KSM49 bei $9000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ auch nur eine durchschnittliche Entwässerungseffektivität erzielt. Aus dieser Untersuchung läßt sich also schließen, daß wie vorher gezeigt, hohe Kationizitäten notwendig sind, diese aber über die Kette verteilt sein müssen, da der Extremfall von zwei Ladungsträgern an einer Seitengruppe einen eher negativen Einfluß auf die Entwässerung zeigt.

Vergleicht man die Ergebnisse der Monoflockung der kationischen Stärken mit denen, die bei Einsatz synthetischer Polykationen erzielt werden, läßt sich daraus folgern, daß der Einsatz der kationischen Stärken weder bei der maximalen Entwässerungseffektivität noch bei der

optimalen Einsatzkonzentrationen konkurrenzfähig ist. Während für die synthetischen Flockungshilfsmittel I_E -Werte von bis zu 90 bei Einsatzkonzentrationen unter $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erzielt werden, wurde mit den kationischen Stärken bestenfalls (KSM47) ein $I_{E,\text{max}}$ -Wert von ca. 70 bei $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erhalten. Mit den meisten gut wirksamen kationischen Stärken wurden sogar nur maximale I_E -Werte im Bereich von 60 bis 65 bei Einsatzkonzentrationen um $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht.

Im nachfolgenden Abschnitt werden Dualflockungsuntersuchungen durchgeführt, bei denen überprüft werden soll, inwieweit sich die Wirksamkeit der kationischen Stärken durch die Kombination mit anderen Polyelektrolyten steigern läßt. Dabei werden vor allem kationische Stärken mit hohen durchschnittlichen Substitutionsgraden eingesetzt, da die hier vorgestellten Untersuchungen gezeigt haben, daß mit solchen Proben die besten Ergebnisse hinsichtlich Effektivität und Einsatzkonzentration erzielt wurden.

6.2.2 Dualflockung

Die nachfolgenden Unterkapitel beschäftigen sich mit der Dualflockung, also dem Einsatz kombinierter Flockungshilfsmittelsysteme. Im Rahmen von vorangegangenen Arbeiten wurde ein solches System speziell für die Anlage METHA entwickelt, bei dem nicht nur zwei, sondern vier und später drei Polymere in Kombination eingesetzt wurden. Dieses wird auch als doppelte Dualflockung bezeichnet. Dieses wurde ausführlich schon in Kapitel 4.3.3.2 beschrieben.

Die hier vorliegenden Untersuchungen sind auf den Einsatz von zwei Polymeren beschränkt, einer anionischen und einer kationischen. Die Kombination von drei Polymeren, bei denen für die Kombinationen jeweils die Konzentrationen aller Komponenten variiert werden, würde den Meßaufwand in einem nicht vertretbaren Maße erhöhen.

Im nachfolgenden Abschnitt werden Dualflockungen mit synthetischen Polyanionen und –kationen (6.2.2.1), was denen aktuell auf der Anlage METHA eingesetzten Polymerklassen entspricht, untersucht. Die darauf folgenden Kapitel beschäftigen sich mit Dualflockungen, bei denen nur die synthetischen kationischen FHM durch kationische Stärkederivate ersetzt werden (6.2.2.2), sowie Dualflockungen, bei denen auch die anionischen FHM durch die Pseudopolysaccharide ersetzt werden (6.2.2.3). In einem anschließenden kurzen Abschnitt (6.2.2.4) wird die Dualflockung diskutiert, wenn statt eines Polyanions ein nicht ionisches Polyacrylamid eingesetzt wird.

Alle hier beschriebenen Messungen wurden im Laborversuch bei möglichst niedrigen mechanischen Belastungen durchgeführt, um zu bestimmen, wie gut eine Entwässerung unter optimalen Bedingungen, mit den entsprechenden FHM, möglich ist. Wie sich die entsprechenden Systeme unter erhöhter mechanischer Belastung, wie sie z.B. bei Vermischungsprozessen auftritt, ändern, wird im Abschnitt 6.4 untersucht.

6.2.2.1 Synthetische Polyanionen / Synthetische Polykationen

Der nachfolgende Abschnitt beschäftigt sich mit Dualsystemen, die aus synthetischen Polyanionen und –kationen zusammengesetzt sind. Systeme dieser Art wurden im Rahmen vorangegangener Arbeiten auf der Anlage METHA eingeführt¹ und systematisch hinsichtlich des Einflusses der strukturellen Parameter und Synergieeffekte untersucht². Diese Dualsysteme, die den Stand der Technik definieren, dienen somit nur als Ausgangsbasis für die nachfolgenden Untersuchungen, deren Ziel es ist, eine oder beide dieser Komponenten durch solche auf Polysaccharidbasis zu ersetzen.

In diesem Kapitel soll exemplarisch gezeigt werden, wie sich die Entwässerungseffektivität, für die als Vergleich eingesetzten hochmolekularen Polyacrylamidderivate, durch Kombination mit synthetischen Polyanionen durch den Übergang von der Mono- zur Dualflockung verändert.

Homeyer konnte zeigen, daß bei der Entwässerung von Hafenschlick nur mit solchen Dualsystemen eine Effektivitätssteigerung im Vergleich zur Monoflockung erreicht werden konnte, bei denen hochmolekulare Polyanionen auf Polyacrylamidbasis eingesetzt wurden. Entsprechende Untersuchungen, bei denen Polyacrylate mit Molmassen von $170.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ eingesetzt wurden, führten zu keiner Verbesserung. Weiterhin ließen sich die synergistischen Effekte auch nur bei der anionisch/kationischen Konditionierung feststellen, d.h. wenn zuerst das Polyanion und nachfolgend das Polykation zugegeben wurde. Dieses ist beispielhaft in Abbildung 6.2.2.1 für das Dualsystem B2/C2 dargestellt. Es wird ersichtlich, daß hier die kationisch/anionische Dualflockung zu einer Abnahme der Entwässerungseffektivität im Vergleich zur Monoflockung führt, während durch die anionisch/kationische Konditionierung der maximale Entwässerungsindex schon bei deutlich niedrigeren Polykationkonzentrationen erreicht wird.

¹ Parker S. (1993)

² Homeyer v. A. (1999)

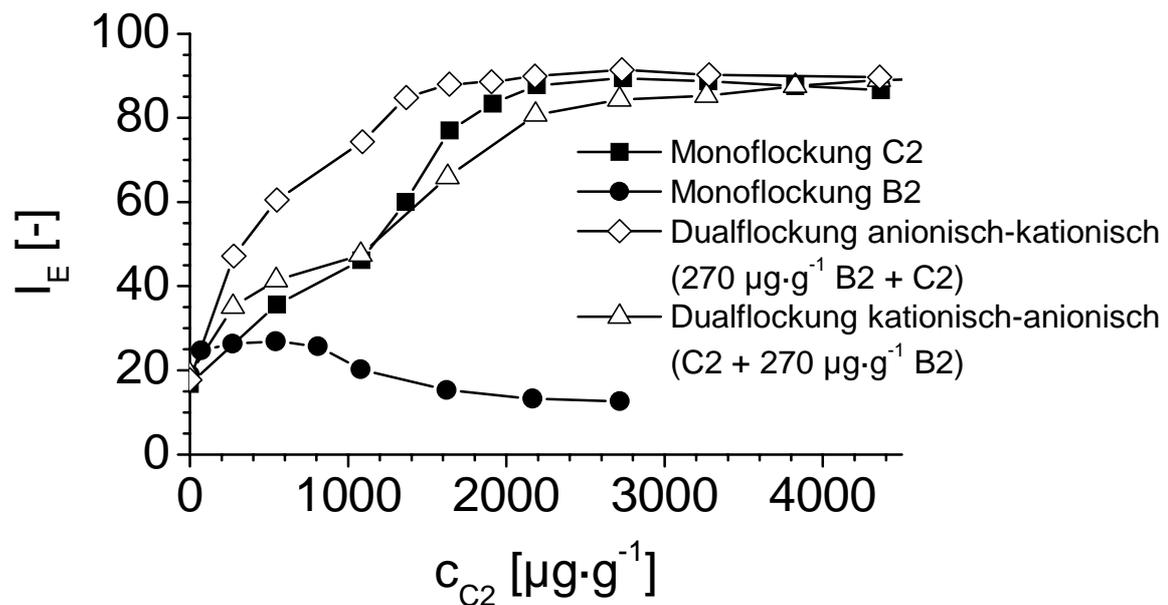


Abb. 6.2.2.1-1: Druckfiltrationsuntersuchungen an Mono- und Dualsystemen mit den kationischen Polyacrylamidderivaten C2 und dem Polyanion B2 an HS0898 ($TS = 3,7\%$)

In der folgenden Abbildung 6.2.2.1-2 sind nun die Ergebnisse eigener Untersuchungen an Dualsystemen mit dem hochmolekularen Polyacrylamid-co-acrylat B6 ($M_n = 3,1 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $LD = 41 \text{ mol}\%$) und den kationischen Polyacrylamidderivaten C2 und PTCA5 dargestellt, die in dieser Arbeit als Vergleich für die Systeme mit kationischen Stärken dienen.

Aus der Abbildung werden die synergistischen Effekte ersichtlich, die sich aus dem Übergang von der Mono- zur Dualflocculation ergeben können. Für das Polykation C2 ergibt sich z.B., daß sich die Entwässerungseffektivität, die über den Entwässerungsindex I_E dargestellt wird, steigern läßt. Bei einer Polyanionkonzentration von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ergibt sich ein maximaler I_E -Wert von über 85, während bei der Monoflocculation nur knapp über 80 erreicht werden.

Für das Flockungshilfsmittel PTCA5 läßt sich zeigen, daß zwar der maximale Entwässerungsindex relativ unverändert bleibt, dafür aber gute Entwässerungseffektivitäten schon bei deutlich niedrigeren Polykationkonzentrationen erreicht werden.

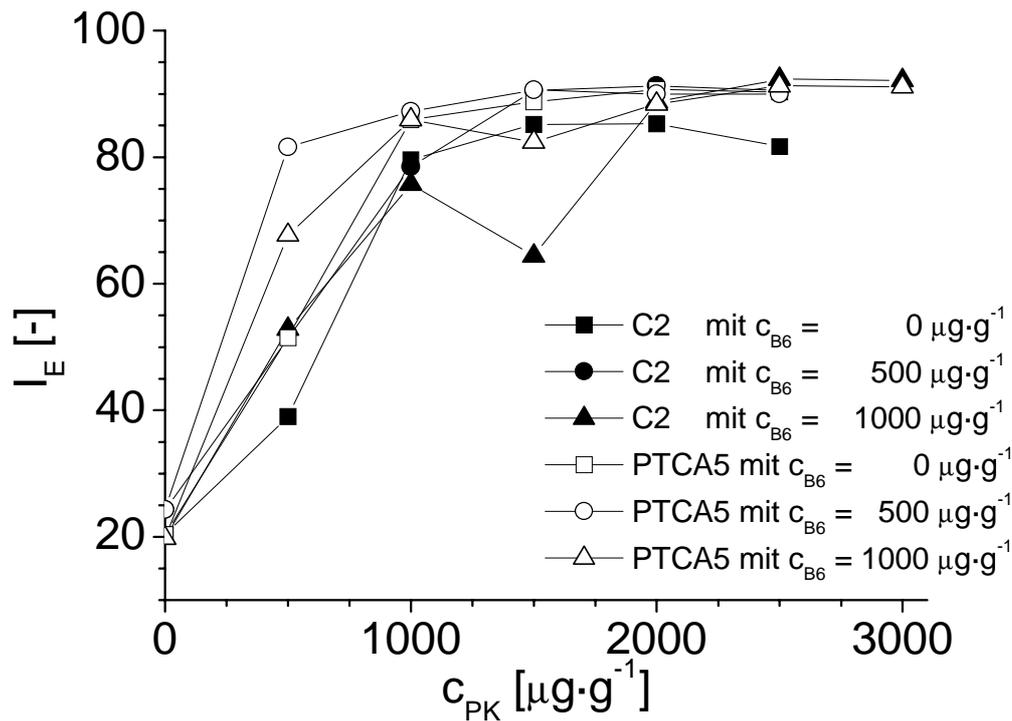


Abb. 6.2.2.1-2: Druckfiltrationsuntersuchungen an Mono- und an/kat Dualsystemen mit den kationischen Polyacrylamidderivaten C2 und PTCA5 sowie dem Polyanion B6 an HS0200 (TS = 5,0%)

Die hier dargestellten Meßreihen stellen keine systematische Untersuchung da, sondern sollen nur zeigen, welche Entwässerungseffektivitäten mit synthetischen Polymeren in der Dualflockung zu erreichen sind, wodurch eine Art Zielkorridor für die erwünschte Wirksamkeit der Dualsysteme mit kationischen Stärken und anionischen Pseudopolysacchariden vorgegeben wird. Die maximalen Entwässerungsindices liegen hier im Bereich von 90 und es werden Einsatzkonzentrationen der Polykationen von ca. 1000-1500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ benötigt.

Durch eine Optimierung der Dualflockung mit synthetischen Flockungshilfsmitteln hinsichtlich Auswahl der anionischen und kationischen Komponente sowie der Einsatzkonzentrationen lassen sich hier sicherlich noch Verbesserungen erzielen.

6.2.2.2 Synthetische Polyanionen / Kationische Stärken

Wie in Abschnitt 6.2.1 gezeigt wurde können bei Einsatz der kationischen Stärkederivate in der Monoflockung, im Vergleich zu den technisch eingesetzten synthetischen FHM auf Polyacrylamidbasis, nur deutlich schlechtere Entwässerungseffektivitäten erzielt werden. In Kapitel 6.2.2.1 konnte weiterhin gezeigt werden, daß sich die Wirksamkeit der synthetischen Polykationen durch Kombination mit hochmolekularen Polyanionen, bei anionisch/kationischer Zugabereihenfolge, nochmals, bei verringertem Gesamtpolymerverbrauch, steigern ließ.

Entsprechende Untersuchungen wurden auch für die kationischen Stärken durchgeführt. Zuerst wurde dabei wiederum der Einfluß zweier Polyanionen (AA3, $M_{\eta} = 1,7 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und B2, $M_{\eta} = 7,6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) für die kationisch/anionische und die anionisch/kationische Zugabereihenfolge untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 6.2.2.2-1 für AA3 und die kationische Stärke KSA3, sowie in Abbildung 6.2.2.2-2 für B2 und KSA3, wiedergegeben.

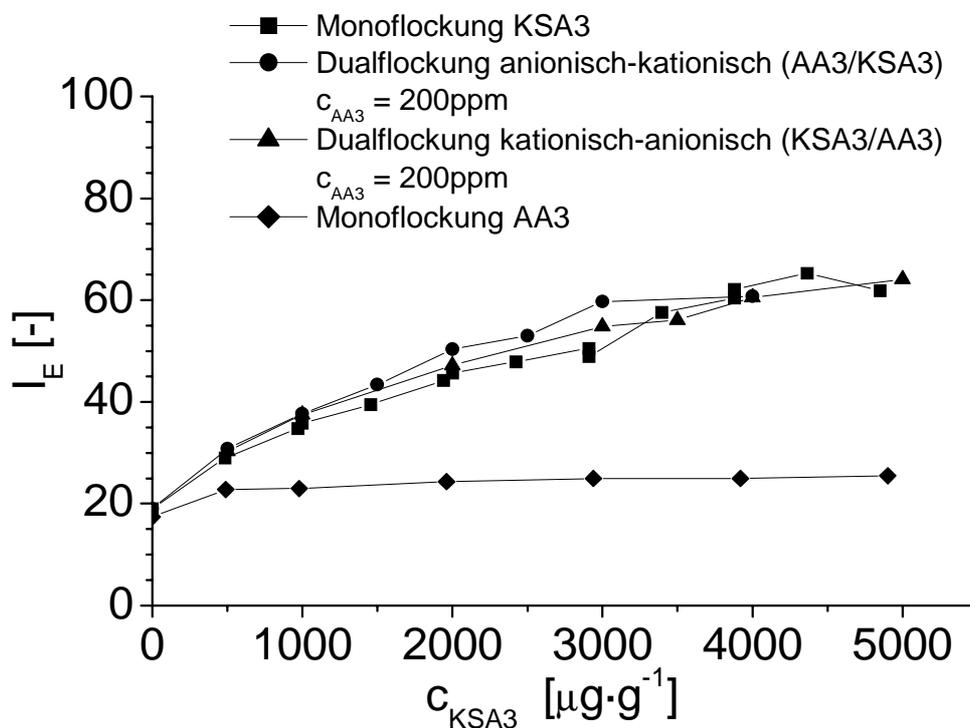


Abb. 6.2.2.2-1 : FEA-Messungen am Dualsystem AA3/KSA3 sowie entsprechende Monoflockungen an HS1198-1 ($TS = 4,1\%$) – kat/an und an/kat Zugabereihenfolge

Aus der Abbildung 6.2.2.2-1 läßt sich folgern, daß eine Kombination der kationischen Stärke mit einem Polyanion niedriger Molmasse, entsprechend den Ergebnissen bei den synthetischen Polymeren, unabhängig von der Zugabereihenfolge zu keiner Verbesserung der Entwässerung führt.

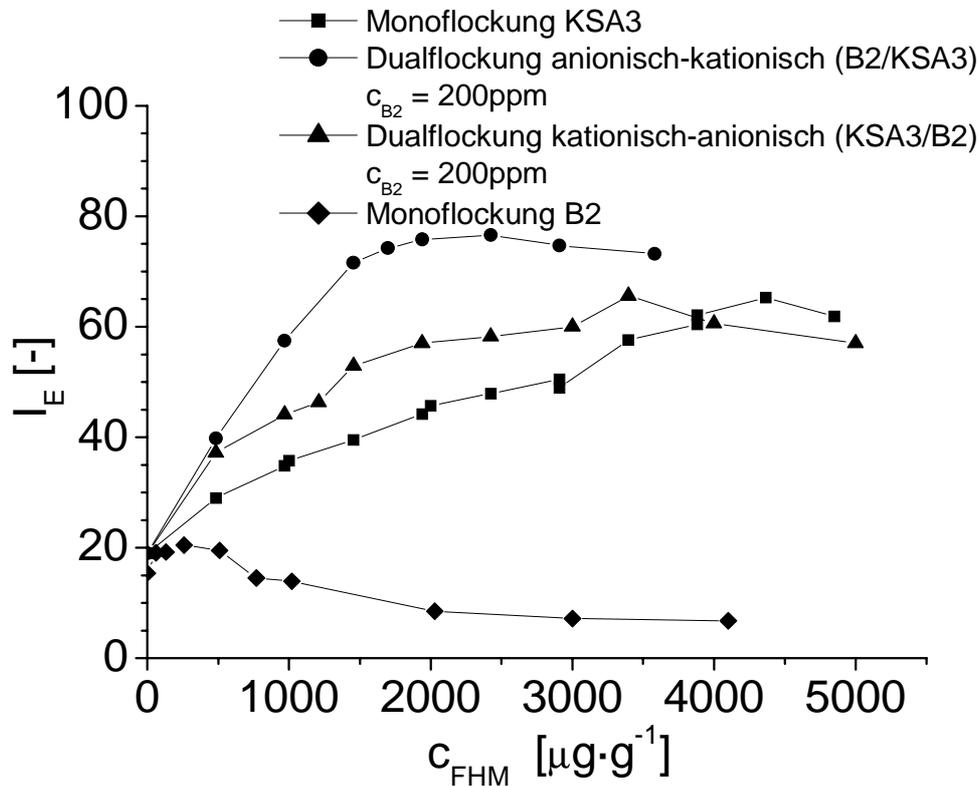


Abb. 6.2.2.2-2 : FEA-Messungen am Dualsystem B2/KSA3 sowie entsprechende Monoflocculationen an HS1198-1 ($TS = 4,1\%$) – kat/an und an/kat Zugabereihenfolge

Ein anderes Ergebnis erhält man bei Einsatz des hochmolekularen Polyanions B2, hier kann sowohl bei der kationisch/anionischen, als auch bei der anionisch/kationischen Zugabereihenfolge, eine Steigerung der Entwässerung festgestellt werden. Besonders stark fällt diese aus, wenn zuerst das Polyanion zugegeben wird, der maximale I_E -Wert erhöht sich hierbei sehr stark von etwa 60 auf über 75, während die optimale Zugabekonzentration an kationischer Stärke von ca. 4000 auf ca. 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ absinkt. Wird zuerst das Polykation zugegeben, erhält man nur eine relativ geringe Verbesserung der Entwässerung. Der $I_{E,max}$ -Wert steigt im Vergleich zur Monoflocculation, bei gleicher Zugabekonzentration, etwa um fünf Punkte.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß, wie bei der Dualflockung, mit synthetischen Polykationen die anionisch/kationische Zugabereihenfolge, bei Verwendung hochmolekularer Polyanionen, zu einer deutlichen Verbesserung der Entwässerungseffektivität führt. Allerdings kann auch durch eine kationisch/anionische Konditionierung das Wasserabgabevermögen der Proben erhöht werden. Dieses war bei den entsprechenden Messungen mit den synthetischen FHM nicht aufgetreten. Weitere Messungen werden somit nur mit hochmolekularen Polyanionen für die anionisch/kationische Zugabereihenfolge durchgeführt. Bei den oben dargestellten Meßreihen wurde nur geringe Konzentrationen des jeweiligen Polyanions verwendet. Nachfolgend werden nun Untersuchungen gezeigt, bei denen höhere Polyanionenkonzentrationen eingesetzt wurden.

In der Abbildung 6.2.2.2-3 sind die Messungen für das System B3/KSA3 abgebildet, wobei die Konzentration beider Polymere im Bereich von 0 bis 3000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ variiert wurde.

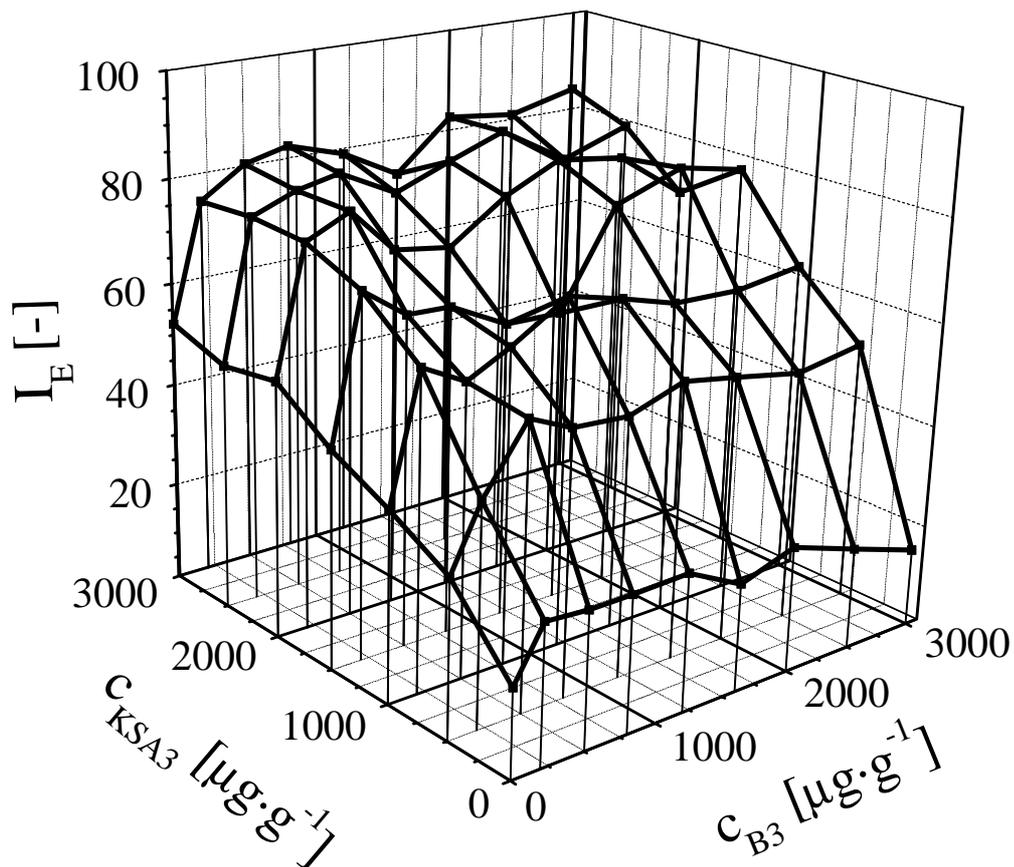


Abb. 6.2.2.2-3 : FEA-Messungen am Dualsystem B3/KSA3 an HS1198 (TS=4,1%)

Aus der Abbildung ist wiederum zu erkennen, wie sich beim Übergang von der kationischen Monoflockung zur an/kat Dualflockung eine deutliche Steigerung der Entwässerungseffektivität ergibt. Die I_E -Werte steigen von ca. 50 auf ca. 75 für eine

Polyanionenkonzentration von $200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, bei Einsatzkonzentrationen des Polykations von 2000 bis $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Ersichtlich wird aber auch, wie durch weitere Erhöhung der Polyanionenkonzentration in den Bereich von 500 bis $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine weitere Steigerung der I_E -Werte auf über 80 erzielt wird.

Auffällig ist, daß eine weitere Steigerung der Polyanionenkonzentration (ca. $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) zu einer Abnahme der erhaltenen I_E -Werte führt. Erst eine noch weitere Erhöhung der Polyanionenkonzentration führt bei niedrigen Polykationenkonzentrationen von ca. $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ zu einem erneuten Anstieg der Entwässerungseffektivität auf Werte im Bereich von ca. 80 .

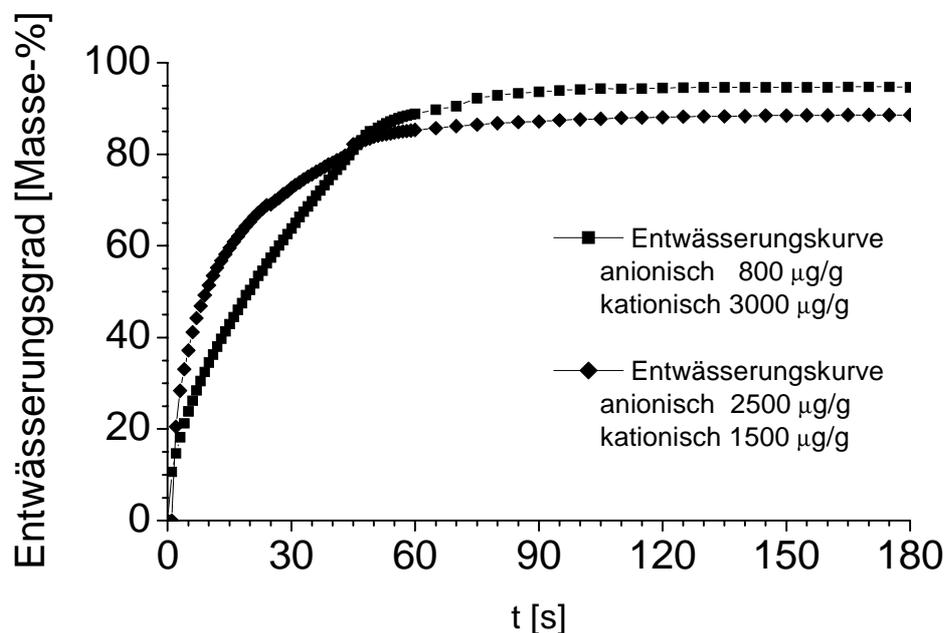


Abb. 6.2.2.2-4 : Vergleich zweier Entwässerungskurven des Dualsystems B3/KSA3 an HS1198 ($TS=4,1\%$)

Aus der Abbildung 6.2.2.2-4 wird ersichtlich, wie das Entwässerungsverhalten bei zwei stark unterschiedlichen Zugabesystemen variiert, obwohl fast der gleiche I_E -Wert erhalten wird. Bei Zugabe einer niedrigen Polyanionenmenge ($800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) mit einer hohen Konzentration an kationischer Stärke ($3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ($I_E = 82,5$), erhält man eine schnelle Filtratabgabe als für das System $c_{\text{Polyanion}} = 2500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und $c_{\text{Polykation}} = 1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($I_E = 80,9$). Das letztere System zeichnet sich dadurch aus, daß die Gesamtfiltratmenge, die beim Filtrationsprozess abgegeben wird, höher liegt als beim ersten System. Für die Entwässerung auf der METHA ist eine schnelle Abgabe des Filtrats wichtiger als eine möglichst vollständige Entwässerung, da die Suspension nicht auf einen maximalen Trockengewichtsanteil entwässert werden muß.

Wichtiger ist hier, daß hohe Durchsätze auf der Anlage gefahren werden können, d.h. die Entwässerung schnell verläuft.

Ein anderes Verhalten als bei dem System B3/KSA3 erhält man für die Systeme B4/KSM18 bzw. B4/KSM36, die in Abbildung 6.2.2.2-5 bzw. 6.2.2.2-6 gezeigt sind. Bei diesen sind die Darstellungen so gewählt, daß für B4/KSM36 die Kurven für gleiche Polyanionenkonzentrationen dargestellt sind und für das System B4/KSM18 bei gleichbleibender Polykationenkonzentration.

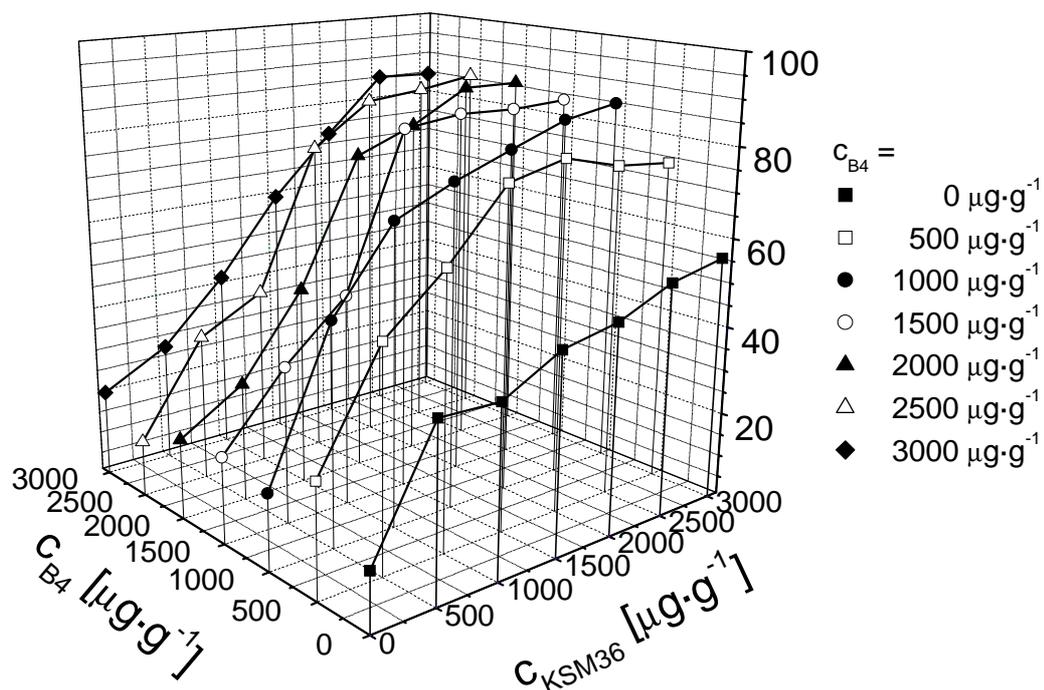


Abb. 6.2.2.2-5 : FEA-Messungen am Dualsystem B4/KSM36 an HS1199 (TS=5,0%)

Die Abbildung 6.2.2.2-5 zeigt, wie für das System B4/KSM36 mit Zunahme der Polyanionkonzentration, über 500 und 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, ein Anstieg der max. Entwässerungseffektivität, von ca. 55 über 75-80, auf Werte um 85 für eine Konzentration von $c_{\text{Polyanion}} = 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und $c_{\text{Polykation}} = 3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($I_E = 85,5$) erfolgt. Eine weitere Erhöhung der Polyanionenkonzentration führt nun nicht zu einer weiteren Steigerung des $I_{E,\text{max}}$ -Wertes, sondern zu einer Verringerung der notwendigen Polykationenkonzentration (für $c_{\text{Polyanion}} = 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und $c_{\text{Polykation}} = 1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ergibt sich ein I_E von 84,3). Die Gesamtkonzentration liegt bei einem vergleichbaren I_E -Wert um $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ niedriger. Eine nochmalige Steigerung

der Polyanionenkonzentration führt dazu, daß der jeweils maximale I_E -Wert erst wieder bei höheren Konzentrationen der kationischen Stärke erreicht wird.

Ein ähnliches Verhalten erhält man bei der Untersuchung des Systems B4/KSM18 (Abbildung 6.2.2.2-6).

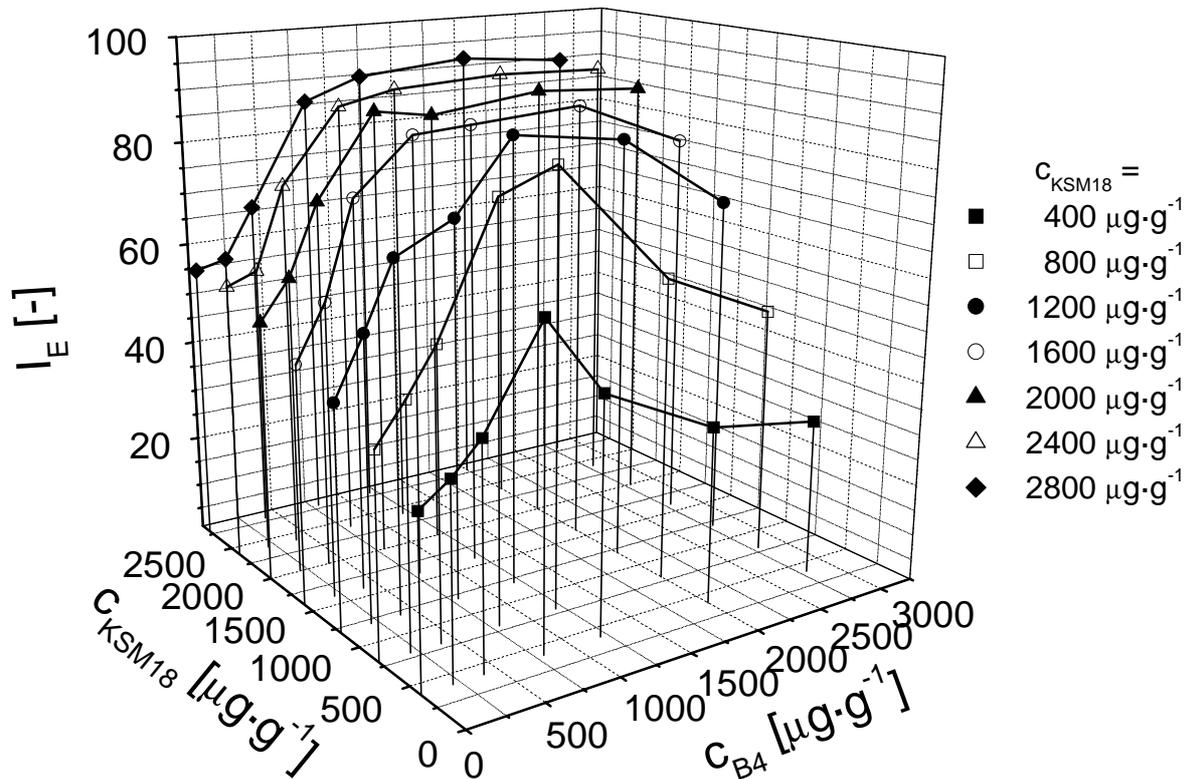


Abb. 6.2.2.2-6 : FEA-Messungen am Dualsystem B4/KSM18 an HS1198 (TS=4,2%)

Aus der Abbildung ist zu erkennen, wie bei niedrigen Einsatzkonzentrationen der kationischen Stärke die Kombination mit Polyanionen zu einer deutlichen Verbesserung der Filtratabgabe führt (z.B. $c_{PA} = 1200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und $c_{PK} = 1200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ mit $I_E = 86,3$ oder z.B. $c_{PA} = 800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und $c_{PK} = 1600 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ mit $I_E = 85,5$). Wird die Polyanionenkonzentration bei Einsatzkonzentrationen der kationischer Stärke von bis zu $1200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ zu drastisch erhöht, so kommt es zu einem deutlichen Abfall der Entwässerungseffektivität. Erst bei Polyanionenkonzentrationen von über $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ hat die Polyanionenkonzentration keinen entscheidenden Einfluß mehr auf das Entwässerungsverhalten. Ab ca. $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ wird hier ein Plateaubereich mit I_E -Werten um 90 erreicht, bei dem sich die erhaltenen I_E -Werte mit zunehmender Polyanionenkonzentration kaum noch ändern.

Insgesamt läßt sich aus den für die Systeme B4/KSM36 und B4/KSM18 erhaltenen Ergebnissen folgern, daß die effektivste Entwässerung bei solchen Systemen erreicht wird, wenn hohe Polykationenkonzentration von etwa $2500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ mit Polyanionen im Konzentrationsbereich von etwas über $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ kombiniert werden. Aus ökonomischer Sicht sind sicherlich die Kombinationen interessanter, bei denen mit geringeren Gesamteinsatzkonzentrationen nur leicht niedrigere Entwässerungseffektivitäten gemessen wurden. Dieses sind oftmals Systeme, bei denen Polyanionen und Polykationen in einem ähnlichen Konzentrationsbereich eingesetzt werden. Ein ähnliches Verhalten ist auch für Dualsysteme in der Papierstoffherstellung beschrieben, bei denen die höchste Effektivität für Systeme mit gleicher Polyanionen- und Polykationenkonzentration ermittelt wurde¹.

Neben der schon in Abschnitt 6.2.1.2 beschriebenen Optimierung der Synthese von kationischen Stärken, stellt sich auch die Frage nach dem Einfluß des hochmolekularen Polyanions. Für die kationische Stärke KSA3 wurden deshalb Untersuchungen mit den drei Polyacryamid-co-acrylaten B3 ($M_\eta = 10,7 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\text{LD} = 24 \text{ mol}\%$), B4 ($M_\eta = 2,9 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\text{LD} = 36 \text{ mol}\%$) sowie B5 ($M_\eta = 6,9 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\text{LD} = 30 \text{ mol}\%$) bei einer konstanten Polykationenkonzentration von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.2.2.2-7 dargestellt.

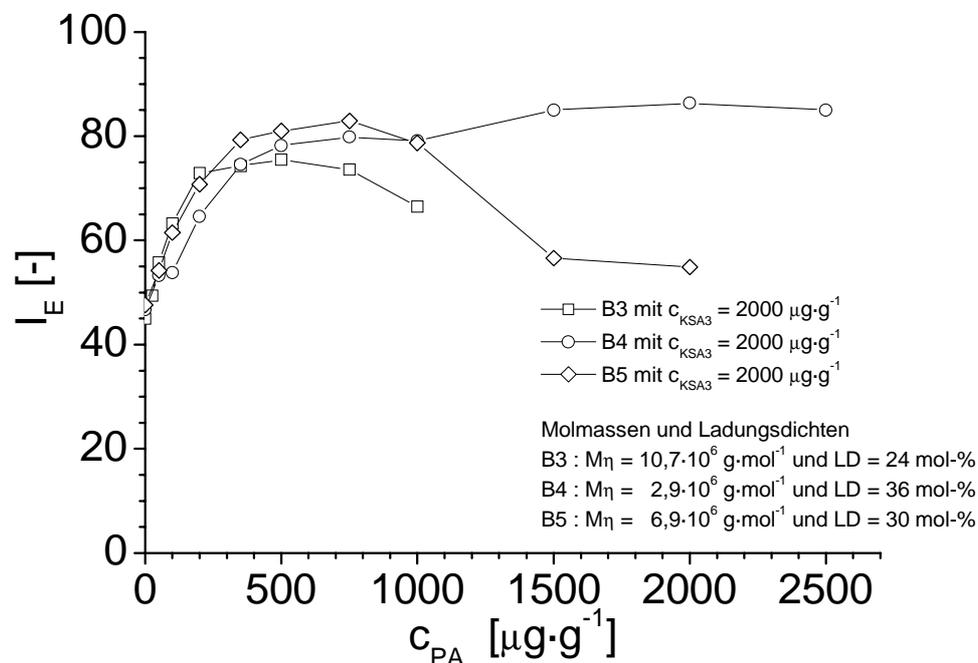


Abb. 6.2.2.2-7 : FEA-Messungen an an/kat Dualsystemen mit B3, B4 und B5 als Polyanion und jeweils KSA3 als Polykation bei $c_{\text{KSA3}} = 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ an HS1198 ($\text{TS} = 4,2\%$)

¹ Petzold G. et al. (1998)

Aus der Darstellung ist deutlich der Einfluß des Polyanions zu erkennen. Mit der Probe B3 wird die schlechteste Entwässerung erhalten, der maximale I_E -Wert liegt knapp über 70, wobei er bei der geringsten Polyanionenkonzentration erreicht wird (ca. $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Für B4 liegt der $I_{E,\text{max}}$ -Wert bei über 80, er wird erst bei Konzentrationen um $750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erhalten. Das Polyanion B5 zeigt nochmals ein anderes Verhalten; hier wird der Maximalwert der Entwässerung erst bei Polyanionenkonzentration von ca. $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht, wobei schon im Bereich von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ relativ gute Entwässerungen gemessen werden und die Kurve im weiteren Verlauf nur noch sehr langsam ansteigt. Ausgehend davon, daß der Einfluß der leicht unterschiedlichen Ladungsdichte nicht zu groß ist, bedeutet dieses, daß für gute Entwässerungseigenschaften zu hohe Molmassen des Polyanions nicht notwendig, sondern eher kontraproduktiv sind. Zu Anfang des Kapitels wurde gezeigt, daß eine gewisse Molmasse notwendig ist, um überhaupt eine Verbesserung der Entwässerungseigenschaften durch die Dualflockung zu erreichen. Mit dem Poly(Na-acrylat) AA3 mit der Molmasse $170000 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ konnte keine Steigerung der Entwässerungs-effektivität erreicht werden.

In einer weiteren Meßreihe wurden die kationischen Stärken KSA3, KSM15 und KSM18 mit den Polyanionen B3, B4 und B5 hinsichtlich des Einflusses der Gesamtpolymerkonzentration auf den erhaltenen Entwässerungsindex untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.2.2.2-8 dargestellt. Es wurde nur der Bereich abgebildet, in dem die besten Entwässerungsergebnisse auftreten.

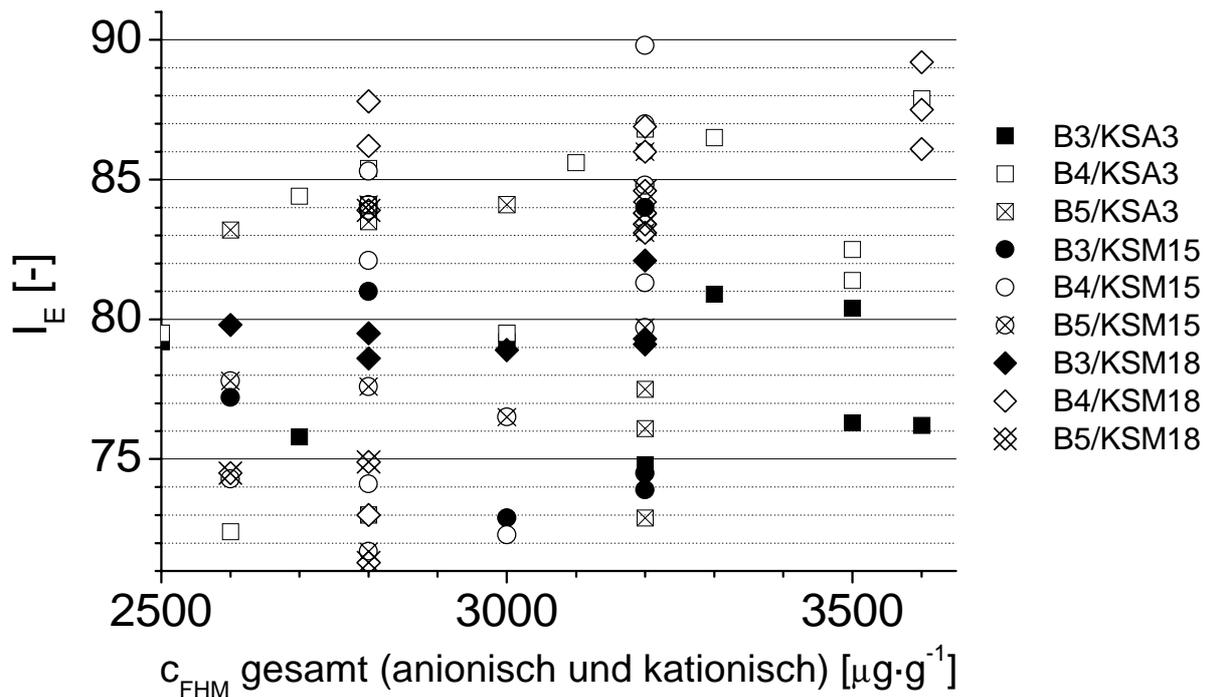


Abb. 6.2.2.2-8 : FHM-Messungen an Dualsystemen mit den Polyanionen B3, B4 und B5 und den kationischen Stärken KSA3, KSM15 und KSM18 an HS1198 (TS = 4,2%)

Hinsichtlich der Wahl des Polyanions wird aus der Abbildung ersichtlich, daß hier wiederum die Kombinationen bei denen das Polyanion B4 eingesetzt wurde, die höchsten Entwässerungsindices erreichen. Die schlechtesten Ergebnisse werden wieder für die Systeme mit dem Polyanion B3 erzielt.

Hinsichtlich der Wahl des Polykations zeigt sich, daß ein Großteil der Systeme mit sehr hohen Entwässerungsindices die kationische Stärke KSM18 (DS = 0,40) beinhalten. Die höchste Entwässerungseffektivität wird mit der sehr hoch substituierten Probe KSM15 (DS = 0.72) erreicht, die in der Monoflockung ein sehr schlechtes Entwässerungsverhalten zeigte.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit Dualsystemen, die sich aus hochmolekularen synthetischen Polyanionen und kationischen Stärken zusammensetzen, sehr gute Entwässerungseffektivitäten erzielt werden können. Im Vergleich mit Systemen aus synthetischen Polyanionen und -kationen erhält man Entwässerungseffektivitäten, die im Bereich technisch relevanter Systeme liegen. Allerdings ist bei diesen synthetischen Kombinationen im Laborversuch eine deutlich geringere Gesamtkonzentration an FHM notwendig.

Auf den Vergleich solcher Dualsysteme wird, in Bezug auf die Stabilität der Flocken unter mechanischer Belastung, noch in Kapitel 6.4.4 eingegangen.

6.2.2.3 Anionische Pseudopolysaccharide / Kationische Stärken

In den vorherigen Abschnitten wurden Dualflockungsuntersuchungen durchgeführt, bei denen als anionische Komponente hochmolekulare synthetische Anionen eingesetzt wurden. Im nun folgenden Kapitel werden Untersuchungen vorgestellt, bei denen diese durch die anionischen Pseudopolysaccharidderivate ersetzt wurden. Als Polykationen wurden in diesem Rahmen nur die kationischen Stärken eingesetzt. Damit lagen Dualsysteme vor, bei denen beide Komponenten modifizierte Saccharidstrukturen enthielten und hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit interessante Eigenschaften zeigen sollten.

Als anionische Pseudopolysaccharide standen dabei die Polymere auf D-Glucosamin-Basis (AW-II-...) und D-Glucamin-Basis (AW-III-...) zur Verfügung. Wie in Kapitel 6.1.1.3 ausgeführt, wurde die Anionizität der einzelnen Proben über den kationischen Bedarf, per Polyelektrolyttitration, bestimmt. Weiterhin konnten für einzelne Proben auch die Molmassen und Staudinger-Indizes vom Hersteller ermittelt werden, wobei sich z.T. Molmassen von über $1 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, bei Werten für $[\eta]$ von ca. 10, ergaben. Der niedrige Staudinger-Index zeigt, daß die Polymere nur sehr geringe Aufweitung besitzen.

Für die Untersuchungen der Entwässerungseffektivität wurden anionisch/kationische Dualflockungsuntersuchungen mit kationischer Stärke (KSM36 bzw. KSA3), bei einer Einsatzkonzentration von 2000 bzw. 3000 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, durchgeführt. Für die Proben auf D-Glucosamin-Basis sind ausgewählte Ergebnisse in Abbildung 6.2.2.3-1 dargestellt.

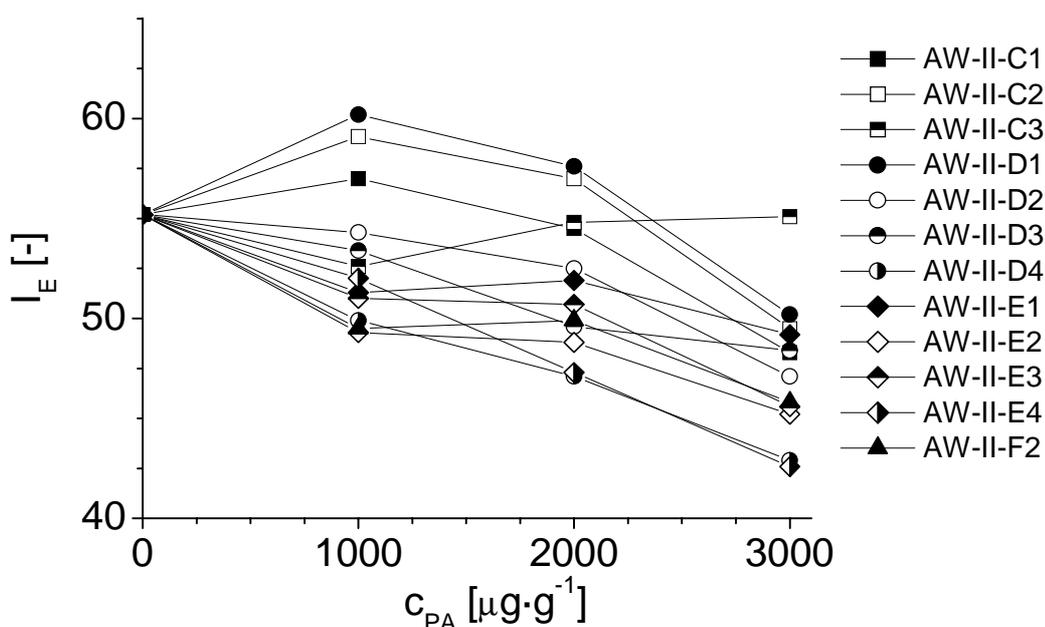


Abb. 4.2.2.3-1: Druckfiltrationsuntersuchungen an den Dualsystemen AW-II-../KSM36 für

$$c_{KSM36} = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ an HS0500 (TS = 5,0\%)}$$

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, resultiert aus dem Einsatz der anionischen Pseudopolysaccharide, auf D-Glucosamin-Basis, nur für einzelne Proben eine geringe Verbesserung der Entwässerungseffektivität, die bei weiterer Erhöhung der Polyanionen-konzentration in eine z.T. deutliche Verschlechterung übergeht. Im Vergleich zu den Dualsystemen aus hochmolekularen synthetischen Polyanionen und kationischen Stärken ist die erzielte Effektivitätssteigerung im Vergleich zur Monoflockung sehr gering, so daß diese Proben nicht für einen technischen Einsatz geeignet erscheinen.

In den beiden nachfolgenden Abbildungen 4.2.2.3-2 und 4.2.2.3-3 sind entsprechende Messungen mit anionischen Proben auf D-Glucamin-Basis dargestellt.

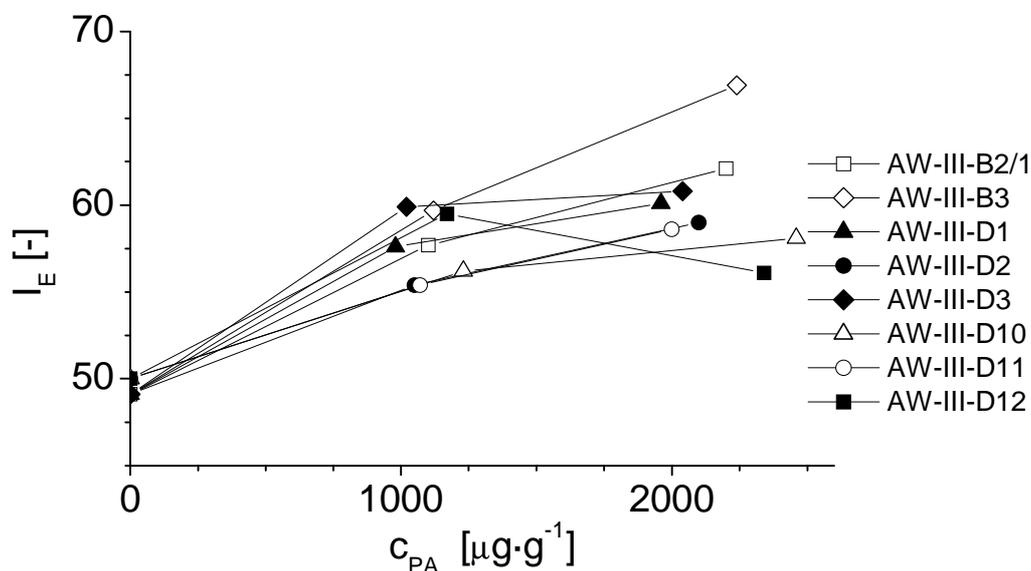


Abb. 4.2.2.3-2: Druckfiltrationsuntersuchungen an den Dualsystemen AW-III-../KSA3 für $c_{KSA3} = 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ an HS1198 (TS = 4,1%)

Wie aus der Abbildung 4.2.2.3-2 ersichtlich wird, lassen sich mit einigen der hier dargestellten Polymere, auf D-Glucamin-Basis, deutlich stärkere Steigerungen der Entwässerungseffektivität, als mit den zuvor dargestellten Proben auf Basis des D-Glucamins, erzielen (Steigerung des I_E von 50 auf ca. 60 bzw. 65 für AW-III-B3 im Gegensatz zu einer maximalen Erhöhung des I_E von 55 auf 60 für die AW-II-Polymere). Dabei fällt insbesondere auf, daß mit AW-III-B3 das Polymer der nichtionischen Vorstufe der Synthese die besten Eigenschaften zeigt. Hierauf wird am Ende des Kapitels nochmals eingegangen.

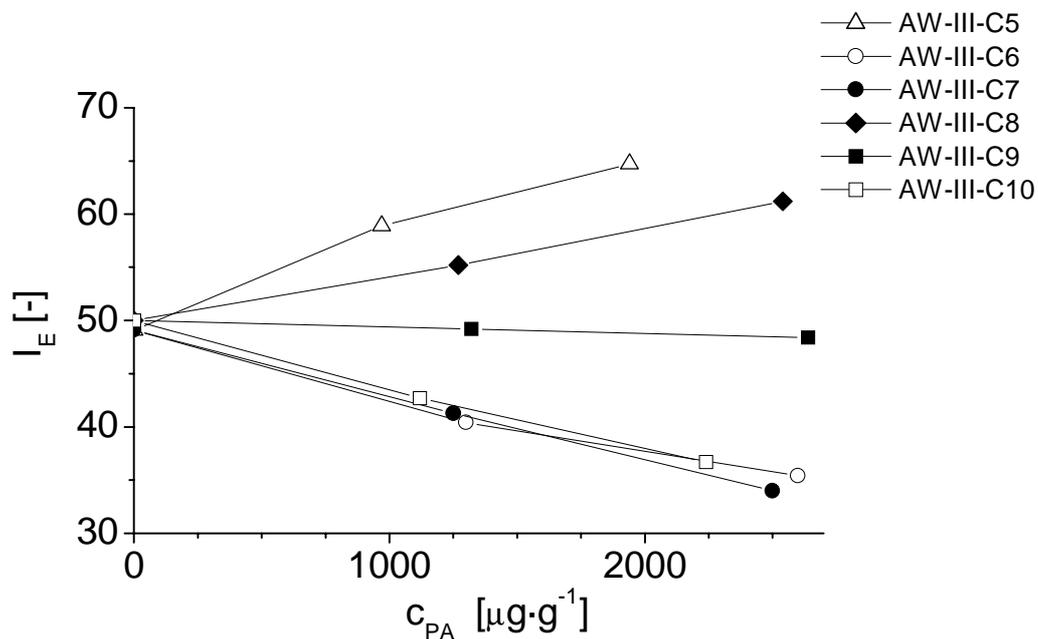


Abb. 4.2.2.3-3: Druckfiltrationsuntersuchungen an den Dualsystemen AW-III-../KSA3 für $c_{KSA3} = 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ an HS1198 (TS = 4,1%)

Für den in dieser Abbildung dargestellten Probensatz zeigt sich, daß die Wirksamkeit der eingesetzten Polyanionen nicht bzw. nicht allein von der chemischen Zusammensetzung des Polyanions abhängig ist. Alle in Abbildung 6.2.2.3-3 eingesetzten Polymere vom Typ AW-III-C.. besitzen den gleichen Aufbau, die gleiche anionische Gruppe und unterscheiden sich somit nur in ihrer Anionizität und der Molmasse. Trotzdem zeigen die untersuchten Proben ein stark unterschiedliches Verhalten hinsichtlich der Entwässerungseffektivität, die Proben AW-III-C5 und -C8 führen zu einer Verbesserung, die Probe AW-III-C9 zeigt fast keinen Einfluß und die Proben AW-III-C10, -C6 sowie -C7 verschlechtern in jedem Fall die Entwässerung.

Aus den dargestellten Ergebnissen ist schon ersichtlich, daß Aussagen über den Zusammenhang von Struktur und Wirkung der anionischen Pseudopolysaccharide nur schwer und unter Einschränkungen möglich sein werden.

In der nachfolgenden Abbildung 6.2.2.3-4 ist eine Messung am Dualsystem AW-III-C8/KSA3 dargestellt, bei der die Polyanionenkonzentration in deutlichem Überschuß zum Polykation (hier 2000 bzw. 3000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) eingesetzt wurde.

Bei den Systemen aus kationischer Stärke und synthetischen Polyanionen konnte bei zu hohen Polyanionenzugabekonzentrationen eine deutliche Abnahme des Entwässerungsindex bestimmt werden.

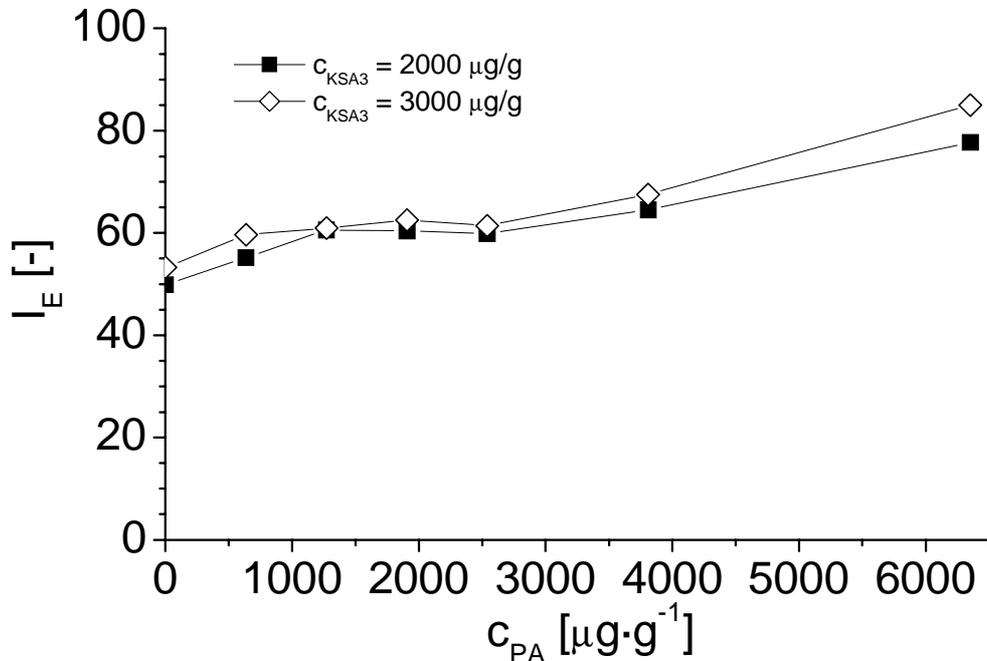


Abb. 4.2.2.3-4: Druckfiltrationsuntersuchungen an den Dualsystemen AW-III-C8/KSA3 für $c_{KSA3} = 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ bzw. $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ an HS1198 ($TS = 4,1\%$)

Aus der oberen Abbildung wird ersichtlich, wie bei Steigerung der Polyanioneneinsatzkonzentration auf sehr hohe Werte von über $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ die Entwässerungseffektivität nochmals deutlich ansteigt, der maximale I_E -Wert liegt bei $6000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ bei ca. 70; im Gegensatz dazu bei ca. 60 bei $2500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Mit einem Entwässerungsindex von 70 liegt der Wert immer noch deutlich unter den maximalen Werten, die bei Kombinationen mit synthetischen Polyanionen in weit geringeren Zugabemengen erzielt werden (I_E -Werte von über 70 schon bei Polyanionenkonzentration im Bereich von wenigen $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Somit zeigt sich, daß der Einsatz der anionischen Pseudopolysaccharide technisch und ökonomisch nicht sinnvoll erscheint, weshalb für die weiteren Untersuchungen diese Systeme nicht mehr eingesetzt wurden.

Für eine mögliche Verbesserung der Synthese der Pseudopolysaccharide ist eine Gegenüberstellung von Eigenschaften und Wirkung interessant. Dieses wird exemplarisch in der Tabelle 4.2.2.3-A aufgezeigt. Hier werden für die Polymere auf D-Glucamin-Basis der

kationische Bedarf gegen den Einfluß auf die Entwässerung aufgetragen. Da nur für wenige Proben der Staudinger-Index bzw. eine Molmasse vorliegt, konnte dieser Strukturparameter nicht berücksichtigt werden.

Tabelle 6.2.2.3-A: Gegenüberstellung des kationischen Bedarfs aus der Polyelektrolyttitration (gegen 10^{-3} normale PDADMAC-Lösung) gegen den Einfluß auf die Entwässerungseffektivität in der Druckfiltration für die AW-III-... Proben

AW-III-...	1. Verbrauch PDADMAC [ml]	2. Verbrauch PDADMAC [ml]	Einfluß auf Entwässerung
B1/2	0.10		+
B3	0.08	0.09	+
C5	0.41	0.35	+
C6	3.45		+
C7	2.58		+
C8	1.03	0.75	(+)
C9	1.02		o
C10	2.53		-
C11	1.51		(+)
C12	2.96		-
C13	3.80		-
D1	0.23		+
D2	0.13		+
D3	0.58		-
D10	1.95		+
D11	1.37	1.51	+
D12	0.24		+
D13	nicht gelöst		o
D14	0.91		(+)
D15	0.51	0.41	(+)
D16		2.04	o
D17		0.87	(+)

+: deutliche Verbesserung, (+): leichte Verbesserung, o: kein Einfluß, -: Verschlechterung

Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, lassen sich aus den gegebenen Daten keine endgültigen Rückschlüsse des Einflusses der Polymerstruktur auf die Entwässerungseffektivität ziehen. Für die beiden anionischen Modifikationen AW-III-C.. und AW-III-D.. liegen Proben vor, die zu einer Verbesserung der Entwässerungseffektivität führen und ebenso solche, bei denen kein oder sogar ein negativer Einfluß auf den I_E -Wert feststellbar ist.

Auch ist kein eindeutiger Einfluß der Anionizität zu bestimmen, da für beide Polymergruppen Beispiele vorliegen, bei denen z.B. ein hoher kationischer Bedarf eine Verbesserung bewirkt (z.B. AW-III-C6 bzw. AW-III-D11) oder keinen positiven Einfluß zeigt (AW-III-C13 bzw. AW-III-D16).

Auffällig ist, daß die nicht-ionischen Ausgangsverbindungen AW-III-B2/1 bzw. AW-III-B3 zu einer Verbesserung der Entwässerungseffektivität führen. Die Probe AW-III-B3 zeigte dabei die stärkste Verbesserung der Effektivität. Dieses deutet darauf hin, daß bei diesen Polymeren der anionische Charakter nicht entscheidend ist. Vielmehr dürfte die Molmasse eine wichtige Rolle spielen, da auch bei den synthetischen Polymeren nur die hochmolekularen eine große Verbesserung, im Vergleich zur Monoflockung, bewirken. Bei den nicht-ionischen Pseudopolysacchariden dürfte der Polymerisationsgrad am höchsten liegen, da keine polymeranaloge Umsetzung mehr durchgeführt werden muß, die zum Abbau der Kette durch zu drastische Bedingungen führen könnte.

Eine weitere Untersuchung des Parameters Molmasse bzw. Volumenbedarf (über den Staudinger-Index) ist leider nicht möglich, da bei vielen Proben diese Messungen aufgrund des nicht bestimmbareren Wassergehaltes nicht durchführbar waren (siehe Kapitel 6.1.3).

6.2.2.4 Nichtionische Polymere / Polykationen

Nach den Erkenntnissen der vorhergegangenen Kapitel kann in der Dualflockung auf den Einsatz eines hochmolekularen synthetischen Polyanions nicht verzichtet werden. Da bekannt ist, daß auch nicht ionische Polyacrylamide ein Adsorptionsvermögen besitzen, stellt sich die Frage, ob ein Ersatz der Polyanionen durch eine solche nicht geladene Spezies möglich ist.

Da diese Fragestellung nicht zum Schwerpunkt der hier vorgestellten Arbeit gehörte, wurde nur eine Meßreihe durchgeführt, in der ein hochmolekulares Polyacrylamid N1 mit den zwei synthetischen Polyaktionen C2 und PTCA5 sowie der kationischen Stärke KSM36 kombiniert wurde. Dabei beschränkte sich die Untersuchung auf anionisch/kationische Dualflockungsuntersuchungen bei zwei verschiedenen Konzentrationen an N1. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 6.2.2.4-1 dargestellt.

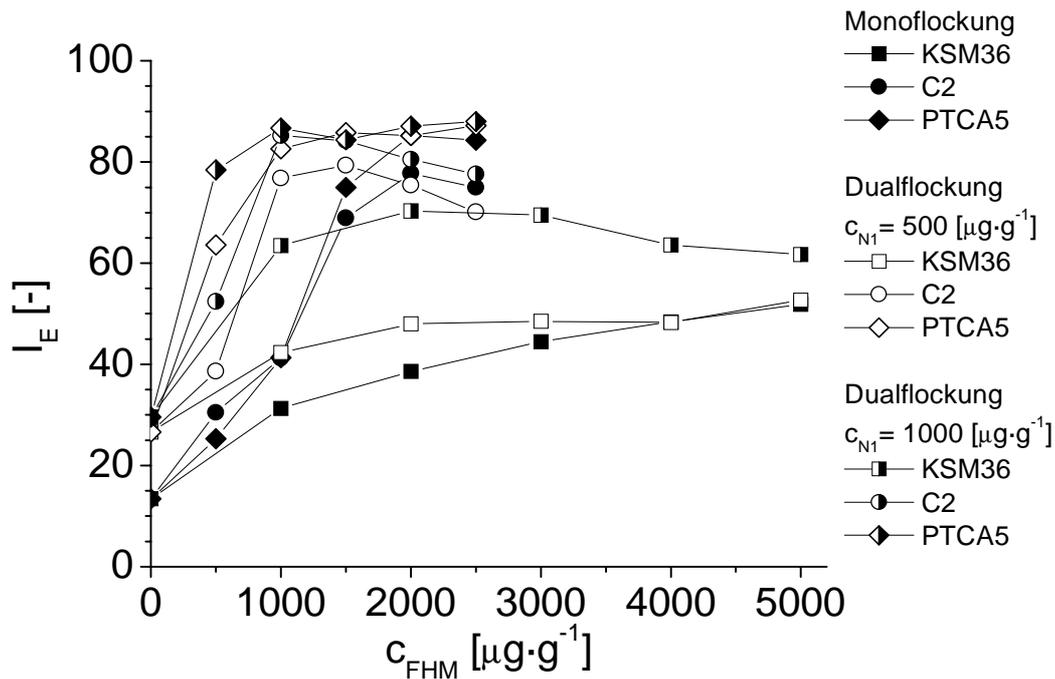


Abb. 6.2.2.4-1: Druckfiltrationsuntersuchungen an Mono- und an/kat Dualsystemen mit dem Polyacrylamid N1 und den kationischen Polykationen C2 und PTCA5 sowie der kationischen Stärke KSM36 an HS0500 ($TS = 5,0\%$)

Aus der Abbildung ist zu erkennen, daß für alle Dualsysteme eine deutliche Steigerung der Entwässerungseffektivität, im Vergleich zu den entsprechenden Monofloccungen, erzielt wird. Dabei wird für alle drei Polymere ersichtlich, daß die Dualfloccungen bei einer Konzentration an N1 von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ bei gleicher Polykationenkonzentration bessere I_E -Werte liefern als die entsprechenden Messungen bei $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Dies zeigt, daß die Ersatzkomponente des Polyanions in verhältnismäßig hohen Konzentrationen eingesetzt werden muß.

Betrachtet man die Ergebnisse für die Systeme mit kationischer Stärke so zeigt sich, daß im Vergleich zur Monofloccung eine deutliche Steigerung der Entwässerungseffektivität erzielt wird. Dabei fällt die Steigerung bei einer Polyacrylamidkonzentration von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ sehr gering aus und erst bei $c_{N1} = 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ werden deutlich erhöhte I_E -Werte erhalten. Dabei liegen diese Werte ($I_{E,\text{max}} \sim 70$) erheblich unter vergleichbaren Werten der Dualfloccung mit hochmolekularen Polyanionen, wo Werte von über 80 erreicht werden.

Bei hohen Polykationenkonzentrationen fallen die Kurven für das synthetische FHM PTCA5 zusammen, d.h. zumindest bei diesem ist dann bei $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ die optimale Konzentration an N1 erreicht. Bei Einsatz der hochmolekularen Polyanionen wurden die besseren

Entwässerungseffektivitäten auch bei geringen Polykationen- und Polyanionenkonzentrationen erzielt (siehe Abbildung 6.2.2.1-2). Hier ist bei Erhöhung der Polyanionenkonzentration bestenfalls kein Einfluß auf die Entwässerungseffektivität zu erkennen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß auch bei Einsatz nicht geladener hochmolekularer Polyacrylamide mit Polykationen, bei der Flockung einer Hafenschlick-Suspension, in der Dualflockung synergistische Effekte gefunden werden. Die Steigerung zur entsprechenden Monoflockung fällt bei den kationischen Stärken deutlich schlechter als beim Einsatz vergleichbarer Polyanionen aus. Für synthetische Polykationen werden sehr gute Ergebnisse, bei insgesamt sehr hohen Einsatzkonzentrationen der nicht ionischen Komponente erzielt.

Da im Rahmen dieser Arbeit nur eine exemplarische Untersuchung mit wenigen Polymeren durchgeführt wurde, ist zu erwarten, daß eine Verbesserung dieser Wirksamkeit durch andere Kombinationen möglich sein sollte.

6.2.2.5 Vergleich der Dualsysteme

In den vorhergegangenen Kapiteln 6.2.2.2 bis 6.2.2.4 wurden die Ergebnisse der Dualflockungsuntersuchungen unterschiedlicher Systeme mit denen der entsprechenden Monoflockungsuntersuchungen (siehe Kapitel 6.2.2.1) verglichen. Für die Monoflockung ergab sich wie erwartet, daß mit den synthetischen hochmolekularen Polykationen deutlich bessere Entwässerungseffektivitäten und niedrigere Einsatzkonzentrationen, als für alle untersuchten kationischen Stärken erzielt wurden. Für die synthetischen FHM wurde im Rahmen dieser Meßreihen der Einfluß der Polymerstruktur nicht untersucht. Für die kationischen Stärken konnte gezeigt werden, daß die besten I_E -Werte und niedrigsten Einsatzkonzentrationen bei hohen durchschnittlichen Substitutions-graden ($> 0,5$) erzielt wurden. Dabei müssen noch andere Faktoren eine Rolle spielen, da nicht alle hochsubstituierten Proben die Entwässerung so positiv beeinflussten.

Bei Betrachtung der Messungen von Dualsystemen zeigte sich, daß der Einsatz der anionischen Pseudopolysaccharide zu keiner deutlichen Verbesserung der Entwässerungseffektivität führte. Nur wenige dieser Proben bewirkten eine geringe Erhöhung der I_E -Werte gegenüber den entsprechenden Messungen in der Monoflockung, für die kationischen Stärken.

Im Gegensatz dazu konnte für die Kombination kationischer Stärken mit hochmolekularen synthetischen Polyanionen eine deutliche Steigerung der Entwässerungseffektivität beobachtet werden. Dabei wurden bei niedrigen Polyanionenkonzentrationen I_E -Werte um 80 erreicht, die bei Erhöhung der Polyanionenkonzentration auf Werte um $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ auf ein Maximum um 90 gesteigert werden konnten. Diese Werte können somit hinsichtlich der Wirksamkeit mit denen der Systeme aus synthetischen Polyanionen und -kationen konkurrieren. Hierbei sind wesentlich geringere Einsatzkonzentrationen notwendig. So ist eine Polyanionenkonzentration von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ zumeist völlig ausreichend. Auch bei Betrachtung der Polykationenkonzentration liegen die Werte für die kationischen FHM auf Polyacrylamid-Basis mit 1000 bis $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ deutlich niedriger als für die kationischen Stärken, die im optimalsten Fall bei Werten von etwa $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ liegen.

Somit läßt sich für die bisherigen Messungen zusammenfassen, daß durch die Dualflockung die Einsatzmöglichkeiten von kationischen Stärken deutlich verbessert werden, wobei eine Kombination mit synthetischen Polymeren nicht zu vermeiden ist.

6.3 Adsorptionsverhalten von Polyelektrolyten an der Hafenschlick-Suspension (Zeta-Potential-Messungen)

Begleitend zu den Untersuchungen der Entwässerungseffektivität mit Hilfe der Druckfiltration wird in dieser Arbeit auch das Adsorptionsverhalten verschiedener Polymere an der Oberfläche der Partikel untersucht. Dazu werden hauptsächlich an anionisch/kationischen Dualsystemen Zeta-Potential-Messungen durchgeführt, da entsprechende Messungen der Monoflockung schon in vorangegangenen Arbeiten beschrieben wurden¹. In diesen Arbeiten konnte für das System Polyelektrolyt-Hafenschlick gezeigt werden, daß eine Unterscheidung zwischen Mosaikhaftung und Brückenbildung in Abhängigkeit des eingesetzten Polymers getroffen werden kann. So wurde z.B. für ein kurzkettiges PDADMAC Mosaikhaftung beobachtet, da wie postuliert die optimale Entwässerung bei Einsatzkonzentrationen erreicht wird, bei denen das Zeta-Potential im Bereich des isoelektrischen Punktes, bei einem Zeta-Potential von Null, liegt². Die maximale Entwässerungseffektivität wird erreicht, wenn sich die positiv und negativ geladenen Bereiche der Partikeloberfläche kompensieren und so eine maximale Anziehung gegensätzlich geladener Oberflächenbereiche ermöglichen. Im Gegensatz dazu wurde bei Einsatz der hochmolekularen kationischen Polyacrylamid-Derivate, insbesondere bei niedrigen und mittleren Ladungsdichten, Brückenbildung detektiert. Hierbei ist das Zeta-Potential bei Erreichen der optimalen Einsatzkonzentration noch stark negativ und erreicht den isoelektrischen Punkt erst bei sehr hoher Überkonditionierung³. Für die hochmolekularen Polykationen mit hoher Ladungsdichten wurde ebenfalls noch negative Zeta-Potentiale bei optimaler Flockung gemessen, wobei die Werte insgesamt deutlich näher am isoelektrischen Punkt lagen. Aus diesem Grund werden hier z.T. kombinierte Flockungsmechanismen aus Mosaikhaftung und Brückenbildung diskutiert.

Für die Monoflockung mit kationischen Stärken konnte als Flockungsmechanismus die Mosaikhaftung bestimmt werden. Die optimale Flockung wurde im Bereich des isoelektrischen Punktes erreicht. Dieses war zu erwarten, da die kationischen Stärken aufgrund der verzweigten Struktur des Amylopektins nicht für die Ausbildung von "loops" und "tails" geeignet sind, über welche die Verbrückung zwischen zwei Partikeln abläuft.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden Untersuchungen an Dualsystemen mit hochmolekularen Polyanionen durchgeführt, wie sie in Kapitel 6.2 beschrieben wurden.

¹ Homeyer v. A. (1999); Oelmeyer G. (1998)

² Gregory J. (1973); Mabire F. et al. (1984)

Dabei werden die Ergebnisse der Zeta-Potential-Messungen direkt denen der Druckfiltration an der FEA gegenübergestellt.

In den nachfolgenden Abbildungen werden dabei die Ergebnisse für anionisch/kationische Dualsysteme von zwei kationischen Stärken und dem hochgeladenen synthetischen Polykation C2 vorgestellt. Als Polyanion wurde dabei jeweils das Polyacrylamid-coacrylat B4 ($M_{\eta} = 2,9 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\text{LD} = 36 \text{ mol-\%}$) eingesetzt.

Abbildung 6.3-1 zeigt die Ergebnisse der Messungen für das Dualsystem B4/C2, einem System, bei dem schon die alleinige Zugabe des Polykations einen Mechanismus nach dem Prinzip der Brückenbildung bewirken sollte.

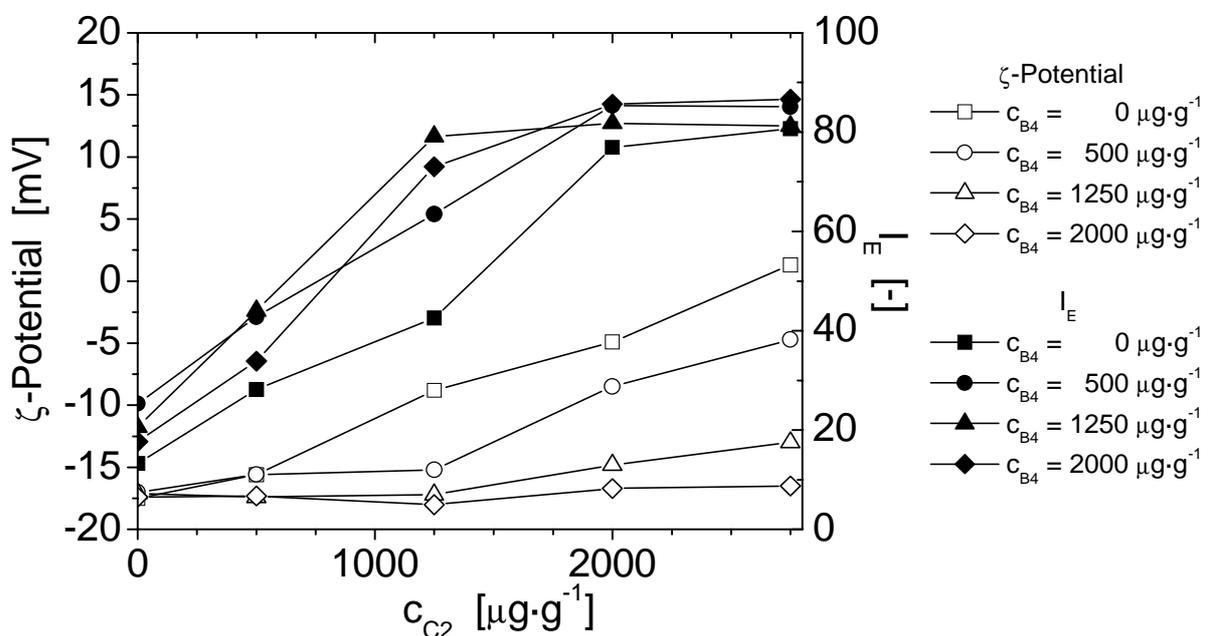


Abb. 6.3-1: Zeta-Potentiale (ζ) und Entwässerungsindices I_E für das an/kat Dualsystem B4/C2 an HS0599

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, kommt es beim Übergang von der Mono- zur Dualflockung zu einem deutlichen Absinken der ζ -Potentiale. Während bei der Monoflockung mit Erhöhung der Polykationenkonzentration ein stetiger Anstieg des Zeta-Potentials gemessen wird, fällt dieser Anstieg in der Dualflockung deutlich niedriger aus. Dabei kommt es z.T. trotz Erhöhung der Polykationenkonzentration zu einem Absinken des ζ -Potentials, so kann z.B. für eine Polyanionenkonzentration von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ über den gesamten Meßbereich kein nennenswerter Anstieg des Potentials festgestellt werden.

³ Smellie R.H., La Mer V.K. (1958); Adachi Y. (1995)

Die erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, daß durch die Dualflockung die Ausbildung von Polymerbrücken verstärkt wird, da bei den dualen FHM-Systemen der geringere Anstieg des ζ -Potentials von einer deutlichen Erhöhung der Entwässerungseffektivität begleitet wird. Daß der geringere Potentialanstieg nur auf die Erhöhung der anionischen Ladungsmenge im System zurückzuführen sein könnte, kann ausgeschlossen werden. In diesem Fall müßte der Anstieg des ζ -Potentials nach Kompensation der Ladung des Polyanions dem der Monoflockung entsprechen. Dieses trifft aber besonders bei den Systemen mit hoher Polyanionenkonzentration nicht zu. Bei diesen ergibt sich auch nach der Erhöhung der Polykationenkonzentration über die des Polyanions nur ein geringer Anstieg des Potentials.

In den Abbildungen 6.3-2 und 6.3-3 sind die entsprechenden Meßergebnisse für die kationische Stärken enthaltenen Systeme B4/KSM36 und B4/KSM38 dargestellt.

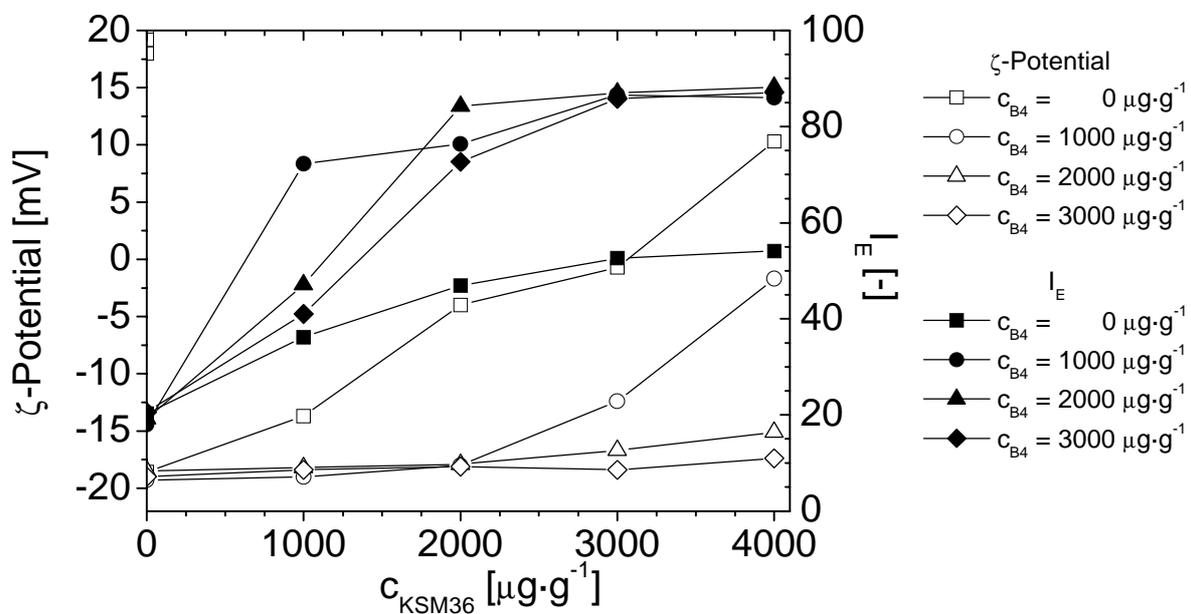


Abb. 6.3-2: Zeta-Potentiale (ζ) und Entwässerungsindices I_E für das an/kat Dualsystem B4/KSM36 an HS0599

Wenn man von den Unterschieden im Potentialverlauf der Monoflockung absieht, sind hier ähnliche Effekte wie bei dem Dualsystem B4/C2 zu erkennen. Als Mechanismus der Monoflockung läßt sich hier eindeutig die Mosaikhaftung identifizieren, bei der, wie oben ausgeführt, der isoelektrische Punkt ($\zeta = 0\text{mV}$) im Bereich der optimalen Einsatzkonzentration ($\sim 3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) liegt. Ausgehend hiervon, ist beim Übergang zur Dualflockung eine drastische Abnahme der ζ -Potentiale zu beobachten. So wird schon bei einer Polyanionenkonzentration von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, erst bei einer Einsatzkonzentration der

kationischen Stärke von $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, eine nennenswerte Änderung des Zeta-Potentials detektiert. Bei weiterer Erhöhung der Polyanionkonzentration kann über den gesamten Meßbereich überhaupt keine relevante Änderung des Potentials festgestellt werden.

Für das System B4/KSM38 ist der Übergang von der Mosaikhaftung noch deutlicher zu erkennen. Hier ist der isoelektrische Punkt schon bei einer Polykationenkonzentration von unter $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht. Auch hier zeigt sich, daß bei den Dualsystemen die Änderung des ζ -Potentials deutlich geringer ausfällt, bzw. erst bei relativ hohen Einsatzkonzentrationen der Stärke einsetzt.

Auffällig ist, daß mit der Probe KSM38 (DS = 0,34) sowohl in der Mono- als auch in der Dualflockung eine stärkere Umladung als mit KSM36 (DS = 0,51) erreicht wird. Dadurch wird gezeigt, daß diese nicht allein von der Kationizität der kationischen Stärke abhängt. In diesem Falle müßte KSM36 einen größere Potentialänderung als KSM38 bewirken.

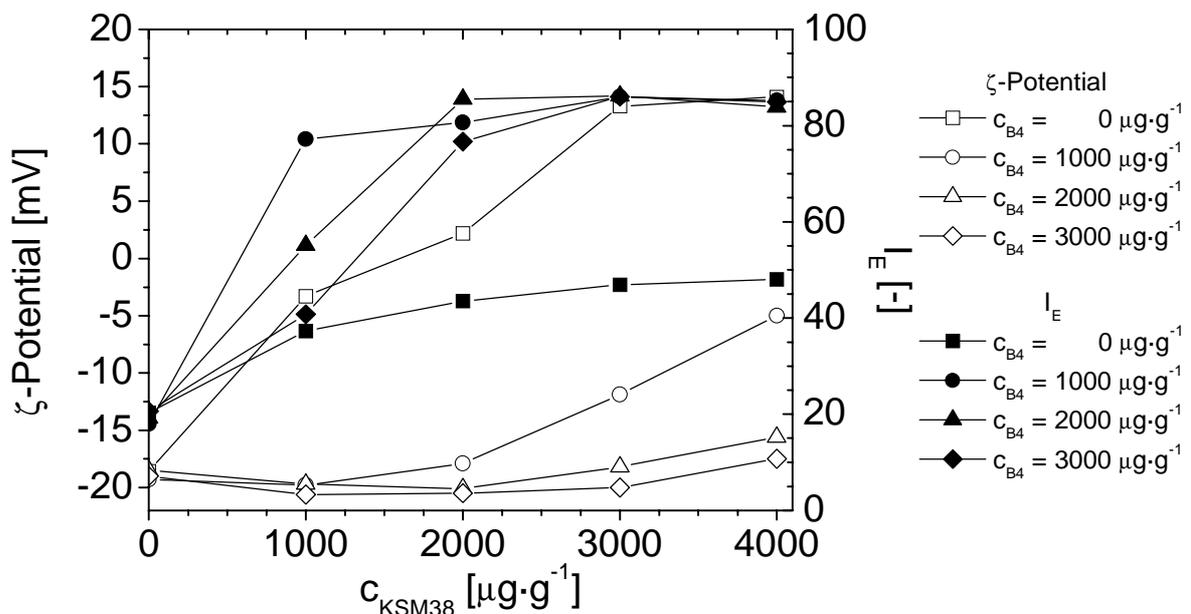


Abb. 6.3-3: Zeta-Potentiale (ζ) und Entwässerungsindices I_E für das an/kat Dualsystem B4/KSM38 an HS0599

Entsprechend den obigen Ausführungen läßt sich für den Mechanismus der Dualflockung mit kationischen Stärken folgern, daß hier ein Übergang von der Mosaikhaftung zur Brückenbildung stattfindet. Da auch der alleinige Einsatz von Polyanionen zu einer Ausbildung von großvolumigen aber schlecht pressbaren Flocken (niedrige Entwässerungseffektivitäten) führt, läßt sich für diese Dualsysteme ein Mechanismus annehmen, bei dem in einem ersten Schritt die Polyanionen über mehrwertige Polykationen, oder die positiv geladenen Kanten an den Partikeln angelagert werden (siehe Kapitel 3.2). An

den loops und tails verschiedener Polymerketten können sich nun die kationischen Stärken anlagern und so eine Verbrückung hervorrufen, die deutlich stabilere Flocken als eine direkte Verbrückung über die Polyanionen bewirkt.

Die hier durchgeführten Zeta-Potential-Messungen wurden analog den in Kapitel 6.2 vorgestellten Druckfiltrationsuntersuchungen durchgeführt. Im nachfolgenden Abschnitt 6.4 sind Untersuchungen hinsichtlich der Entwässerungseffektivität zusammengefaßt, bei denen zusätzlich die mechanische Belastung der geflockten Systeme berücksichtigt wird. Zu diesen Untersuchungen liegen keine begleitenden ζ -Potential-Messungen vor, da im Rahmen dieser Arbeit kein Meßverfahren entwickelt werden konnte, bei dem eine sinnvolle und reproduzierbare Aufnahme dieses Parameters möglich war. Im Hinblick auf die nachfolgend erläuterte Bedeutung der mechanischen Belastbarkeit sollte in weiterführenden Arbeiten dieser Gesichtspunkt aber verstärkt berücksichtigt werden.

6.4 Filtrationsuntersuchungen unter Berücksichtigung der mechanischen Belastung

Im Kapitel 6.2 wurden Laboruntersuchungen vorgestellt, bei denen die mechanische Belastung möglichst gering gehalten wird. Dieses ermöglichte eine Bestimmung des Einflusses der einzelnen FHM auf die Entwässerungseffektivität einer Hafenschlick-Suspension unter optimalen Bedingungen.

Im Gegensatz dazu wird bei nachfolgend vorgestellten Untersuchungen der Einfluß der mechanischen Belastungen berücksichtigt, da je nach vorliegender Entwässerungsapparatur und Art der Probenvorbereitung eine unterschiedliche Belastung zu erwarten ist.

Allgemein muß man annehmen, daß es in einem gewissen Maße unter mechanischer Belastung zu einer Zerstörung der Flocken kommt, was zu einer Verringerung der Entwässerungseffektivität führen sollte. Diese Abnahme der Effektivität hängt dabei auch sehr stark davon ab, ob die Zerstörung der Flocken reversibel oder irreversibel verläuft.

In Kapitel 6.4.1 werden Messungen auf einer Versuchsmembrankammerfilterpresse vorgestellt, bei der eine hohe mechanische Belastung auftrat. Anschließend wird in Kapitel 6.4.2 die Variation der Meßbedingungen im Labor vorgestellt, die es ermöglicht den Einfluß der mechanischen Belastung besser zu beschreiben. Die Abschnitte 6.4.3 und 6.4.4 beschreiben Laborsedimentations- und Labordruckfiltrationsuntersuchungen. Hierbei werden nur Systeme aus hochmolekularen synthetischen Polyanionen in Kombination mit synthetischen Polykationen bzw. kationischen Stärken untersucht. Auf eine weitere Untersuchung der anionischen Pseudopolysaccharide wurde verzichtet.

Im abschließenden Kapitel 6.4.5 werden Untersuchungen auf einer Membrankammerfilterpresse vorgestellt, bei der die mechanische Belastung der geflockten Suspension möglichst gering gehalten wird. Dies sollte die Übertragung der Ergebnisse auf die Anlage METHA ermöglichen.

6.4.1 Voruntersuchungen auf der Membrankammerfilterpresse mit hoher mechanischer Belastung

Um eine mögliche Übertragung der Laborergebnisse auf die Anlage METHA zu testen, wurden mehrere Untersuchungsreihen an Versuchsmembrankammerfilterpressen (im weiteren Verlauf als Membranfilterpressen bezeichnet) durchgeführt.

Für die ersten Versuchsreihen stand eine relativ kleine Versuchsanlage zur Verfügung (vier Kammern mit einem Durchmesser von 30 cm und einer Dicke von 30 mm), die in Abbildung 6.4.1-1 schematisch dargestellt ist.

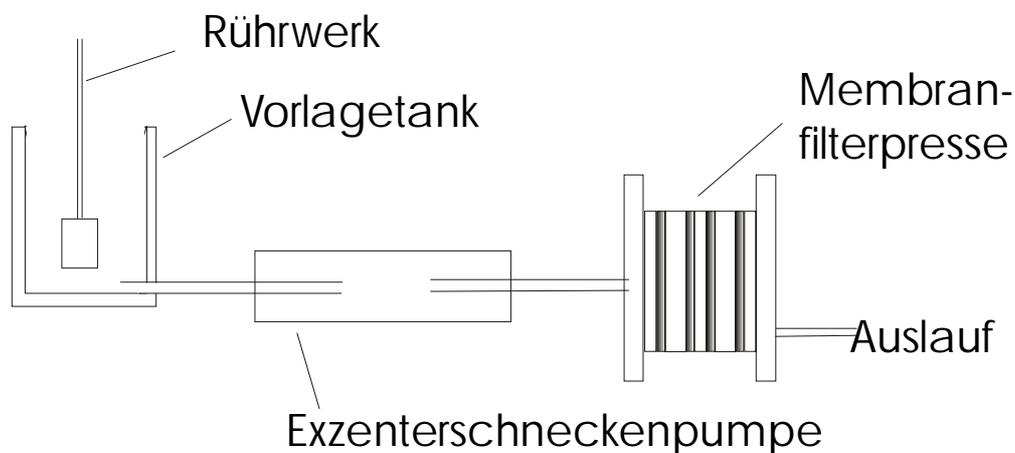


Abb. 6.4.1-1 : Schematischer Aufbau der Membranversuchsfilterpresse mit hoher mechanischer Belastung

Diese Anlage wurde so betrieben, daß die Suspension in einem mit einem Rührwerk versehenen Tank vorgelegt und hier mit dem Flockungshilfsmittel vermischt wurde. Um die geflockte Vorlage homogen zu halten, mußte diese über die gesamte Versuchszeit gerührt werden. Aus dem Vorlagetank wurde dann die Suspension über die Exzentrerschneckenpumpe in die Membrankammerfilterpresse gefördert, wo sie über 60 Minuten bei einem Druck von bis zu acht bar entwässert wurde. Nachfolgend wurde über die Membranen mit einem Druck von bis zu 15 bar für 10 Minuten nachentwässert.

Bei der beschriebenen Behandlung werden die gebildeten Flocken sehr großen mechanischen Belastungen ausgesetzt. Zum einen durch das ständige Durchmischen des Vorlagebehälters und zum anderen durch die Überführung der Suspension in die Presse mittels der Exzentrerschneckenpumpe.

An dieser Anlage wurden Monoflockungsuntersuchungen mit mehreren kationischen Stärken und synthetischen Polykationen durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde nicht

vorbehandelte Hafenschlick-Suspension eingesetzt. Diese wurde allerdings, im Unterschied zu den Laboruntersuchungen, mit einer per Sedimentation auf einen TS von ca. 10% aufkonzentrierten Suspension durchgeführt.

Die Durchführung von Monoflockungsuntersuchungen sollte einen Vergleich des Einflusses der einzelnen Polymere auf das Entwässerungsverhalten ermöglichen. In der Abbildung 6.4.1-2 sind exemplarisch die Ergebnisse der Messungen mit den zwei synthetischen Polymeren C2 und PTCA5 sowie der kationischen Stärke KSM36 dargestellt. Dieses Stärkederivat wurde extra für diese Versuchsreihen in größerem Maßstab synthetisiert. Dargestellt ist das nach der Gesamtpreßzeit erhaltene Filtratvolumen in Abhängigkeit der FHM-Zugabekonzentration. In Tabelle 6.4.1-A sind die einzelnen Meßwerte mit den entsprechenden Feststoffgehalten der jeweiligen Suspension dargestellt.

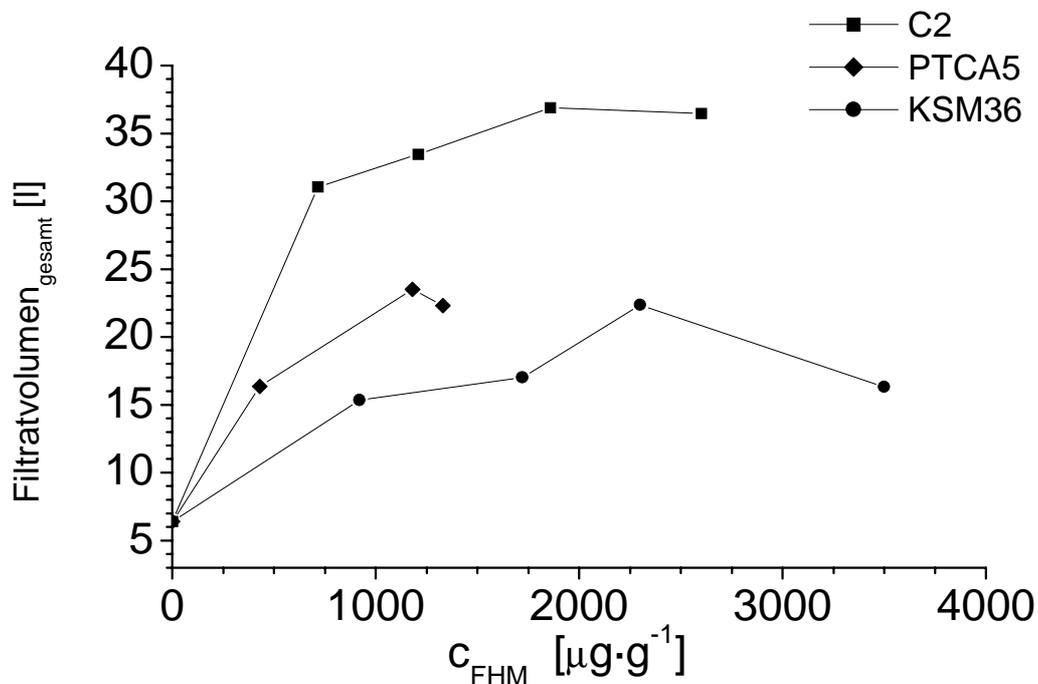


Abb. 6.4.1-2: Gesamtfiltratvolumen aus Filtrationsversuchen auf der Membranfilterpresse mit hoher mechanischer Belastung in Abhängigkeit der FHM-Einsatzkonzentration für die synthetischen Polymere C2 und PTCA5 sowie die kationische Stärke KSM36

Aus der Abbildung ist ein deutlicher Unterschied zu den Laboruntersuchungen zu erkennen. Für die beiden synthetischen Flockungshilfsmittel C2 und PTCA5 zeigt sich ein stark unterschiedlicher Einfluß auf das erhaltene Filtratvolumen. Während mit C2 das beste Entwässerungsergebnis erhalten wird, können mit der Probe PTCA5, die im Laborversuch zumeist bessere Ergebnisse zeigte, nur Filtratmengen in der Größenordnung erhalten werden, die auch mit der kationischen Stärke KSM36 erreicht werden können. Diese werden bei einer niedrigeren Zugabekonzentration erreicht.

Bei Betrachtung der einzelnen Meßergebnisse in Tabelle 6.4.1-A ist weiterhin zu erkennen, daß die Messungen mit der kationischen Stärke bei den höchsten Feststoffkonzentrationen der Suspension durchgeführt wurde. Dies bedeutet, daß das erhaltene Filtratvolumen eher zu niedrig ist, da mit dem gleichen Suspensionsvolumen ein größerer Feststoffeintrag in die Kammern erfolgt.

Tabelle 6.4.1-A : Einsatzkonzentrationen der Flockungshilfsmittel (FHM) und Feststoffgehalt der jeweiligen Hafenschlick-Suspension bei Filtrationsuntersuchungen auf der Membrankammerpresse mit hoher mechanischer Belastung

Versuchsnummer	FHM	c [$\mu\text{g/g}$]	TS [%]
V8	C2	1860	7,1
V9	C2	2600	8,1
V10	C2	1210	8,0
V11	C2	715	7,3
V13	PTCA5	430	9,8
V15	PTCA5	1330	9,3
V31	PTCA5	1180	13,5
V17	KSM36	920	11,9
V18	KSM36	1720	12,4
V30	KSM36	2300	13,7
V24	KSM36	3500	12,0
V25	-	0	10,7

Für die ebenfalls untersuchte kationische Stärke KSA3 wurden Filtratvolumen erhalten, die niedriger als die der Probe KSM36 liegen. Die entsprechenden Ergebnisse von Laborversuchen an einer ebenfalls per Sedimentation aufkonzentrierten Hafenschlick-Suspension sind in Abbildung 6.4.2-2 gezeigt.

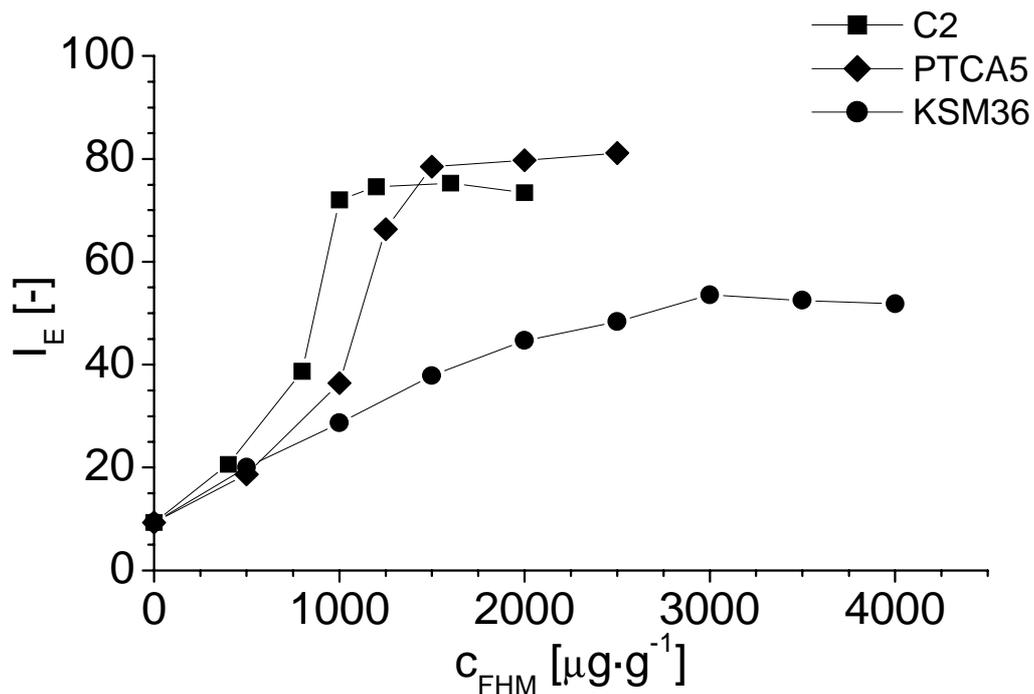


Abb. 6.4.2-2 : Labordruckfiltrationsuntersuchungen an per Sedimentation aufkonzentriertem Hafenschlick ($TS = 9,7\%$) für die synthetischen Polymere C2 und PTCA5 sowie die kationische Stärke KSM36

Aus der oberen Abbildung ist zu erkennen, daß der beste Entwässerungsindex mit dem Polymer PTCA5 erreicht wird, wobei die notwendige Einsatzkonzentration hier über der Optimalen des FHM C2 liegt. Die kationische Stärke KS36 führt in der Monoflockung wiederum bei erhöhter Einsatzkonzentration zu einem deutlich niedrigeren $I_{\text{E,max}}$ -Wert als die synthetischen Flockungshilfsmittel.

Es stellt sich somit die Frage, warum das Entwässerungsverhalten der Proben C2 und PTCA5 auf der Kammerfilterpresse so stark von dem im Laborversuch gezeigten abweicht. Zu vermuten ist, daß sich die Diskrepanz über den Einfluß der mechanischen Belastung erklären läßt, da die Laborversuche bei vergleichsweise geringen Belastungen durchgeführt wurden. Dagegen lagen bei der Membranfilterpresse relativ hohe Energieeinträge vor.

Im nachfolgenden Kapitel 6.4.2 werden deshalb Untersuchungen durchgeführt, bei denen die mechanische Belastung über die Konditionierungsdauer variiert wird.

6.4.2 Vergleich Labordruckfiltration und Membranfilterpresse

Wie vorhergehend erwähnt ergaben sich, zwischen den auf einer Membranfilterpresse mit hoher mechanischer Belastung und den bisher durchgeführten Laboruntersuchungen, Unterschiede in den Wirksamkeiten der einzelnen Polymere. Um einen aussagekräftigeren Vergleich zwischen beiden Untersuchungsmethoden zu ermöglichen, wird in den nachfolgenden Laboruntersuchungen die mechanische Belastung durch Erhöhung der Rührzeit im Drucktopf erhöht.

Um den Einfluß der mechanischen Belastung im Laborversuch einschätzen zu können, wurde in den nachfolgenden Meßreihen die Rührzeit über einen Bereich von ein bis dreißig Minuten variiert. Als Einsatzkonzentration wurden dabei die in etwa optimalen Einsatzkonzentrationen gewählt, wie sie für die Versuche bei der geringsten Belastung, d.h. einer Minute Rührzeit, bestimmt wurden.

In der Abbildung 6.4.2-1 sind die entsprechenden Ergebnisse für die Polymere C2, PTCA5 und KSM36 aufgeführt.

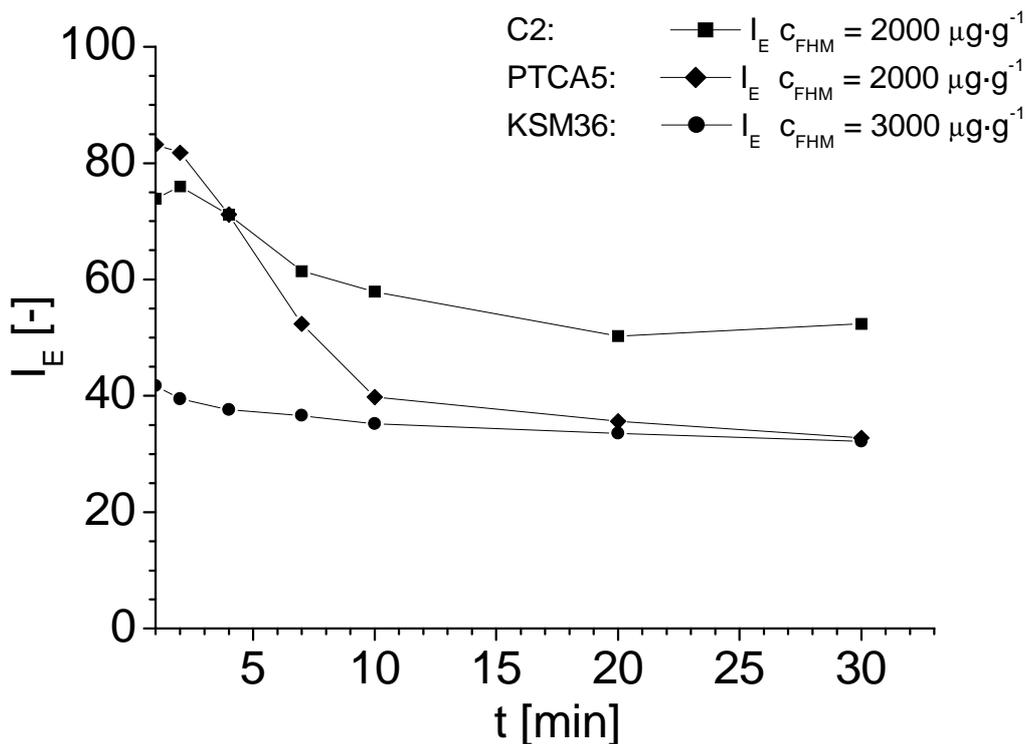


Abb. 6.4.2-1 : Druckfiltrationsuntersuchungen unter Variation der Konditionierungsdauer für die synthetischen Polymere C2 ($2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) und PTCA5 ($2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) sowie die kationische Stärke KSM36 ($3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) an HS0599 (TS = 5,3%)

Aus den hier erhaltenen Ergebnissen läßt sich das Entwässerungsverhalten, wie es auf der Membranfilterpresse erhalten wurde, sehr gut erklären. Das Polymer PTCA5 reagiert deutlich empfindlicher auf auftretende mechanische Belastungen als die beiden anderen Polymere. Bei kurzen Rührzeiten bis ca. fünf Minuten wird ein höherer I_E -Wert als für die Probe C2 erzielt. Eine weitere Erhöhung der Konditionierungsdauer führt dann zu einem dramatischen Abfall des I_E -Wertes von anfänglich über 80 auf einen Wert von ca. 35. Verglichen damit ist der Abfall des Entwässerungsindices für die Probe C2 von ursprünglich ca. 75 auf ca. 55 nach 20 Minuten relativ gering. Hier zeigt sich auch mit weiterer Erhöhung der Rührzeit keine negative Auswirkung mehr. Für die kationische Stärke ergibt sich ein noch geringerer Einfluß der mechanischen Belastung. Hier fällt der I_E -Wert von dem niedrigen Ausgangswert von ca. 40 auf Werte um 35, wobei sich für Konditionierungszeiten von über zehn Minuten fast kein Einfluß mehr zeigt.

Vergleicht man erhaltenen Entwässerungsindices der drei Polymere für Rührzeiten von zehn oder mehr Minuten miteinander, so findet sich die relative Reihenfolge der Wirksamkeiten, wie sie auch auf der Membranfilterpresse bestimmt wurde.

Zusammenfassend sprechen die Ergebnisse dafür, daß für eine Übertragung der Laborergebnisse der Einfluß der mechanischen Belastung berücksichtigt werden muß. Die Schwierigkeit besteht darin, daß eine Abschätzung dieser Belastung für die jeweilige Anlage erfolgen muß. Die Membrankammerfilterpresse dieser ersten Untersuchungen entsprach mit der vorgegebenen hohen mechanischen Belastung nur eingeschränkt einer technisch relevanten Anlage, da die Transport und Mischprozesse dort möglichst schonend gestaltet werden. Die Ergebnisse von Versuchen mit einer Versuchsmembrankammerfilterpresse, bei der dieses berücksichtigt wurde, sind in Kapitel 6.4.5 ausgeführt.

6.4.3 Sedimentationsuntersuchungen

In diesem Kapitel wird das Sedimentationsverhalten unterschiedlicher anionisch/kationischer Dualsysteme untersucht. Abbildung 6.4.3-1 zeigt die Systeme B4/PTCA5, B4/C2 und B4/KSM36. In der Abbildung 6.4.3-2 sind die entsprechenden Systeme mit dem Polyanion B5 aufgeführt, welches eine höhere Molmasse als B4 besitzt. Diese wurden jeweils für eine bzw. fünf Minuten im Becherglas gerührt und anschließend über einen Zeitraum von dreißig Minuten das Sedimentvolumen im Imhoff-Trichter bestimmt.

Sinn dieser Untersuchungen ist es, den Einfluß der mechanischen Belastung auf die erhaltenen Flockengrößen bei den entsprechenden Dualsystemen zu untersuchen. Da im Gegensatz zu Druckfiltrationsprozessen bei Sedimentationsprozessen nach den Misch- und Transportvorgängen keine zusätzliche mechanische Belastung mehr auf die Flocke ausgeübt wird, ist für die Sedimentationsgeschwindigkeit die Größe der Flocken von entscheidender Bedeutung.

Neben der Betrachtung der Sedimentationsgeschwindigkeit in den ersten Minuten der Messung ist das erreichte Sedimentvolumen nach 30 Minuten von Interesse. Dieses ermöglicht eine Aussage über Packbarkeit der Flocken und somit indirekt auch über deren Stabilität, da sich kleinere und weniger stabile Flocken leichter komprimieren lassen und somit ein geringeres Sedimentvolumen benötigen.

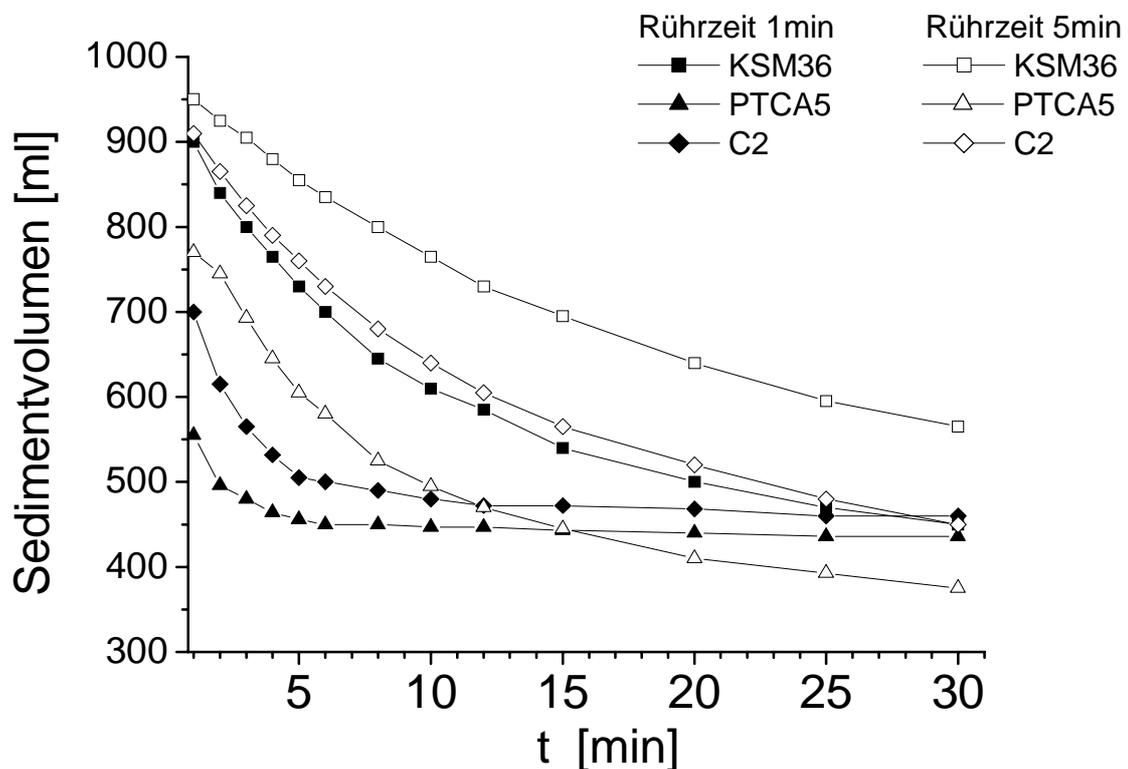


Abb. 6.4.3-1 : Sedimentationsverhalten verschiedener Dualsysteme mit dem Polyanion B4 ($c_{B4} = 500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) mit C2 ($c_{C2} = 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), PTCA5 ($c_{PTCA5} = 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) und KSM36 ($c_{KSM36} = 3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) an der HS-Suspension 0599 ($TS = 4,2\%$) bei 1 und 5 min Rührzeit

Für die in Abbildung 6.4.3-1 dargestellten Dualsysteme mit dem Polyanion B4 zeigt sich bei einer Rührzeit von einer Minute, daß sich die aus den Filtrationsexperimenten erwartete Reihenfolge der Sedimentationsgeschwindigkeiten $PTCA5 > C2 > KSM36$ ergibt. Das niedrig geladene FHM bildet danach die größten Flockenstrukturen aus. Betrachtet man jetzt die entsprechenden Daten bei einer Rührzeit von fünf Minuten, so ergibt sich, daß bei sinkenden Sedimentationsgeschwindigkeiten die Reihenfolge der Wirksamkeiten der Polymere unverändert geblieben ist. Durch die Rührzeiterhöhung kommt es demnach zu einer Zerstörung der Flockenstruktur, wobei die größten Flocken weiterhin bei Zugabe von PTCA5 erhalten werden, die Differenz der Sedimentationsgeschwindigkeiten im Vergleich zu C2 nimmt sogar weiter zu. Da die entsprechenden Dualsysteme mit C2 bei der Filtration bessere Entwässerungsergebnisse zeigen, spricht dieses dafür, daß die Entwässerungseigenschaften nicht allein von der Flockengröße bestimmt werden, sondern von der Widerstandsfähigkeit dieser Aggregate gegen auftretenden Belastungen während der Filtrationsprozesse.

Betrachtet man das erhaltene Sedimentvolumen nach 30 Minuten, so wurde für die Proben C2 und PTCA5 bei einer Rührzeit von einer Minute das minimale Volumen mit ca. 450 ml schon nach weniger als zehn Minuten erreicht. Bei Einsatz der kationischen Stärke KSM36 liegt dieses nach dreißig Minuten ebenfalls bei ca. 450 ml. Der Kurvenverlauf läßt aber darauf schließen, daß dieses noch weiter abnehmen könnte. Dieses bedeutet, dass die kleinsten, am langsamsten sedimentierenden Flocken, sich auch am dichtesten zusammenlagern können.

Bei einer Rührzeit von fünf Minuten ist für keines der drei FHM-Systeme der Sedimentationsprozess nach dreißig Minuten schon abgeschlossen. Für die Probe PTCA5 liegt das Volumen aber deutlich unter dem Wert, der bei einer Minute Rührzeit erhalten wird. Daraus läßt sich folgern, daß die Flockengröße mit steigender mechanischer Belastung abnimmt.

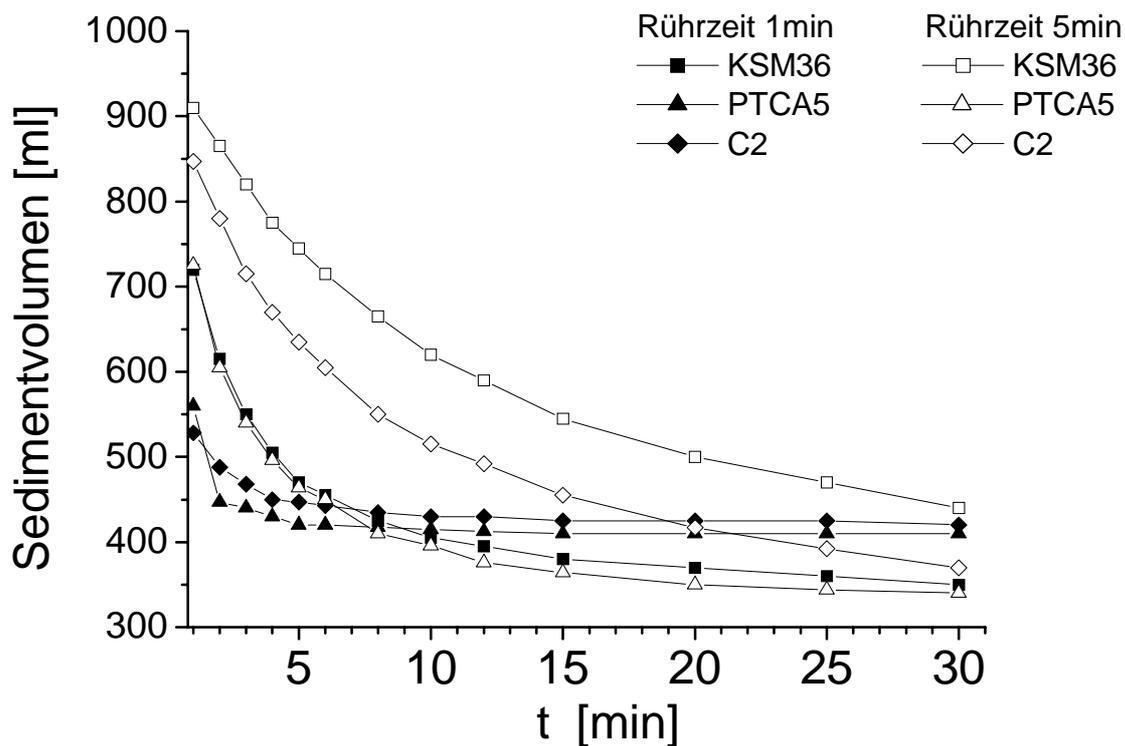


Abb. 6.4.3-2 : Sedimentationsverhalten verschiedener Dualsysteme mit dem Polyanion B5 ($c_{B4} = 500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) mit C2 ($c_{C2} = 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), PTCA5 ($c_{PTCA5} = 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) und KSM36 ($c_{KSM36} = 3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) an der HS-Suspension 0599 ($TS = 4,2\%$) bei 1 und 5 min Rührzeit

Betrachtet man nun die drei in Abbildung 6.4.3-2 dargestellten Dualsysteme mit dem Polyanion B5, so fällt als erstes auf, daß alle Systeme im Vergleich zu den entsprechenden Systemen mit B4 höhere Sedimentationsgeschwindigkeiten haben. Bei einer Minute Rührzeit ist das minimale Sedimentvolumen von ca. 425 ml für die Systeme mit C2 und PTCA5 schon nach weniger als fünf Minuten erreicht, wobei sich die Sedimentationsgeschwindigkeiten am Anfang der Messung kaum unterscheiden. Für das Dualsystem B5/KSM36, das wiederum eine deutlich geringere Sedimentationsrate besitzt, kann nach 30 Minuten ein minimales Sedimentvolumen von 350 ml bestimmt werden. Dies bedeutet, daß kleinere Flocken gebildet wurden, die sich enger zusammenlagern.

Für eine Rührzeit von fünf Minuten zeigt sich eine deutliche Abnahme der Sedimentationsgeschwindigkeit. Gleichzeitig tritt eine Verringerung des minimalen Sedimentvolumens auf, sofern der Sedimentationsprozess abgeschlossen ist. Auffällig ist auch hier, daß die Sedimentationsgeschwindigkeiten im Vergleich zu den Messungen bei einer Minute Rührzeit

deutlich stärker variieren. Die vom System B5/C2 gebildeten Flocken sedimentieren deutlich langsamer als die des entsprechenden Systems mit PTCA5. Dieses Verhalten wurde auch für die entsprechenden Systeme mit dem Polyanion B4 gefunden.

Insgesamt ergibt sich aus den hier dargestellten Untersuchungen, daß das Sedimentationsverhalten sehr stark von dem eingesetzten Polyanion beeinflusst wird, wobei dieser Effekt für die Systeme mit allen drei eingesetzten Polykationen nachgewiesen werden konnte. Es zeigt sich auch, daß aus der Sedimentationsgeschwindigkeit nicht einfach auf das Filtrationsverhalten geschlossen werden kann, da für die Polykationen bei Filtrationsprozessen unter Berücksichtigung der mechanischen Belastung ein anderes Verhalten vorliegt (siehe Abschnitt 6.4.4). Des weiteren konnte bei Filtrationsuntersuchungen von Dualsystemen mit verschiedenen Polyanionen und mehreren kationischen Stärken (6.2.2.2) dargestellt werden, daß die Systeme mit dem Polyanion B4 bessere Entwässerungseffektivitäten in der Druckfiltration erzielen, als die entsprechenden Systeme mit dem Polyanion B5, obwohl diese deutlich schneller sedimentieren.

Für Filtrationsprozesse müssen Faktoren von entscheidender Bedeutung sein, die in Sedimentationsprozessen keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen.

6.4.4 Laborfiltrationsuntersuchungen unter Berücksichtigung der mechanischen Belastung

In den folgenden Abschnitten werden Druckfiltrationsuntersuchungen vorgestellt, die im Labormaßstab an der FEA durchgeführt wurden. Hierbei wurde im Gegensatz zu den Messungen aus Kapitel 6.2 die mechanische Belastung über die Rührzeit nach der FHM-Konditionierung variiert. Die Meßreihen wurden dabei in zwei unterschiedlichen Arten ausgeführt. Zum einen (Abschnitt 6.4.4.1 für synthetische FHM und 6.4.4.2 für die kationischen Stärke) wurden alle bei einem Dualsystem aufgenommenen Messungen bei einer Konditionierungsdauer von einer und fünf Minuten durchgeführt. Dieses erlaubt es, den Einfluß der mechanischen Belastung für alle FHM-Verhältnisse zu bestimmen. Aufgrund der dabei untersuchten Anzahl von Polymerverhältnissen, wurde dabei auf eine umfassendere Variation der Rührzeit verzichtet. Im Gegensatz dazu wurde bei den Messungen in Kapitel 6.4.4.3 für jedes FHM-Dualsystem alle Polymerkombinationen nur bei einer Minute gemessen. Für die Meßreihen wurde bei jeder Polyanionenkonzentration die optimale Polykationenkonzentration bestimmt. Nur für diese ausgewählten Dualsysteme wurde nachfolgend die Abhängigkeit von der mechanischen Belastung bei Rührzeiten bis zu dreißig Minuten festgestellt.

6.4.4.1 Synthetische Polyelektrolyte

In diesem Abschnitt werden Druckfiltrationsmessungen an Dualsystemen mit den beiden Polyanionen B4 und B5 sowie den Polykationen C2 und PTCA5 in Abhängigkeit der mechanischen Belastung dargestellt. In vorhergegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, daß bei einem geringen Energieeintrag für kationische Stärken die Dualsysteme mit dem Polyanion B4 ein besseres Entwässerungsverhalten erzielen als die Systeme mit dem höhermolekularen Polyanion B5. Hinsichtlich der Polykationen konnte bei Monoflockungsuntersuchungen festgestellt werden, daß mit dem hochgeladenen FHM C2 bei längerer Belastung bessere Entwässerungseffektivitäten erzielt wurden als mit dem niedrig geladenen Polymer PTCA5.

Abbildung 6.4.4.1-1 stellt die entsprechenden Ergebnisse für das Dualsystem B4/PTCA5 und Abbildung 6.4.4.1-2 für B4/C2 dar. Für die Interpretation der Ergebnisse soll hier daran erinnert werden, daß bei einer Rührzeit von fünf Minuten sicherlich noch keine maximale

Zerstörung der Flockenstruktur eingetreten ist. Dieses Zeitintervall wurde gewählt, um den Zeitbedarf für die Meßreihen in einem vertretbaren Rahmen zu halten.

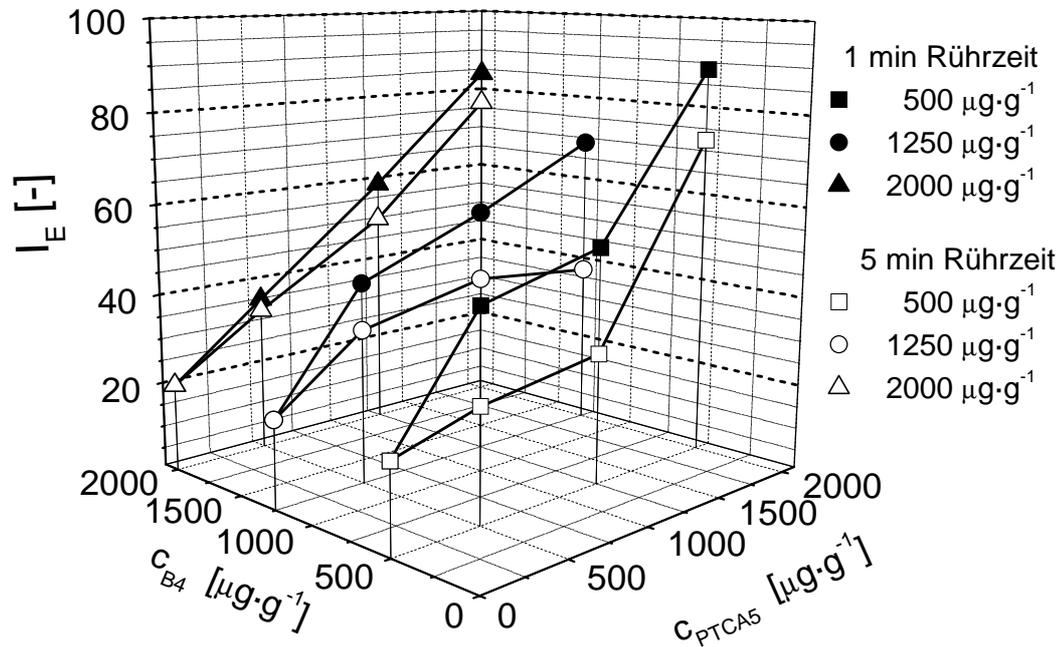


Abb. 6.4.4.1-1 : FEA-Messungen unter Berücksichtigung der mechanischen Belastung am Dualsystem B4/PTCA5 an der Hafenschlick-Suspension HS1099 ($TS = 5,0\%$) für Rührzeiten von einer und fünf Minuten

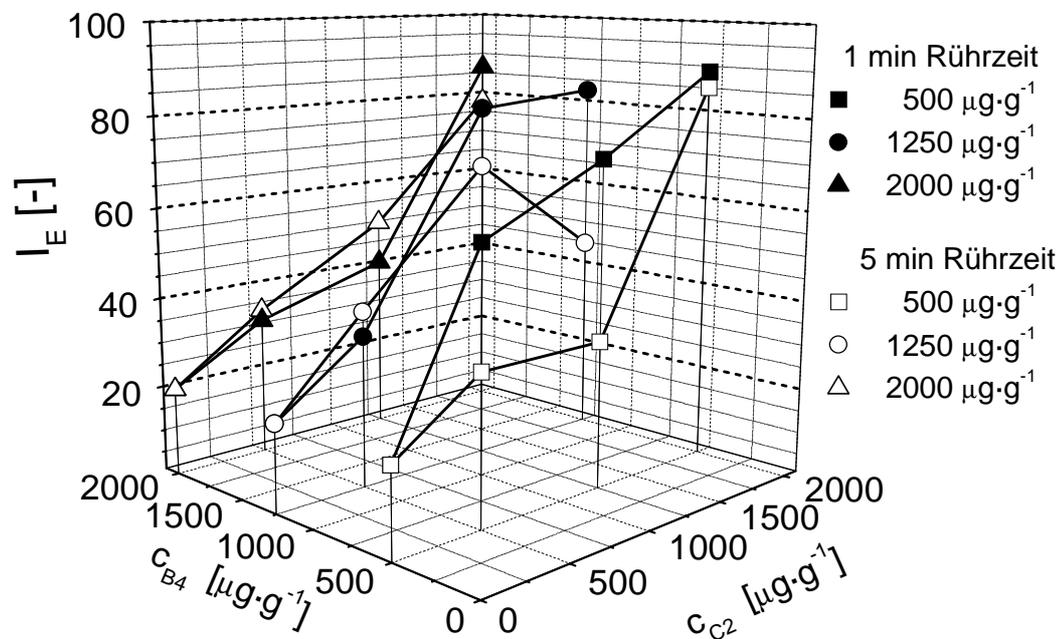


Abb. 6.4.4.1-2 : FEA-Messungen unter Berücksichtigung der mechanischen Belastung am Dualsystem B4/C2 an der Hafenschlick-Suspension HS1099 ($TS = 5,0\%$) für Rührzeiten von einer und fünf Minuten

Wie aus den beiden oberen Abbildungen zu erkennen ist, ergibt sich für beide Polykationen hinsichtlich des Einflusses der Polyanionenkonzentration ein stark unterschiedliches Verhalten. Bei einer Polyanionenkonzentration von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ zeigt sich bei Erhöhung der Konditionierungsdauer eine deutliche Abnahme der Entwässerungseffektivität, die zur höchsten Polykationenkonzentration zurückgeht. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei einer $c_{B4} = 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, daß der Abstand zwischen den I_E -Werten bei einer und fünf Minuten Rührzeit mit steigender Polykationenkonzentration immer größer wird. Bei einer Zugabekonzentration für B4 von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ unterscheiden sich die Messungen nach einer und fünf Minuten Beanspruchung beinahe nicht.

Vergleicht man Messungen mit gleichen Konzentrationen, bei Variation des Polykations untereinander, so zeigt sich, daß für die hier vermessenen Dualsysteme sowohl bei einer als auch bei fünf Minuten Rührzeit (bei einer Polyanionenkonzentration von 500 bzw. $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) mit C2 die höheren Entwässerungsindices erhalten werden. Nur bei einer Polyanionenkonzentration von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ergeben sich für beide Polykation ähnliche I_E -Werte.

Betrachtet man im Vergleich die entsprechenden Messungen der Dualsysteme mit dem höhermolekularen Polyanion B5 (Abbildung 6.4.4.1-3 für PTCA5 und 6.4.4.1-4 für C2), so erhält man stark unterschiedliche Entwässerungsindices.

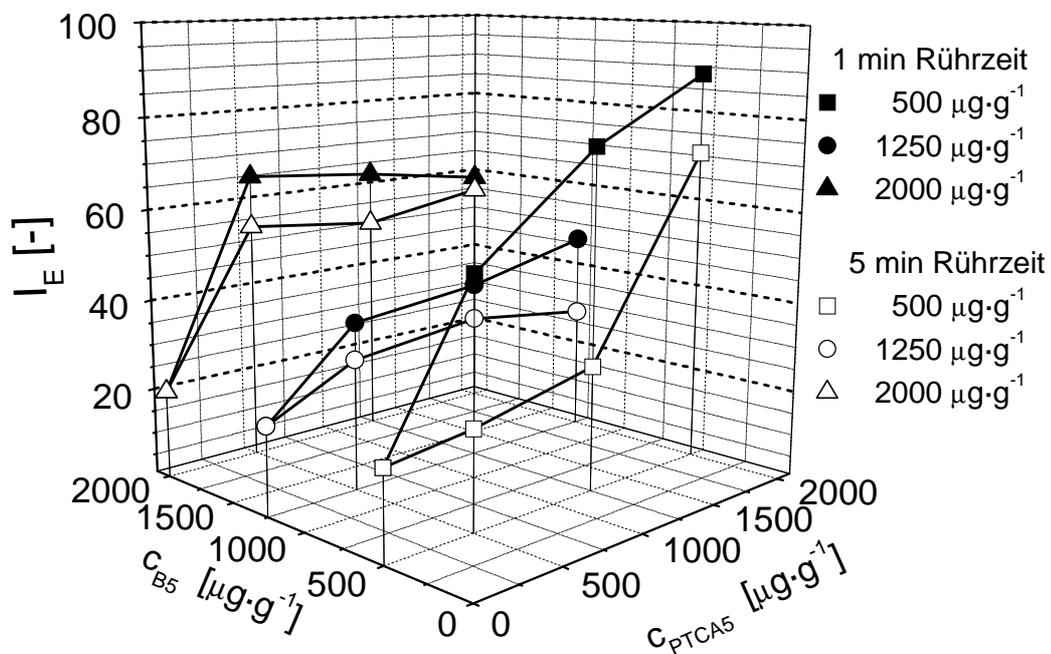


Abb. 6.4.4.1-3 : FEA-Messungen unter Berücksichtigung der mechanischen Belastung am Dualsystem B5/PTCA5 an der Hafenschlick-Suspension HS1099 ($TS = 5,0\%$) für Rührzeiten von einer und fünf Minuten

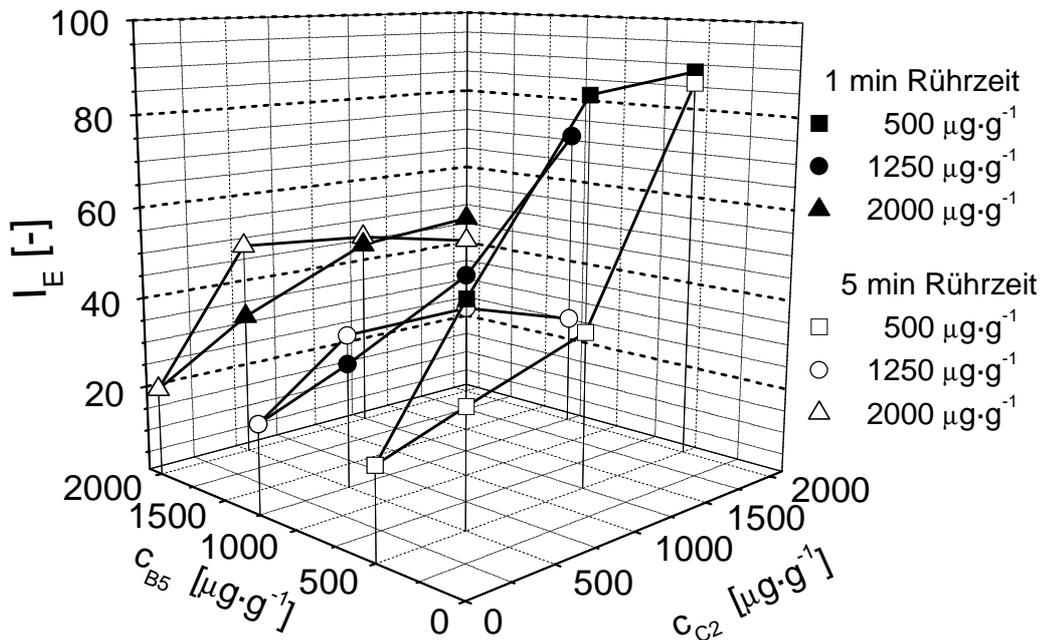


Abb. 6.4.4.1-4 : FEA-Messungen unter Berücksichtigung der mechanischen Belastung am Dualsystem B5/C2 an der Hafenschlick-Suspension HS1099 ($TS = 5,0\%$) für Rührzeiten von einer und fünf Minuten

Aus den beiden letzten Abbildungen 6.4.4.1-3 und 6.4.4.1-4 ist deutlich zu erkennen, daß bei den beiden höheren Polyanionenkonzentrationen (1000 und $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) mit B5 sehr schlechte Entwässerungseffektivitäten zu verzeichnen sind. So werden hier maximal I_E -Werte von ca. 65 (PTCA5) bzw. ca. 50 (C2) gemessen, während die Werte bei den Dualsystemen mit B4 bei hohen Polykationenkonzentrationen über 80 lagen. Dieses Verhalten ist sowohl bei einer als auch bei fünf Minuten Rührzeit zu beobachten. Nur bei der Polyanionenkonzentration von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ entsprechen die erhaltenen Entwässerungsindices in etwa den Werten, wie sie auch bei Verwendung von B4 erhalten wurden.

Bei Betrachtung des Einflusses des Polykations erhält man hingegen wieder die entsprechenden Zusammenhänge. Für Polyanionenkonzentrationen von 500 bzw. $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ zeigen die Systeme mit C2 das bessere Entwässerungsverhalten, während bei $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ die Systeme mit PTCA5 höhere Entwässerungsindices erzielen. Die Unterschiede bei den Messungen von einer bzw. fünf Minuten Rührzeit sind besonders bei den Systemen mit niedriger Polyanionenkonzentration interessant, da hier mit erhöhter Belastung ein deutlicher Abfall der I_E -Werte zu erkennen ist. Bei höherer Einsatzkonzentration an B4 ist dieser Abfall

vergleichsweise gering, wobei auch die entsprechenden I_E -Werte für die Messungen nach einer Minute deutlich niedriger liegen.

Zusammenfassend zeigen die dargestellten Messungen, daß auch für synthetische Polykationen mit dem Polyanion der niedrigeren Molmasse, unabhängig von der mechanischen Belastung, die effektiveren Dualsysteme gebildet werden. Hinsichtlich der Wahl der Polyanionenkonzentration ist bei geringer mechanischer Belastung eine niedrige Polyanionenkonzentration vollkommen ausreichend, deren weitere Erhöhung führt teilweise zu einem dramatischen Absinken der erhaltenen Entwässerungsindices. Etwas anders sieht dieses aus, wenn die nach einer Rührzeit von fünf Minuten erhaltenen Werte betrachtet werden. In diesem Falle werden für eine Polyanionenkonzentration von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erst bei einer Polykationenkonzentration von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ die entsprechend guten Entwässerungsindices erhalten, während für niedrigere Einsatzmengen an Polykation sehr niedrige I_E -Werte erhalten werden. Bei den hohen Energieeinträgen werden die besten Entwässerungsindices für die Systeme mit der höchsten Polyanionenkonzentration von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erhalten, bei denen der geringste Einfluß der mechanischen Belastung auf die Wirksamkeit ermittelt wird. Allerdings liegt die Gesamtpolymerkonzentration bei diesen Systemen zumindest für das Polyanion B4 am höchsten.

6.4.4.2 Kationische Stärken

Diese Unterkapitel behandelt entsprechend dem vorhergegangenen Abschnitt den Einfluß der mechanischen Belastung auf Dualsysteme unter Verwendung kationischer Stärke. Hierbei wird nur die Untersuchung an einer kationische Stärke exemplarisch dargestellt, wobei erneut auch der Einfluß des eingesetzten Polyanions untersucht wird.

Zu Beginn wurde, wie in Tabelle 6.4.4.2-A zusammengefaßt, nochmals für ein ausgesuchtes Konzentrationsverhältnis der Einfluß der Zugabereihenfolge betrachtet.

Tab. 6.4.4.2-A : FEA-Messungen an an/kat und kat/an Dualsystemen mit den Polyanionen B4 und B5 sowie der kationischen Stärke KSM36 mit c_{B4} und $c_{B5} = 500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ sowie $c_{KSM36} = 3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ HS1099 (TS = 5,0%)

Polymer 1	Polymer 2	t [min]	I _E
-	KSM36	1	47,4
-	KSM36	5	44,7
B4	KSM36	1	73,9
B4	KSM36	5	39,9
B5	KSM36	1	79,6
B5	KSM36	5	40,4
KSM36	B4	1	41,7
KSM36	B4	5	41,4
KSM36	B5	1	43,1
KSM36	B5	5	34,3

Hinsichtlich der Zugabereihenfolge zeigt sich wieder, daß die kationisch/anionische Reihenfolge zu keiner Verbesserung der Entwässerungseffektivität führt, es zeigt sich gegenüber der Monoflockung sogar ein deutlich schlechteres Entwässerungsverhalten. In der Monoflockung und der kat/an Dualflockung zeigt sich hinsichtlich der mechanischen Belastbarkeit, daß zwischen dem I_E-Wert nach einer und fünf Minuten nur eine kleine Differenz auftritt, wobei die Ausgangswerte relativ niedrig liegen.

Ein gänzlich anderes Verhalten ergibt sich für die beiden anionisch/kationischen Dualsysteme. Die Entwässerungsindices, die bei einer Rührzeit von einer Minute vergleichsweise hoch liegen, zeigen nach fünfminütiger Beanspruchung eine drastische Abnahme der resultierenden Effektivität. Die I_E-Werte liegen unabhängig vom eingesetzten Polyanion unter den entsprechenden Werten der Monoflockung.

Nachfolgend werden diese Phänomene für die anionisch/kationische Dualflockung in den Abbildungen 6.4.4.2-1 (Polyanion B4) und 6.4.4.2-2 (Polyanion B5) ausführlicher betrachtet.

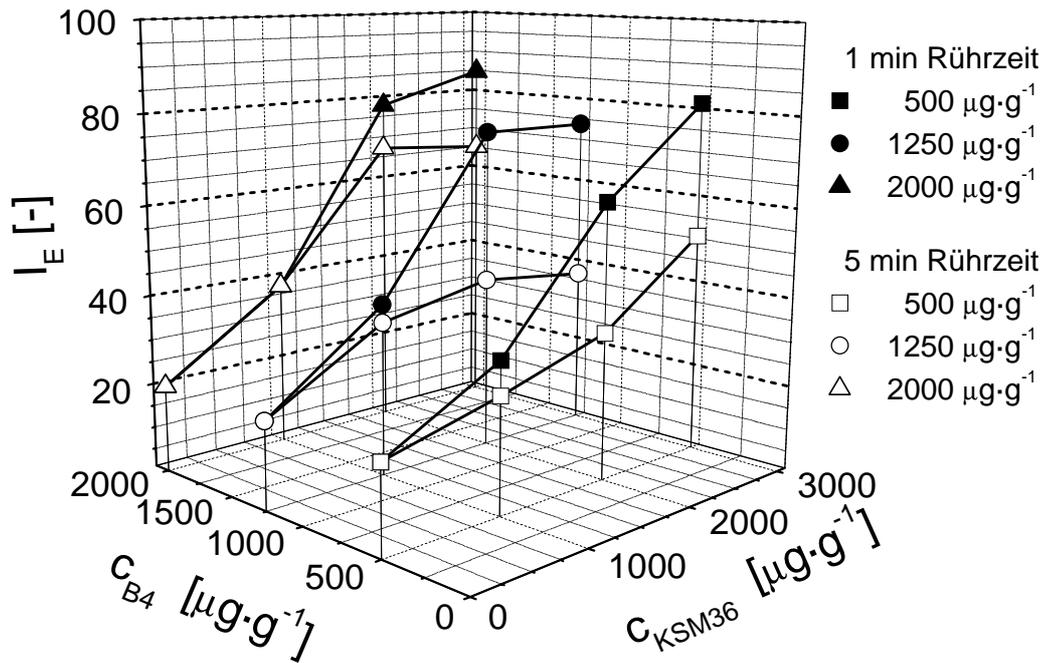


Abb. 6.4.4.2-1 : FEA-Messungen unter Berücksichtigung der mechanischen Belastung am Dualsystem B4/KSM36 an der Hafenschlick-Suspension HS1099 ($TS = 5,0\%$) für Rührzeiten von einer und fünf Minuten

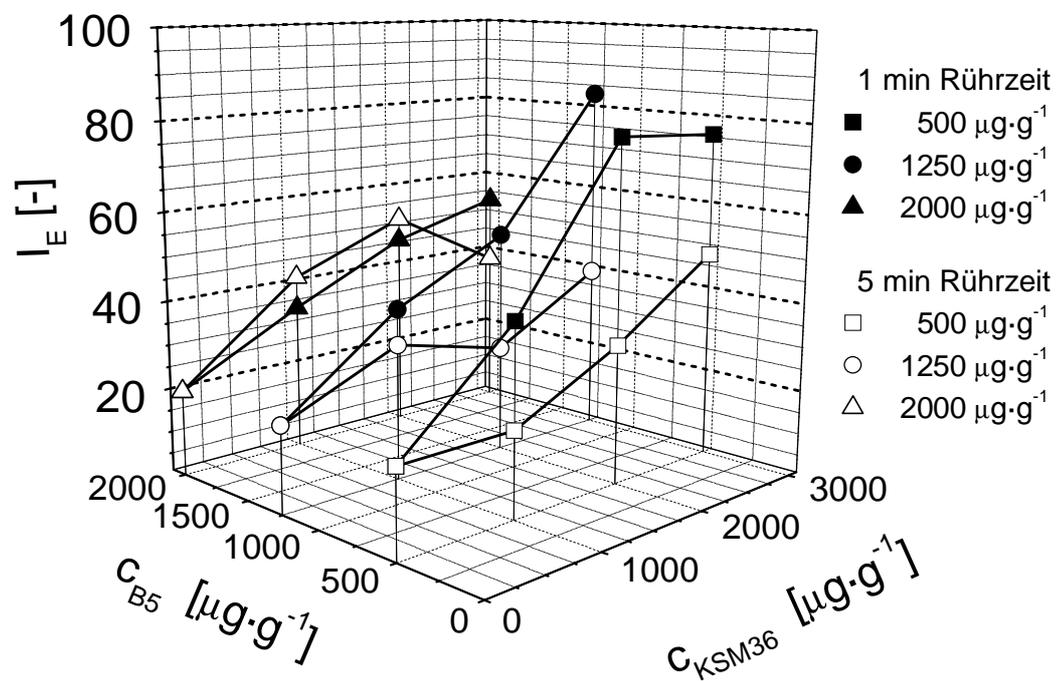


Abb. 6.4.4.2-2 : FEA-Messungen unter Berücksichtigung der mechanischen Belastung am Dualsystem B5/KSM36 an der Hafenschlick-Suspension HS1099 ($TS = 5,0\%$) für Rührzeiten von einer und fünf Minuten

Aus den beiden Abbildungen ist ersichtlich, daß die hier untersuchten Dualsysteme für fast alle Kombinationen, für die bei einer Konditionierungsdauer von einer Minute gute Entwässerungseffektivitäten erzielt werden, eine sehr starke Empfindlichkeit gegenüber mechanischer Belastung zeigen. So kann für die Dualsysteme mit $c_{PA} = 500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und $c_{KSM36} = 3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ein Rückgang der Entwässerungseffektivität von Werten um ca. 80 auf Werte im Bereich von 50 beobachtet werden. Insgesamt zeigt sich, daß die Differenz zwischen den I_E -Werten nach einer und fünf Minuten Rührzeit bei gleichbleibender Polyanionenkonzentration mit steigender Einsatzkonzentration der kationischen Stärke zunimmt.

Von dem oben beschriebenen Verhalten weichen die Systeme erst bei hohen Polyanionenkonzentrationen ab. Hier zeigt sich eine deutlich geringere Abhängigkeit von der Rührzeit, wobei nur für Dualsysteme mit dem Polyanion B4, welches eine deutlich niedrigere Molmasse als das entsprechende Polyanion B5 besitzt, gute Entwässerungseffektivitäten erzielt werden. Für die Systeme mit dem Polyanion B5 werden bei einer Konzentration von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ insgesamt die schlechtesten Effektivitäten erhalten, während bei den vergleichbaren Konzentrationen mit B4 bei beiden Konditionierungsdauern die besten Ergebnisse erhalten werden, dies entspricht den Ergebnissen mit den synthetischen Polykationen.

Ausgehend von diesen Ergebnissen ist in Abbildung 6.4.4.3-3 eine Untersuchung an dem gleichen Dualsystem B4/KSM36 dargestellt, bei der hinsichtlich der Polyanionenkonzentration ein größerer Konzentrationsbereich einschließlich der Monoflockung abgedeckt wird.

Die hierbei erhaltenen Ergebnisse decken sich mit den bisher erzielten Erkenntnissen. Für die Monoflockung kann nur ein geringer Einfluß der mechanischen Belastung auf die Entwässerungseffektivität bestimmt werden. Für eine Polyanionenkonzentration von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erhält man für eine Rührzeit von einer Minute die ökonomisch sinnvollsten Ergebnisse (hohe I_E -Werte bei möglichst niedrigen Einsatzkonzentrationen), allerdings zeigen diese auch die höchste Empfindlichkeit gegenüber der mechanischen Belastung. Eine weitere Erhöhung der Polyanionenkonzentration führt auch bei einer Minute Rührzeit zu keiner bzw. nur einer geringen Steigerung der Entwässerungseffektivität, während für die Werte bei fünfminütiger Belastung ein deutlich geringerer Abfall der I_E -Werte bestimmt werden kann.

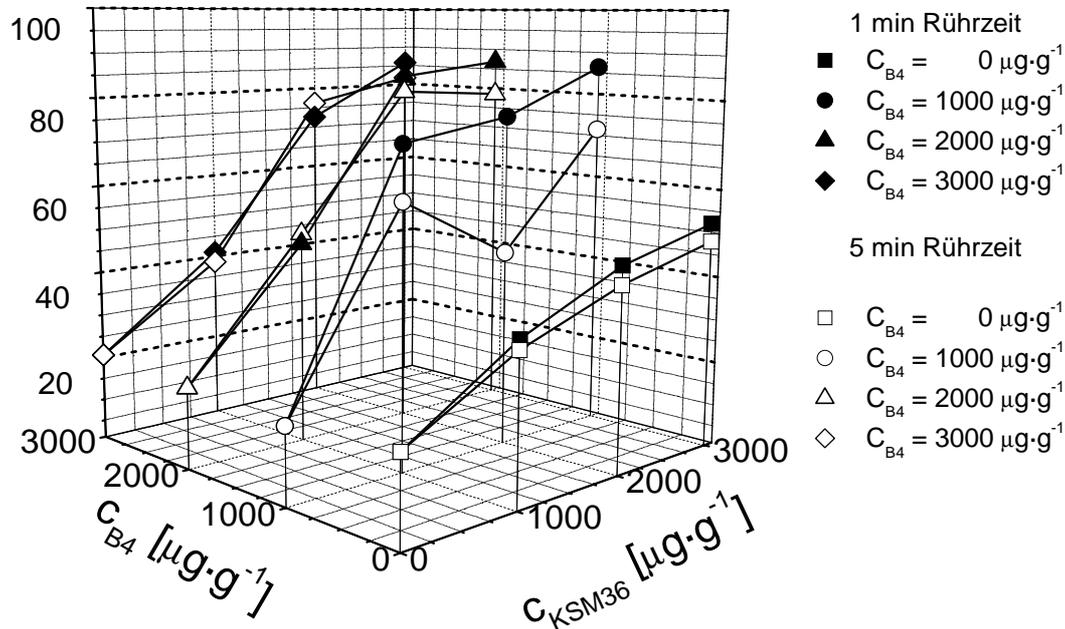


Abb. 6.4.4.2-3 : FEA-Messungen unter Berücksichtigung der mechanischen Belastung am Dualsystem B4/KSM36 an der Hafenschlick-Suspension HS1099 ($TS = 5,0\%$) für Rührzeiten von einer und fünf Minuten

Abbildung 6.4.4.2-4 zeigt die gleichen Ergebnisse in einer anderen Darstellung. Hier wird über die Schraffierung der einzelnen Zonen dargestellt, um welchen Faktor sich der Entwässerungsindex I_E bei gleichen Zugabekonzentrationen und bei Erhöhung der Rührzeit von einer auf fünf Minuten verändert. Je höher der Wert, desto geringer die Abnahme der Entwässerungseffektivität bei erhöhter Belastung. Diese Art der Abbildung verdeutlicht noch einmal die vorhergehend beschriebenen Erkenntnisse. Während für hohe Polyanionenkonzentration sowie bei niedrigen Polykationenkonzentrationen aus der Verlängerung der Rührzeit nur eine geringe Abnahme der Entwässerungseffektivität resultiert, ergibt sich für die Dualsysteme, bei denen mit einer relativ niedrigen Gesamtpolymerkonzentration mit die höchsten I_E -Werte erreicht werden, ein Abfall der Entwässerungsindices um ca. 30-45% des ursprünglichen Wertes bei einer Minute.

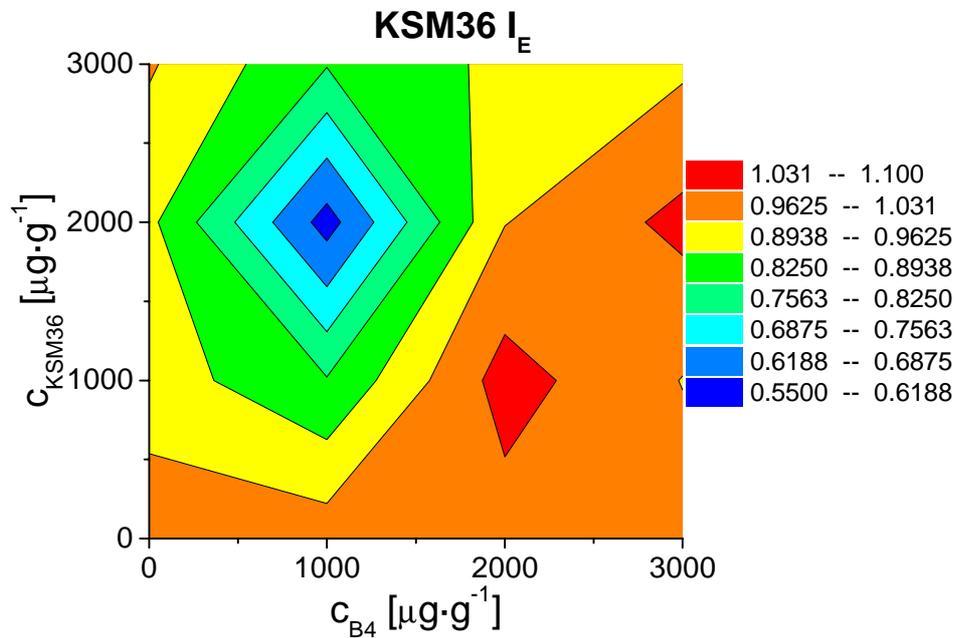


Abb. 6.4.4.2-4 : Konturplot zur Darstellung der relativen Abnahme der Entwässerungseffektivität bei Zunahme der Konditionierungszeit von einer auf fünf Minuten

Die beiden letzten Kapitel konnten zeigen wie sich Dualsysteme, die aus hochmolekularen synthetischen Polyanionen und synthetischen Polykationen bzw. kationischen Stärken zusammensetzt sind, bei Änderung der mechanischen Belastung durch Variation der Rührzeit bei der Konditionierung verhalten. Dabei konnte wiederum neben der Bedeutung der Wahl des Polykations auch ein großer Einfluß des eingesetzten Polyanions festgestellt werden.

Da die einzelnen Meßreihen jeweils an unterschiedlichen Hafenschlick-Suspensionen durchgeführt wurden, ist im nachfolgenden Kapitel eine Meßreihe von drei kationischen Stärken und zwei synthetischen Flockungshilfsmitteln zusammengefaßt, die in Kombination mit einem hochmolekularen Polyanion an der gleichen Hafenschlick-Suspension im gleichen Zeitraum gemessen wurde.

6.4.4.3 Vergleichsuntersuchungen

Im folgenden Abschnitt werden nochmals Dualsysteme, sowohl mit kationischen Stärken als auch mit synthetischen Polyacrylamidderivaten, hinsichtlich der Flockenstabilität gegenüber mechanischen Belastungen untersucht. Wie zu Beginn von Kapitel 6.4.4 beschrieben, wird dieser Einfluß nun an dem jeweils besten Dualsystem einer Polyanionenkonzentration für eine für Rührzeiten von einer bis dreißig Minuten gemessen.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden wiederum die beiden synthetischen FHM C2 und PTCA5 sowie die kationischen Stärken KSA3, KSM18 und KSM36, sowie das synthetische Polyanion B6, welches auf der METHA verwendet wird, eingesetzt.

Die Ergebnisse der Messungen bei einer Rührzeit von einer Minute sind in den Abbildungen 6.4.4.3-1 für die synthetischen FHM und in 6.4.4.3-2 für die kationischen Stärken dargestellt.

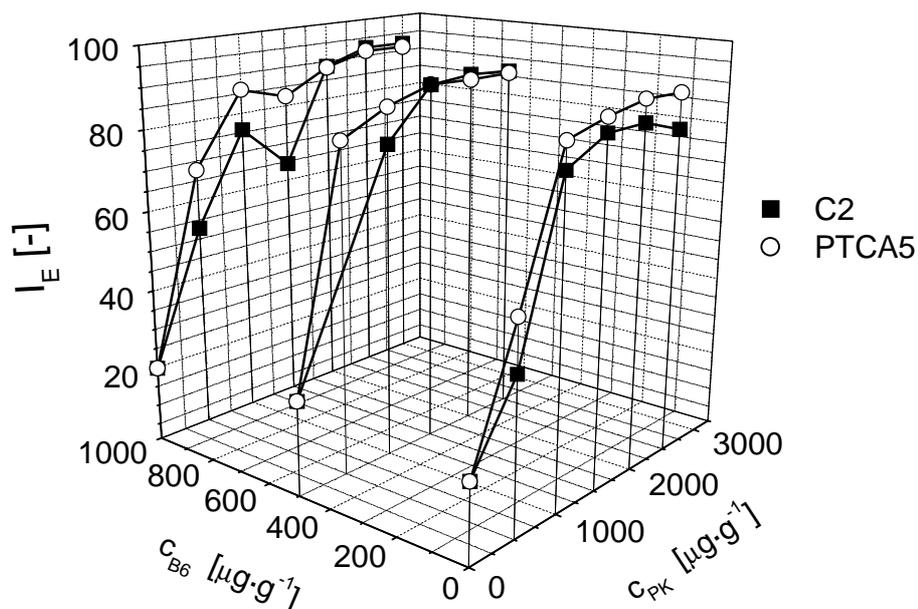


Abb. 6.4.4.3-1: FEA-Messungen an an/kat Dualsystemen mit B6 und synthetischen Polykationen PTCA5 und C2 an HS0200 ($TS = 5,0\%$)

Die Abbildung 6.4.4.3-1 zeigt das schon bekannte Verhalten für die beiden synthetischen Polykationen. Beim Übergang von der Mono- zur Dualflockung ist eine leichte Steigerung der maximalen I_E -Werte zu beobachten und diese werden schon (zumindest für $c_{B6} = 500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) bei niedrigeren Einsatzkonzentrationen erreicht. Die maximalen Entwässerungsindices der beiden Polymere mit Werten um 90 gleichen sich in der Dualflockung an. In der

Monoflockung konnte mit ca. 85 (PTCA5) und ca. 80 (C2) noch eine deutliche Differenz festgestellt werden. Bei der Polyanionenkonzentration von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ist wieder das Absinken der I_E -Werte bei Polykationenkonzentrationen um $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ zu beobachten.

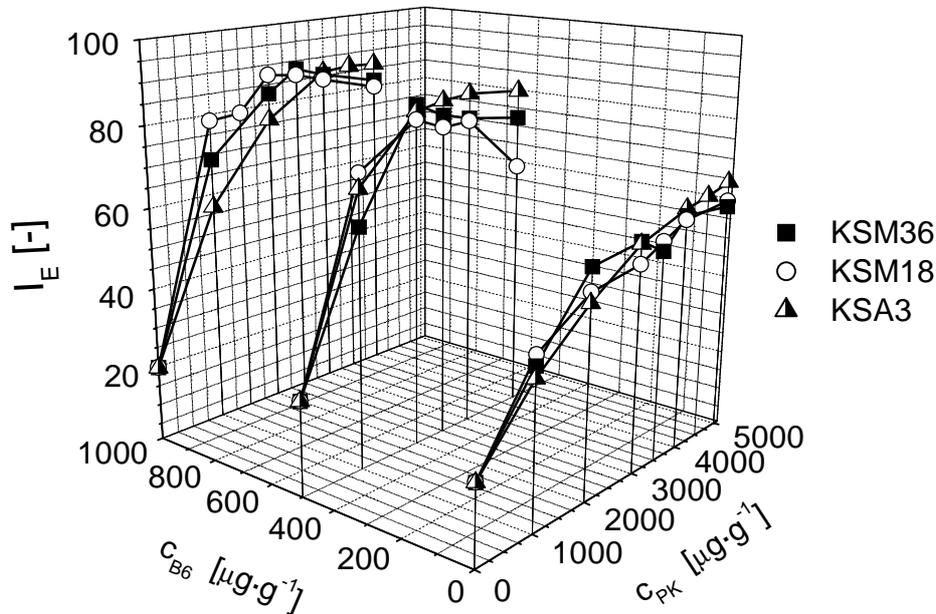


Abb. 6.4.4.3-2: FEA-Messungen an an/kat Dualsystemen mit B6 und den kationischen Stärken KSA3, KSM18 und KSM36 an HS0200 (TS = 5,0%)

Auch bei Einsatz der kationischen Stärken zeigt sich, daß die vergleichsweise schlechten maximalen Entwässerungsindices der Monoflockung ($I_{E,\text{max}} \sim 60$ bei $c_{\text{kat.St.}} \sim 4000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) durch Kombination mit den synthetischen Polyanionen deutlich gesteigert werden können. So werden bei einer Polyanionenkonzentration von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ maximale I_E -Werte von knapp unter 90 erreicht, was in etwa den Werten aus der Dualflockung mit synthetischen Polyanionen und -kationen entspricht. Die benötigten optimalen Einsatzkonzentrationen liegen mit Werten im Bereich von $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dabei deutlich höher als die entsprechenden Werte von ca. $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ für C2 bzw. PTCA5.

Die Unterschiede in der Wirksamkeit der drei kationischen Stärken sind vergleichsweise gering, deutliche Differenzen ergeben sich besonders im Bereich hoher Konzentrationen bei $c_{B6} = 500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und niedriger Einsatzkonzentrationen bei $c_{B6} = 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Die optimalen Entwässerungsergebnisse werden für alle drei Proben bei ähnlichen Einsatzkonzentrationen erreicht. Dies ist nicht überraschend, da alle drei Proben sehr ähnliche DS-Werte besitzen

(KSA3: DS = 0,53, KSM18: DS = 0,45, KSM36: DS = 0,51) und ihre Staudinger-Indices nicht stark variieren (Bereich von 85 bis 100 cm³·g⁻¹).

In der Tabelle 6.4.4.3-A sind nun die ausgewählten Einsatzkonzentrationen der Polykationen für die Dualsysteme mit den einzelnen Polyanionenkonzentrationen angegeben, wie sie für die Untersuchung der mechanischen Belastbarkeit verwendet wurden.

Tabelle 6.4.4.3-A: Einsatzkonzentration der kationischen FHM für die Untersuchungen der mechanischen Belastbarkeit in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

c_{B6} [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$] \Rightarrow	0	500	1000
Polykation \Downarrow			
PTCA5	2000	1500	2500
C2	1500	1500	2500
KSA3	4000	2000	3000
KSM18	4000	2000	2000
KSM36	3000	2000	2500

Ersichtlich wird, daß die gewählten Einsatzkonzentrationen der synthetischen Polymere zumeist unter denen der kationischen Stärken liegen. Bei einer Polyanionenkonzentration von 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ist dies nicht der Fall. Solch hohe Polyanionenkonzentrationen sind beim Einsatz der synthetischen FHM nur bedingt sinnvoll.

Die Ergebnisse der Meßreihen, unter Berücksichtigung der mechanischen Belastung, sind in Abbildung 6.4.4.3-3 für die synthetischen FHM und in Abbildung 6.4.4.3-4 für die kationischen Stärken dargestellt.

Aus den beiden Abbildungen wird ersichtlich, daß in der Monoflockung mit den kationischen Stärken nur ein geringer Abfall der Entwässerungseffektivität beobachtet wird, der bei den entsprechenden Messungen mit den beiden synthetischen FHM schon deutlicher ausfällt, wobei die Ausgangsentwässerungsindices höher liegen.

In der Dualflockung zeigt sich sowohl für die kationischen Stärken als auch für die synthetischen Produkte ein stärkerer Abfall der I_E -Werte, der auch schon bei geringeren Rührzeiten als in der Monoflockung einsetzt. Insgesamt fällt der Rückgang der Entwässerungseffektivitäten bei Einsatz kationischer Stärken deutlich stärker aus.

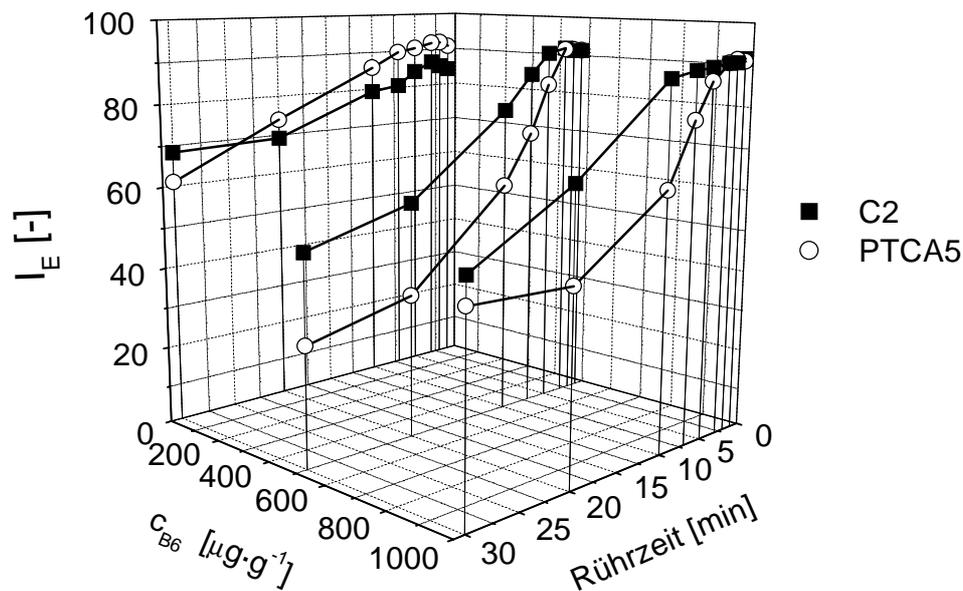


Abb. 6.4.4.3-3 : Abhängigkeit des Entwässerungsindices I_E aus FEA-Messungen für an/kat Dualsysteme mit synthetischen Polykationen unter Variation der Rührzeit an HS0200 ($TS = 5,0\%$)

Beim Vergleich der synthetischen Polymere C2 und PTCA5 läßt sich zeigen, daß die Systeme, bei denen C2 als Polykation eingesetzt wurde, deutlich weniger empfindlich auf die mechanische Belastung reagieren bzw. eine bessere Reflockulation nach der Zerstörung der Flocken ermöglichen. Für Monoflockungsuntersuchungen war dieses Verhalten schon in Kapitel 6.4.2 gezeigt worden. In der obigen Abbildung ist nun ersichtlich, daß diese Unterschiede bei der Dualflockung noch deutlicher auftreten. Schon bei kurzen Rührzeiten ergibt sich für die Dualsysteme mit PTCA5 ein starker Abfall der resultierenden Entwässerungseffektivität, während mit dem Polymer C2 zumindest bei Rührzeiten von zwei bis drei Minuten noch keine große Änderung des Entwässerungsindices bestimmt werden kann. Insbesondere bei einer Polyanionenkonzentration von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ fällt der Unterschied der nach dreißig Minuten erhaltenen I_E -Werte mit ca. 50 für C2 und ca. 30 für PTCA5 sehr deutlich aus. Bei $c_{B6} = 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ist die Differenz deutlich geringer, da für das Dualsystem mit PTCA5 ein höherer Wert als bei der niedrigeren Polyanionenkonzentration erhalten wird. Für den Einsatz synthetischer Polykationen kann festgestellt werden, daß sich die erhaltenen Ergebnisse in Abhängigkeit der eingesetzten FHM unterscheiden, wobei der Einsatz des hochgeladenen Kations bei höheren Belastungen zu besseren Ergebnissen führt. Auf die

Problematik des Vergleiches und der Auswahl synthetischer Polyaktionen für ein Fest/Flüssig-Trennproblem wird in Kapitel 6.7 nochmals ausführlich eingegangen.

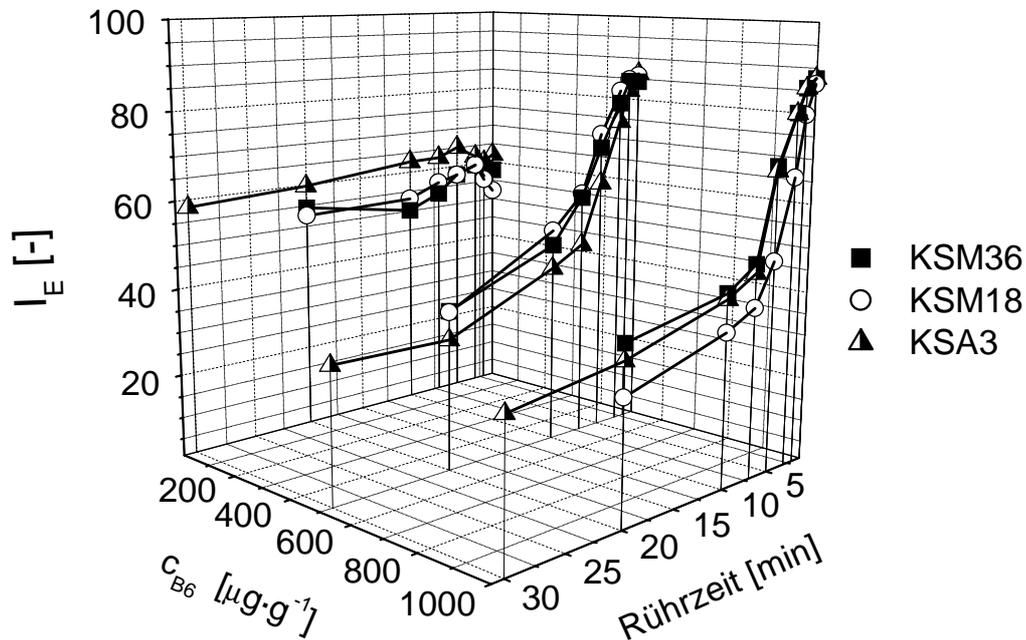


Abb. 6.4.4.3-4 : Abhängigkeit des Entwässerungsindices I_E aus FEA-Messungen für an/kat Dualsysteme mit kationischen Stärken unter Variation der Rührzeit an HS0200 ($TS = 5,0\%$)

Bei Einsatz von Dualsystemen mit kationischen Stärken fallen die Entwässerungsindices mit zunehmender Rührzeit deutlich stärker ab. Die irreversible Zerstörung der Flocken beginnt dabei schon bei einer geringen mechanischen Belastung, wie aus dem starken Abfall der Kurven bei niedrigen Rührzeiten ersichtlich wird. Dieses dürfte damit zu erklären sein, daß die Ausbildung der großen, zur Brückenbildung fähigen Flocken über das Polyanion abläuft. Die dabei gebildeten Verknüpfungen zwischen Polyanion und Partikel werden aufgrund der gleichsinnigen Ladung bzw. der Adsorption an den positiv geladenen Kanten, im Vergleich zu den unter Einbeziehung linearer und hochmolekularer Polykationen, relativ schwach ausfallen. Die Auswahl der kationischen Stärke spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle. Für alle drei Polymere läßt sich der starke Abfall zeigen, wobei dieser bei einer Polyanionenkonzentration von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ für KSA3 und bei $c_{B6} = 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ für KSM18 am stärksten ist.

Betrachtet man alle vorliegenden Ergebnisse, so konnte gezeigt werden, daß die in der Dualflockung gebildeten Flocken, die sich bei geringer mechanischer Belastung besser

entwässern lassen als die in der Monoflockung gebildeten, die z.T. sehr empfindlich auf eine Erhöhung dieser Belastung reagieren.

Die rein synthetischen Systeme zeigen im Vergleich zu den kationischen Stärken eine höhere Stabilität, wobei die Wahl des Polykations eine entscheidende Rolle spielt. Die Entwässerungseffektivität der Dualsysteme mit kationischen Stärken geht bei steigender Belastung sehr viel schneller und stärker zurück. Dafür zeigten die drei untersuchten kationischen Stärken ein sehr ähnliches Verhalten.

6.4.5 Untersuchungen auf Membranfilterpresse mit niedriger mechanischer Belastung

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen auf einer Membranfilterpresse vorgestellt, bei der die Flocken einer möglichst niedrigen mechanischen Belastung ausgesetzt wurden. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden drei kationische Stärken und zum Vergleich zwei PTACs eingesetzt. Diese synthetischen FHM werden auch technisch auf der Anlage METHA verwendet.

Im Gegensatz zu den ersten Messungen auf einer Kammerfilterpresse (Kapitel 6.4.1) wird dabei die voreingedickte Hafenschlick-Suspension der METHA eingesetzt. Dieses führt im Vergleich zu der per Sedimentation eingedickten Suspension zu einer Reihe von Vorteilen. Zum einen entsprechen die Dualsysteme damit, von Zusammensetzung und Ablauf der Polymerzugabe, den Gegebenheiten der Anlage METHA, wo auch die letzte Polykationenzugabe zum voreingedickten Hafenschlick direkt vor der Entwässerung erfolgt. Zum anderen steht damit eine einheitliche Vorlage zur Verfügung, wogegen die Feststoffgehalte der per Sedimentation voreingedickten Suspension erheblichen Schwankungen unterlagen (ca. 7 - 13,5%). Bei den hier durchgeführten Untersuchungen lag der Feststoffgehalt während der gesamten Meßreihe bei etwa 21%. Weiterhin stand jederzeit ausreichend Suspension zur Verfügung und mußte nicht per Sedimentation aufkonzentriert werden. Dieses war wichtig, da die zweite Anlage deutlich größer dimensioniert war als die erste und der Schlammbedarf deutlich höher lag. Durch die Verwendung des voreingedickten Hafenschlicks war es nicht möglich, das Polyanion und seine Einsatzkonzentration zu variieren. Daher war es nur noch möglich, das Polykation zu verändern und bei verschiedenen Einsatzkonzentrationen zu untersuchen.

Für die technischen Entwässerungsversuche stand eine Membranfilterpresse der Firma NETZSCH Filtrationstechnik, Selb zur Verfügung. Die Presse bestand aus zwei Kammern der Abmessungen 630x630 mm mit einem Membran/Kammerpaket, das jeweils ein Volumen von 9,5 l bei jeweiligen Filterflächen von 0,29 m² besaß.

Die FHM-Zugabe erfolgte bei dieser Presse erst am Ausgang der Förderpumpe, was eine geringe mechanische Belastung bei gleichzeitig gewährleisteter Durchmischung garantierte. Zugegebene Schlamm- und Polymermengen wurden zur Bestimmung der Einsatzkonzentration über zeitabhängige Messung der Füllstände in den Vorlagebehältern bestimmt und das Filtrat ausgelitert. Eine Variation der Polymerkonzentration war über Variation der Pumpendrehzahlen der Polymer- und Schlammförderpumpe (maximal jeweils 100 Hz) möglich, wobei die Konzentration der Schlammpumpe für diese Meßreihe konstant bei 50 Hz lag. Je höher somit, bei konstanter Drehzahl der Schlammpumpe, die Frequenz der Polymerpumpe gewählt wurde, desto mehr Polymer wurde dem Schlamm zugegeben. Als Mischstrecke diente der Schlauch, der vom Pumpenkopf zum Eingang der Membranfilterpresse führte.

Bei den beiden PTACs C1 und C2 handelt es sich um hoch geladene Polymere (LD = 55,5 bzw. 51 mol-%), bei einer fast identischen Molmasse von ca. $6,0 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die drei kationischen Stärken besaßen unterschiedlich hohe DS-Werte, die von 0,37 (KSM51) über 0,53 (KSM53) bis zu 0,61 (KSM52) reichten.

Aufgrund des verhältnismäßig hohen Polymerbedarfs der kationischen Stärken konnten mit diesen nur wenige Messungen (zwei mit KSM51 und drei mit KSM53) durchgeführt werden, weshalb eine Optimierung der Einsatzkonzentration nicht möglich war.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 6.4.5-1 dargestellt, wobei die Entwässerungseffektivität über die Filtratmenge nach einer Presszeit von zehn Minuten bestimmt wurde. Nach dieser Zeit war der größte Teil des Gesamtfiltrats aus den Kammern ausgetreten, so daß dieser Wert die Effektivität sehr gut repräsentiert.

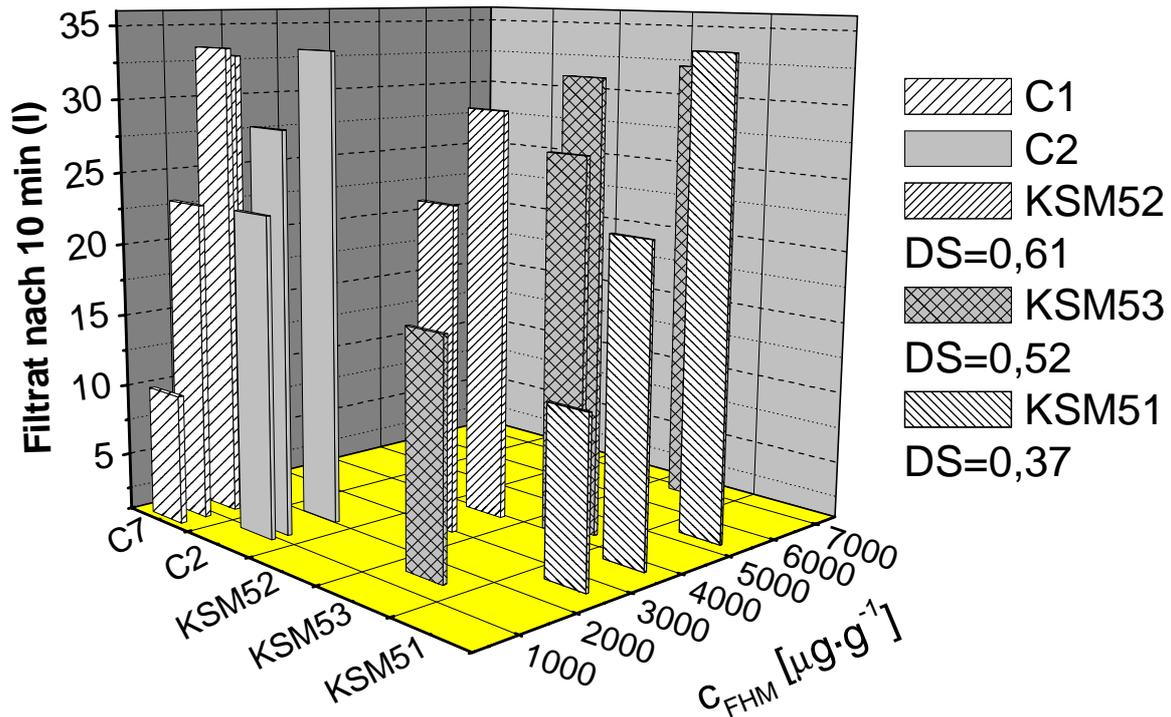


Abbildung 6.4.5-1: Filtratmengen aus Entwässerungsversuchen mit einer Membrankammerfilterpresse nach zehn Minuten Prüfzeit an voreingedickter Hafenschlick-Suspension ($TS \sim 21\%$)

Im Gegensatz zu den in Kapitel 6.7.3 vorgestellten Messungen an dieser Membranfilterpresse werden hier die aus den Schlamm- und Polymerverbräuchen errechneten Polymereinsatzkonzentrationen verwendet. Die Bestimmung aus den Verbräuchen ist problematisch, da diese über einen Zeitraum von zehn Minuten z.T. stark schwankten und der Schlamm nicht über die gesamte Meßdauer mit der entsprechenden Polymermenge versetzt werden konnte. Da die kationischen Stärken aufgrund der hohen Einsatzkonzentrationen nicht als 0,2%igen Polymerlösungen zugegeben werden konnten, verbietet sich ein direkter Vergleich der Verhältnisse der Pumpendrehzahlen. Der Einsatz der höher konzentrierten Polymerlösungen (hier 0,4 bzw. 0,6%ig) ist bei den kationischen Stärken aufgrund ihrer geringen Viskosität vertretbar.

Mit den synthetischen Proben wurde nur bis zu einer Konzentration von ca. $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ gemessen, da bei diesem Wert für C1 bereits ein Optimum erreicht war. Aus der Abbildung wird ersichtlich, daß für die beiden synthetischen Polymere (C1 und C2) maximale Filtratmengen von über 33 l erreicht wurden. Während man mit C1 das Maximum schon im Konzentrationsbereich von ca. $1850 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erhielt, stieg die maximale Filtratmenge bei C2 bis zu einer Konzentration von ca. $2500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ weiter an.

Für die kationischen Stärken KSM51, KSM52 und KSM53 konnten vergleichbare Filtratausbeuten erzielt werden, wobei die dafür notwendigen Wirkstoffkonzentrationen mindestens um den Faktor zwei bis drei über denen der synthetischen FHM lagen. Für die Stärkeproben KSM51 (ca. 33 l bei ca. 5500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) und KSM53 (ca. 32 l bei 4500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) lagen die maximalen Filtratmengen ebenfalls über 30 l. Bei der Probe KSM52 konnte keine Messung bei einer ausreichend hohen Polymerkonzentration durchgeführt werden, da für weitere Messungen keine Probe mehr zur Verfügung stand. Der Vergleich von Messungen bei annähernd gleichen Einsatzkonzentrationen zeigt für die Stärkederivate, daß mit steigendem DS die erhaltenen Filtratmenge zunimmt. Ein hoher DS ist somit notwendig, um die Einsatzkonzentrationen niedrig zu halten.

Diese Messungen zeigen, daß Dualsysteme mit kationischen Stärken eine, im Vergleich zu technisch eingesetzten Flockungshilfsmitteln, ähnliche Entwässerungseffektivität erzielen können, wobei die synthetischen Polymere in deutlich niedrigeren Einsatzkonzentrationen zugegeben werden müssen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind ein Indiz dafür, daß auf der Anlage nur eine geringe Belastung auf die Flocken ausgeübt wird, da sonst, nach den Erkenntnissen der Laboruntersuchungen, stärkere Unterschiede zwischen den für die synthetischen FHM und die kationischen Stärken erhaltenen Ergebnisse zu erwarten wären. Es zeigt sich auch, daß eine direkte Übertragung der im Laborversuch erhaltenen Einsatzkonzentrationen auf eine technische Anlage sehr schwierig ist.

Insgesamt lassen sich die, in den vorhergegangenen Kapiteln, erhaltenen Ergebnisse bestätigen, wonach ein Einsatz von kationischen Stärken in Kombination mit synthetischen Polymeren sinnvoll sein kann, wenn die ökonomischen Bedingungen stimmen. Auf diese wird in Kapitel 6.6 ausführlicher eingegangen.

Für eine technische Umsetzung sind noch eine Reihe weiterer Faktoren zu untersuchen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden konnten. Zu diesen gehört vor allem die Untersuchung der bodenmechanischen Parameter, wie der Scherfestigkeit von mindestens 20 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$ oder der Wasserdurchlässigkeit, die für die Unterbringung im Schlickhügel von entscheidender Bedeutung sind. Für eine umfassende Betrachtung sind diese Parameter verstärkt zu berücksichtigen¹.

¹ Dansmann H. (1993)

6.5 Filtrationsuntersuchungen an kationischen Stärken unterschiedlichen nativen Ursprungs

Für die bisher gezeigten Untersuchungen wurden größtenteils kationische Stärken, die nach dem Extrusionsverfahren im Zweiwellenextruder hergestellt wurden, eingesetzt. Dabei handelte es sich, abgesehen von einer Probenreihe aus Maisstärke, um Kartoffelstärken.

Wie vorher beschrieben, konnte der Einfluß der Molmasse bzw. der Molmassenverteilung auf das Entwässerungsverhalten nicht untersucht werden, da hierfür nur der Staudinger-Index als Parameter, der die Knäuelaufweitung beschreibt, zur Verfügung stand. Dieser zeigte für die extrudierten Proben nur geringe Unterschiede. Dabei wurden nur sehr niedrige Maximalwerten von $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt.

Für die, in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen, standen zwölf hochsubstituierte kationische Stärken mit DS-Werten von bis zu 1,19 zur Verfügung, die aus vier verschiedenen nativen Stärken derivatisiert wurden. Die Umsetzung der Proben erfolgte in Lösung im Labormaßstab. Für jede Stärke standen drei Proben mit unterschiedlichen DS-Werten zur Verfügung. Als Vergleichsprobe wurde die extrudierte kationische Stärke KSM36 eingesetzt. Als Ausgangsstärken wurden folgende Verbindungen eingesetzt:

- Hylon VII: Amolysegehalt ca. 70%
- Kartoffelstärke: Amylosegehalt ca. 28%
- Maisstärke: Amylosegehalt ca. 27%
- Amioca-Powder: Amylosegehalt ca. 1%

Dieser Probensatz sollte es ermöglichen, über die Variation des Verhältnisses von Amylose und Amylopektin Aussagen über den Einfluß der Polymerstruktur auf das Entwässerungsverhalten zu treffen. An diesen Verbindungen wurden Druckfiltrationsuntersuchungen per Mono- und Dualflockung ($c_{B6} = 1000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) durchgeführt. Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Probenmengen handelt es sich um erste Untersuchungen, bei denen u.a. der Einfluß der mechanischen Belastbarkeit nicht berücksichtigt wurde.

In Abbildung 6.5-1 sind die Ergebnisse der Monoflockungsuntersuchungen aus der Druckfiltration zusammengefaßt.

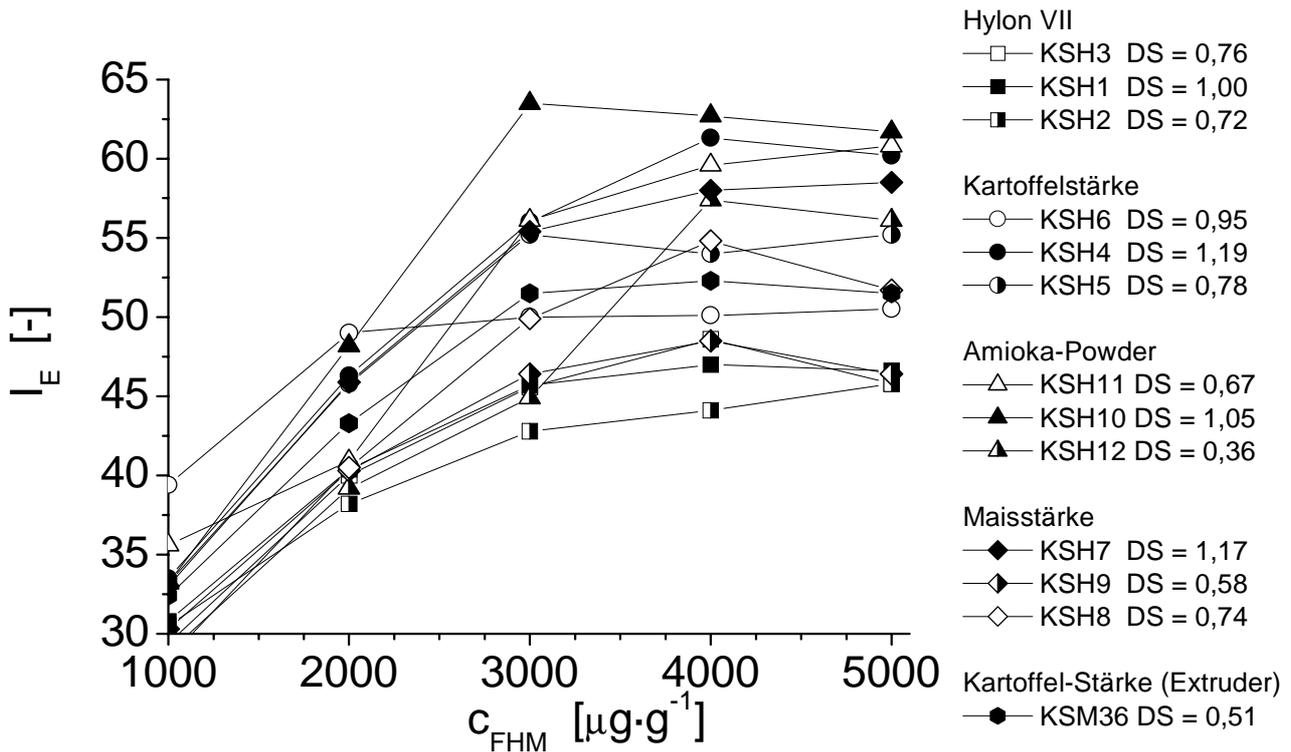


Abb. 6.5-1: Druckfiltrationsuntersuchungen mit verschiedenen kationischen Stärken
(Monoflockung) an HS0500 (TS = 5,0%)

Aus der Abbildung 6.5-1 lassen sich zwei wichtige Erkenntnisse gewinnen. Bei Vergleich der verschiedenen Ausgangsprodukte zeigt sich, daß die besten Entwässerungsergebnisse mit den amylosearmen Amioca-Powder-Stärken erzielt werden (I_E -Werte bis zu 63), während die schlechtesten Entwässerungseffektivitäten (maximale I_E -Werte von ca. 45) mit den amylosereichen Hylon-VII-Stärken erhalten werden. Die stark verzweigten und hochmolekularen Amylopektinmoleküle bewirken eine bessere Flockenbildung als die linearen aber relativ kurzkettigen Amyloseanteile. Da für die Amylopektinmoleküle aufgrund der starken Verzweigung keine flache Adsorption auf der Partikeloberfläche zu erwarten ist, kann vermutet werden, daß diese nur teilweise an der Oberfläche angelagert sind. Das restliche Molekül ragt dagegen in die Lösung und kann sich dort an andere Partikel binden. Bei der Bestimmung des Staudinger-Indices wurde für KSH10 ein Wert von $140 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt. Trotz des hohen Amylopektinanteils ist dieses der höchste Wert, der im Rahmen dieser Untersuchungen bestimmt werden konnte. Als Vergleich wurde für die Probe KSH1, mit hohem Amylopektingehalt, ein Wert von $[\eta] = 106 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ gemessen.

Als zweites läßt sich zeigen, daß, mit Ausnahme der Hylon-VII-Proben, in der jeweiligen Probenreihe die Stärke mit dem höchsten DS-Wert zum besten Entwässerungsergebnis führt. Es kann z.B. an den Amioca-Powder-Proben gezeigt werden, daß mit der Probe KSH10 (DS = 1,05) eine deutliche Steigerung der Entwässerungseffektivität gegenüber der kationischen Stärke KSH11 (DS = 0,67) erzielt werden kann. So erhält man für KSH10 schon bei $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ein I_E -Wert von ca. 63, während für KSH11, bei gleicher Konzentration, nur ein I_E von ca. 55 und erst bei $5000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ein I_E -Wert von 60 erreicht wird. Es kann auch bei Erhöhung des DS-Wertes, von dem vergleichsweise hohen Wert von 0,67, noch eine deutliche Verbesserung des Entwässerungsverhaltens erzielt werden.

Bei Betrachtung der Kartoffel- und Maisstärkeproben, die beide fast identische Amylosegehalte aufweisen, lassen sich keine eindeutigen Aussagen hinsichtlich der Eignung als Ausgangssubstanz treffen. Die als Vergleich gemessene extrudierte Stärke KSM36 zeigte ein durchschnittliches Entwässerungsverhalten, wobei der DS-Wert mit 0,51 vergleichsweise niedrig liegt.

Ausgehend von den oben gewonnenen Erkenntnissen, daß hohe DS-Werte und hohe Amylopektinanteile für die Monoflockung vorteilhaft sind, wurden nachfolgend bei einer Polyanionenkonzentration an B6 von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Dualflockungsuntersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 6.5-2 dargestellt, wobei nur die Hylon-VII-Stärken und die Amioca-Powder-Proben vermessen wurden.

Die Abbildung zeigt für die Dualflockung ein Entwässerungsverhalten, welches von dem der Monoflockung abweicht. Mit den amylosereichen Hylon-VII-Stärken, die in der Monoflockung vergleichsweise schlecht wirkten, lassen sich mit $I_{E,\text{max}}$ -Werten von ca. 85 Entwässerungseffektivitäten erzielen, die denen der Proben mit hohem Amylopektinanteil entsprechen. Dabei werden deutlich niedrigere Einsatzkonzentrationen (ca. $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ gegenüber 3000 bis $4000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) benötigt. Es ergibt sich eine Umkehrung der Ergebnisse aus der Monoflockung.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten besteht darin, daß bei der Dualflockung eine Verbrückung der Polymere über die hochmolekularen Polyanionen auftritt, bzw. die in die Lösung ragenden loops und tails der Polyanionen über die kationischen Stärken miteinander verknüpft werden. Dabei können die kurzkettigen aber linearen Amyloseanteile möglicherweise besser mit den Polyanionen in Wechselwirkung treten, da ihre Ladungen nicht so stark abgeschirmt sein dürften wie in den verzweigten Amylopektinmolekülen.

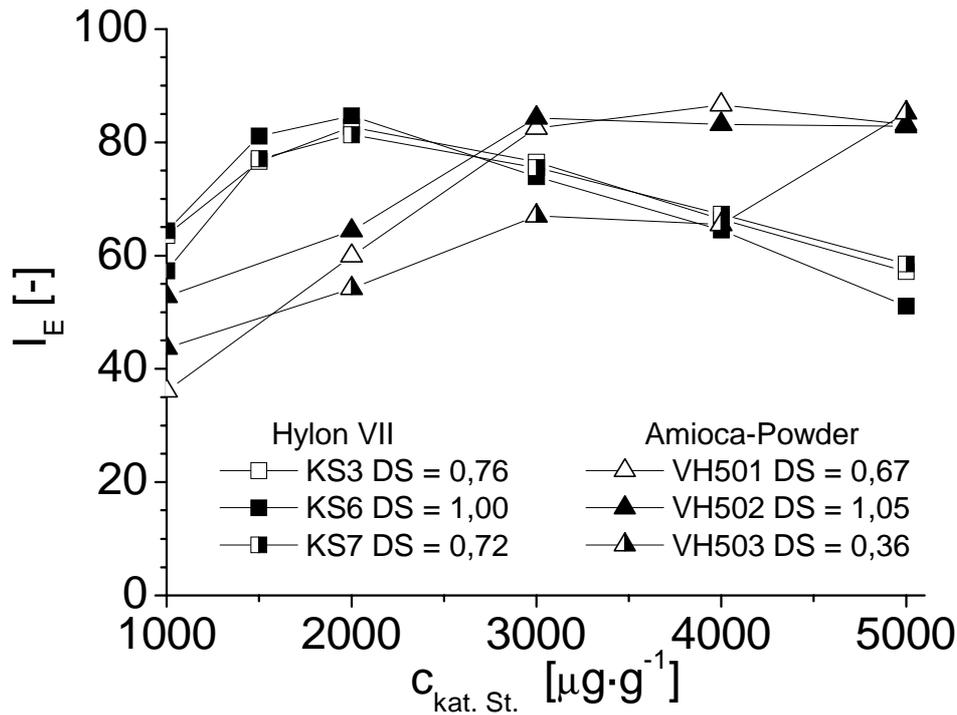


Abb. 6.5-2: Druckfiltrationsuntersuchungen mit verschiedenen kationischen Stärken (Dualflockung) an HS0500 (TS = 5,0%), Polyanion B6, $c_{B6} = 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Dabei spielt der DS-Wert der Proben nur eine untergeordnete Rolle. Die Proben KSH1, KSH2 und KSH3 zeigen z.B. den gleichen Verlauf der Entwässerungskurven. Bei den Stärken mit hohem Amylopektinanteil ergibt sich nur für KSH12 bei niedriger Einsatzkonzentration eine deutlich schlechtere Entwässerungseffektivität, wobei diese Verbindung einen sehr niedrigen DS-Wert besitzt.

Wie in Kapitel 6.4.5 gezeigt wurde, hat der DS bei den Entwässerungsversuchen auf der Membranfilterpresse bei niedrigen Konzentrationen einen Einfluß auf die Effektivität, während zu hohen Konzentrationen hin ähnliche Filtratmengen erhalten werden. Es kann vermutet werden, daß für die Dualflockung eine Erhöhung des DS-Wertes bis zu einem bestimmten Grad der Kationisierung einen positiven Einfluß auf die Entwässerung besitzt. Dieser zeigt sich in einer Verringerung der Einsatzkonzentration. Gleichzeitig stellt sich die Frage, bis zu welchen DS-Werten eine weitere Erhöhung der Kationizität notwendig und sinnvoll ist. Hier können weitere systematische Untersuchungen bessere Erkenntnisse bringen, die mit Proben durchgeführt werden, die in regelmäßigen Abständen erhöhte DS-Werte besitzen.

6.6 Fazit und ökonomische Beurteilung des Einsatzes kationischer Stärken auf der Anlage METHA

Für eine praktische Umsetzung ist die wirtschaftliche Betrachtung einer großtechnischen Produktion der kationischen Stärke notwendig. Hierfür wurde eine Abschätzung eines möglichen Produktionspreises unter Annahme der auf der METHA eingesetzten FHM-Mengen durchgeführt. Aufgrund der Erfahrungen bei bisherigen Upscaling-Prozessen wird von geringeren FHM-Verbräuchen auf der Anlage METHA III als auf der Versuchsanlage ausgegangen. Dabei wird für die synthetischen FHM ein Wert von $1000 \text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$ TS (kg FHM pro Tonne Feststoff), was $1000 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ entspricht, als Einsatzkonzentration angenommen. Dieses würde, bei einem anzunehmenden jährlichen Schlickanteil von ca. $4\cdot 10^5$ t, einem Flockungshilfsmittelverbrauch von ca. 400 t pro Jahr entsprechen. Für die kationischen Stärken wäre der Jahresbedarf entsprechend um einen Faktor Zwei bis Drei höher. Bei Annahme einer Produktionsmenge von $1000 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ kann ein Herstellungspreis von ca. 2,90 DM je Kilogramm als realistisch angesehen werden. Dieser Preis berücksichtigt die Kosten für die native Stärke, die Kationifizierungsreagenzien sowie anfallende Personal- und Abschreibungskosten. Für die eingesetzten synthetischen FHM wird ein Verkaufspreis von ca. sechs bis sieben DM pro Kilogramm genannt. In einem Kostenvergleich wären die kationischen Stärken unter diesen Voraussetzungen trotz ihrer höheren Einsatzkonzentrationen von der ökonomischen Seite konkurrenzfähig. Die Erfahrungen der Upscaling-Prozesse beziehen sich ausschließlich auf synthetische Polymere. Ob beim Einsatz kationischer Stärken das Verhältnis im gleichen Bereich liegt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Es ist möglich, daß der oben angenommene Faktor für synthetische Polymere und kationische Stärken unterschiedlich ist wobei unklar ist, ob eine solche Änderung sich positiv auf den Einsatz der kationischen Stärke auswirkt. Es ist möglich, daß die Verringerung der Einsatzkonzentration an kationischer Stärke auf der technischen Anlage besser oder schlechter als für die synthetischen Polykationen ausfällt.

Es muß erwähnt werden, daß die Messungen auf der Membranfilterpresse (siehe Kapitel 6.4.5), die diesen Berechnungen zu Grunde liegen, an einem für den Einsatz synthetischer Polymere optimierten System durchgeführt wurden. Es ist somit möglich, daß durch die Wahl eines anderen Polyanions oder einer im Verhältnis geringen Änderung der Polyanionenkonzentration eine deutliche Verringerung der Einsatzkonzentration an kationischer Stärke erreicht werden könnte. Dies sollte Ziel weiterführender Untersuchungen sein.

6.7 Untersuchungen zur Übertragbarkeit von Laborergebnissen auf technische Filtrationsanlagen

In Kapitel 6.4 wurde gezeigt, daß die Übertragung von Laborergebnissen auf entsprechende technische Anlagen, in diesem Falle zwei unterschiedliche Membranfilterpressen, nicht unproblematisch ist. So war es für die Simulation einer hohen mechanischen Belastung auf der Membranfilterpresse mit FHM-Konditionierung vor der Förderpumpe notwendig, den mechanischen Energieeintrag im Laborversuch durch Verlängerung der Konditionierungszeiten zu erhöhen. Bei der Untersuchung von Dualsystemen wurde deshalb auf der Membranfilterpresse mit niedrigerer mechanischer Belastung (Polymerzugabe nach der Förderpumpe) die voreingedickte Hafenschlick-Suspension eingesetzt. Hierdurch lagen Art und Einsatzkonzentration des Polyanions fest.

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit zwei Fragestellungen. Zum einen sollte geklärt werden, unter welchen Bedingungen Laborfiltrationsuntersuchungen auf einzelne technische Versuchsanlagen übertragbar sind und zum anderen sollte der Einfluß der eingesetzten FHM auf die Entwässerung des Hafenschlicks per Filtration untersucht werden.

Für die Messungen stand ein Probensatz von synthetischen Polykationen auf Polyacrylamidbasis zur Verfügung. Ausgehend von den auf der Membranfilterpresse mit hoher mechanischer Belastung gewonnenen Erkenntnissen wurden zunächst Laboruntersuchungen durchgeführt, bei denen die geflockten Systeme stark beansprucht wurden (Kapitel 6.7.1). Auf Basis dieser Erkenntnisse wurden nachfolgend weitere Laborversuche durchgeführt, bei der ein ausgewählter Probensatz unter Variation der mechanischen Belastung untersucht wurde (Kapitel 6.7.2). Dieser Probensatz wurde ebenfalls für die Messungen auf der Membranfilterpresse mit niedrigerer mechanischer Belastung eingesetzt (Kapitel 6.7.3).

Die Untersuchungen sollten zeigen, wie gut sich über Laboruntersuchungen aus einer Reihe von FHM, die sich hinsichtlich kationischer Seitengruppe, Ladungsdichte und Molmasse unterscheiden, das geeignetste Produkt auswählen läßt, bzw. wieweit eine Variation der Versuchsbedingungen für die Laboruntersuchungen notwendig ist. Da die Kammerfilterpresse und die MARECO-Presse nur für jeweils begrenzte Zeiträume zur Verfügung standen, war eine Einschränkung der zu untersuchenden FHM und der entsprechenden Versuchsparameter notwendig.

6.7.1 Untersuchungen bei hoher mechanischer Belastung

Im Rahmen der Untersuchungen auf der Membranfilterpresse, die aufgrund der Flockungshilfsmittelzugabe im Vorlagebehälter durch den Förderprozess unter hohen mechanischen Belastungen verliefen, konnte gezeigt werden, daß sich für den Einsatz der FHM C2 und PTCA5 ein stark unterschiedliches Entwässerungsverhalten ergibt. Dies läßt sich erst bei Erhöhung der mechanischen Belastung bei Druckfiltrationsuntersuchungen an der FEA erklären (Kap. 6.4.1).

Dieses Verhalten sollte nun an einem größeren Probensatz systematisch untersucht werden. Für die Untersuchungen stand neben der Druckfiltrationsanlage FEA auch eine MARECO-Presse zur Verfügung, die laut Hersteller eine sehr gute Simulation von Kammerfilterpressen ermöglichen soll. Nachteilig sind hierbei das vergleichsweise große Probenvolumen und die relativ langen Meßzeiten.

Für die Messungen wurden folgende Polymere verwendet, die zur besseren Übersichtlichkeit in Tabelle 6.7.1-A noch einmal mit der Ladungsdichte LD und der Molmasse M_η aus der Viskosimetrie aufgeführt sind:

Tab. 6.7.1-A: Ladungsdichte LD und Molmasse (Viskositätsmittel M_η) der für die Untersuchungen bei hoher mechanischer Belastung eingesetzten Flockungshilfsmittel

FHM	LD [mol-%]	M_η g·mol ⁻¹
PTCA0	3	$5,6 \cdot 10^6$
PTCA1	19,5	$6,7 \cdot 10^6$
PTCA2	26,5	$7,1 \cdot 10^6$
PTCA3	20	$7,8 \cdot 10^6$
PTCA4	44	$4,5 \cdot 10^6$
PTCA6	18	$9,7 \cdot 10^6$
PTAC0	58	$6,8 \cdot 10^6$
PTAC1	28	$11,7 \cdot 10^6$
PTAC2	46	$8,5 \cdot 10^6$
PTAC3	62,5	$7,1 \cdot 10^6$
C2	51	$6,0 \cdot 10^6$

Durch die Wahl, hinsichtlich ihrer strukturellen Parameter, unterschiedlicher Proben, sollte die Optimierung der Polymerauswahl für das entsprechende Trennproblem ermöglicht werden.

Die Ergebnisse der Messungen mit der Labordruckfiltrationsanlage sind im nachfolgenden Abschnitt 6.7.1.1 zusammengefaßt, die entsprechenden Ergebnisse mit der MARECO-Pressen, einschließlich der vergleichenden Diskussion, in Abschnitt 6.7.1.2 .

Bei den bisherigen Messungen mit der Druckfiltrationsapparatur wurden Meßreihen bei verschiedenen FHM-Konzentrationen aufgenommen, die eine Bestimmung der optimalen Polymerkonzentration ermöglichten. Bei den nachfolgenden Messungen wird aufgrund des großen anfallenden Meßvolumens nur bei einer Konzentration von ca. $1650 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ gemessen, die im Bereich der optimalen Konzentration liegt.

In Hinblick auf vergleichende Untersuchungen mit der Membranfilterpresse wurde der auf der METHA voreingedickte Hafenschlick eingesetzt. Dieser wurde, wie schon in vorausgegangenen Kapiteln beschrieben, durch Eindickung unter Zugabe von ca. $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PDADMAC und $300\text{-}400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Polyanion (Polyacrylamid-co-acrylat) auf einen Feststoffgehalt von 20 bis 25% aufkonzentriert.

Da die Messungen bei hohen mechanischen Belastungen durchgeführt werden sollten, wurden jeweils 500 g der Hafenschlick-Suspension in einem Becherglas mit einem Magnetrührer für zehn Minuten gerührt (ca. $1000 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$). Ein Vergleich des mechanischen Energieeintrages mit den Messungen, bei denen das Rühren im Drucktopf der FEA durchgeführt wurde, ist somit nicht möglich. Das Mischverfahren im Becherglas wurde gewählt, da eine homogene Durchmischung, der für diese Messungen notwendigen Menge an eingedicktem Schlick, nur in einem entsprechend großen Becherglas möglich ist.

6.7.1.1 Untersuchungen auf der FEA

Für die Auswertungen der FEA-Untersuchungen wurden abweichend von den bisher nach drei Minuten bestimmten Entwässerungsindices die Werte nach einer Preßzeit von zehn Minuten ermittelt, da die Entwässerung der deutlich höher konzentrierten Suspension erheblich langsamer verläuft. Neben dem Entwässerungsindex wurde zusätzlich der Feststoffgehalt des erhaltenen Filterkuchens bestimmt, da dieser für die Deponierung im Schlickhügel von Bedeutung ist.

In Tabelle 6.7.1.1-A sind die nach einer Preßzeit von zehn Minuten erhaltenen Entwässerungsindices I_E und die Feststoffgehalte TR_{FEA} des Filterkuchens für die elf untersuchten Polymere aufgetragen.

Tab. 6.7.1.1-A: Entwässerungsindex I_E und Feststoffgehalt des Filterkuchens (TR_{FEA}) nach einer Preßzeit von zehn Minuten an eingedicktem Hafenschlick ($TS = 24,0\%$) per Labordruckfiltration

FHM	I_E [-]	TR_{FEA} [%]
PTCA0	29,2	39,2
PTCA1	38,2	32,2
PTCA2	50,7	52,4
PTCA3	40,3	34,4
PTCA4	54,2	53,5
PTCA6	38,0	40,4
PTAC0	58,7	54,5
PTAC1	44,8	45,3
PTAC2	46,9	45,0
PTAC3	63,4	54,3
C2	58,5	53,5

Aus den in der Tabelle dargestellten Ergebnissen läßt sich folgern, daß bei hoher mechanischer Belastung das beste Entwässerungsverhalten von Polymeren mit einem hohen ionischen Anteil erzielt wird. Die Ladungsdichte der Proben PTAC1, PTAC3 und C2, mit denen als einziges ein Entwässerungsindex nach zehn Minuten von über 58 erzielt werden konnte, liegt jeweils über 50 mol-%. Bei Einsatz dieser Proben wurden auch mit einem TR_{FEA} von jeweils ca. 54% die besten Feststoffgehalte für den Filterkuchen erzielt.

Werden nur die kationischen Amide (PTCA) betrachtet, so wird das beste Entwässerungsverhalten ($I_E = 54,2$) ebenfalls mit dem FHM, das den höchsten kationischen Ladungsanteil besitzt, erhalten (PTCA4, LD = 44 mol-%). Hierbei liegt der erhaltene Feststoffgehalt des Filterkuchens mit 53,5% ebenfalls sehr hoch.

Die niedrigsten Entwässerungseffektivitäten werden für Polymere erhalten, die über die niedrigsten Ladungsdichten verfügen (PTCA0 ($I_E = 29,2$) und PTCA6 ($I_E = 38,0$)). Bei diesen wurden dementsprechend auch sehr schlechte Trockengehalte für die Filterkuchen bestimmt. Hierzu ist anzumerken, daß bei Einsatz dieser beiden Polymeren die Entwässerung nach zehn Minuten noch nicht abgeschlossen war.

Schwieriger ist es eine Aussage über den Einfluß der Molmasse zu treffen. Bei Vergleich von Polymeren mit ähnlichen Ladungsdichten zeigt sich, daß zumeist die Polymere mit der höheren Molmasse schlechtere Entwässerungseffektivitäten bewirken. So zeigt PTCA2 verglichen mit PTAC1 einen deutlich höheren I_E -Wert, obwohl sich die beiden Polymere hinsichtlich der Ladungsdichte nur um 1,5 mol-% unterscheiden, wogegen die Differenz der Molmassen bei über $4,5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegt. Für die Proben PTAC2 und C2 zeigt sich, daß mit

der um $2,5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ niedrigeren Molmasse, C2 einen deutlich besseren I_E -Wert von 58,5 gegenüber 46,9 erzielt, wobei die Ladungsdichte des C2 etwas höher liegt.

Für drei FHM mit einer Ladungsdichte von jeweils ca. 20 mol-% kann hingegen fast kein Unterschied festgestellt werden. So besitzt von den Polymeren PTAC1, PTAC3 und PTAC6 das letzte mit einem I_E von 38,0 bei der höchsten Molmasse zwar die schlechteste Entwässerungseffektivität, wobei für die Polymere mit den niedrigeren Molmassen nur geringfügig höhere I_E -Werte (38,2 bzw. 40,3) gemessen werden.

Es zeigt sich, daß bei FEA-Messungen unter hoher mechanischer Belastung die Polymere mit hoher Ladungsdichte und nicht zu hohen Molmassen die beste Entwässerung bewirken. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Messungen mit den gleichen FHM auf der MARECO-Pressen vorgestellt.

6.7.1.2 Untersuchungen auf der MARECO-Pressen

Für die MARECO-Pressen war eine Auswertung in Form eines Entwässerungsindex nicht möglich, da zum Zeitpunkt dieser Meßreihe das Filtrat nicht in Abhängigkeit der Zeit auf einer Waage aufgefangen werden konnte. Für die Auswertung wurde über die gesamte Meßdauer von 30 Minuten das Filtratvolumen in größeren Zeitabständen bestimmt. In Tabelle 6.7.1.2-A ist für alle Polymere die nach einer Meßzeit von zwei Minuten bestimmte Filtratmenge, das Gesamtfiltrat nach dreißig Minuten und die entsprechenden Feststoffgehalte der Filterkuchen (TR_{MP}) angegeben. Die nach zwei Minuten bestimmte Filtratmenge ermöglicht eine bessere Aussage über die Entwässerungseffektivität, da in dieser Zeitspanne ein Großteil des Filtrats abgegeben wird. Dementsprechend ähnlich sind für alle Polymere die Werte für das Gesamtfiltrat nach dreißig Minuten. Die Werte variieren hier nur zwischen 245 und 265 ml, was keinen sinnvollen Vergleich der Effektivitäten zuläßt.

Tab. 6.7.1.2-A: *Filtratvolumen nach zwei und dreißig Minuten Preßzeit sowie Trockengewicht (TR_{MP}) des Filterkuchens nach dreißig Minuten aus der Entwässerung von eingedicktem Hafenschlick ($TS = 24,0\%$) auf einer MARECO-Press*

FHM	Filtrat_{2Min} [ml]	Filtrat_{30Min} [ml]	TR_{MP} [%]
PTCA0	110	250	64,8
PTCA1	160	245	68,7
PTCA2	150	250	69,8
PTCA3	200	250	67,2
PTCA4	125	245	68,7
PTCA6	120	245	69,5
PTAC0	190	245	68,3
PTAC1	135	245	67,8
PTAC2	140	245	68,6
PTAC3	200	250	68,7
C2	230	265	68,4

Bei Vergleich der aus der Druckfiltration auf der FEA und der Messungen auf der MARECO-Press erhaltenen Feststoffgehalte der Filterkuchen fällt auf, daß auf der MARECO-Press deutlich höhere Feststoffgehalte erzielt werden. Dieses liegt daran, daß hier bei 6,8 bar gemessen wird (2·3,4 bar, auf den Filterkuchen wird von beiden Seiten Druck ausgeübt), was bei der zusätzlich längeren Meßzeit eine vollständigere Wasserabgabe ermöglicht. Für den Feststoffgehalt des Filterkuchens und das Gesamtfiltrat, zeigen sich dabei vergleichsweise geringe Unterschiede für den Einsatz der einzelnen Flockungshilfsmittel. Mit Feststoffgehalten von ca. 70% wurden dabei Werte erzielt, die für eine praktische Weiterverwertung per Einlagerung in Schlickhügeln schon zu hoch liegen würden (erwünscht sind ca. 50-55%¹).

Zur besseren Übersichtlichkeit des Vergleiches der FHM sind in Abbildung 6.7.1.2-1 die erhaltenen Filtratmengen gegen die Preßzeit aufgetragen, wobei der Bereich bis fünf Minuten Presszeit vergrößert dargestellt ist.

¹ Dansmann H. (1993)

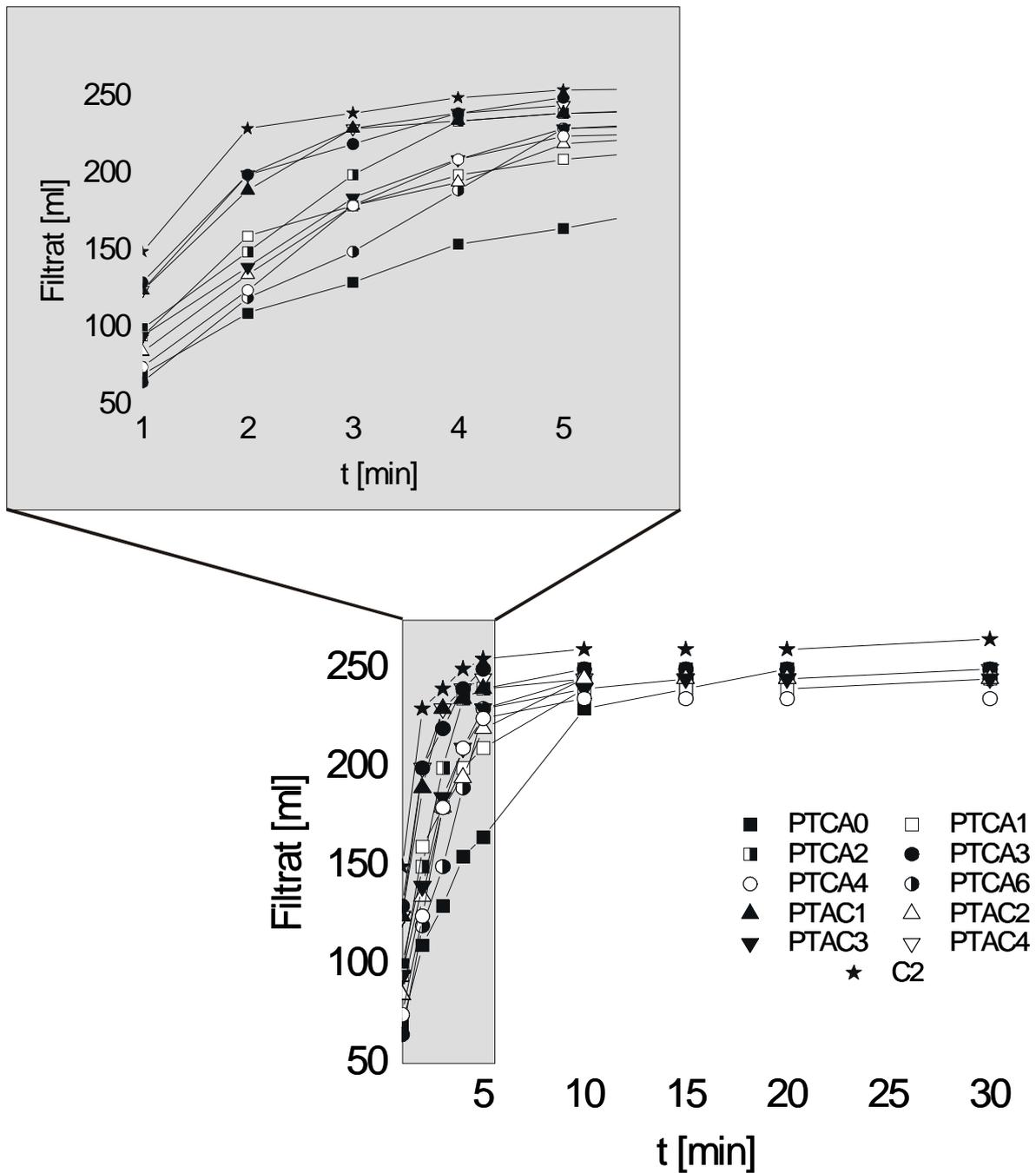


Abb. 6.7.1.2-1: Filtrationskurven für die Entwässerung von eingedicktem Hafenschlick ($TS = 24,0\%$) auf der MARECO-Pressen bei einer Polymerkonzentration von $1650 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und einer Konditionierungsdauer von zehn Minuten

Für den Vergleich der Entwässerungseffektivitäten auf der MARECO-Pressen werden die Filtratmengen nach zwei Minuten herangezogen, da diese, wie aus der Abbildung zu erkennen ist, das Verhalten am Beginn der Entwässerung sehr gut repräsentieren.

Es ist ersichtlich, daß, wie bei den Messungen auf der FEA, die besten Wirksamkeiten mit den hochgeladenen Polymeren erzielt wurden, wobei hier mit PTAC3 auch ein FHM mit einer mittleren Ladungsdichte von 20 mol-% eine gute Wirksamkeit zeigt. Abgesehen hiervon werden die höchsten Filtratmengen wieder für die FHM PTAC0, PTAC2 und C2 mit Ladungsdichten von über 50 mol-% erzielt. Die Reihenfolge der drei Polymere unterscheidet sich dabei von denen auf der FEA bestimmten. Die schlechteste Wirksamkeit wurden wiederum mit dem Polymer der geringsten Ladungsdichte (PTCA0) erhalten.

Bei Betrachtung des Einflusses der Molmasse kann wie für die FEA-Messungen festgestellt werden, daß zu hohe Molmassen sich negativ auf die Entwässerung auswirken. So wird mit PTCA2 ein höheres Filtratvolumen als mit PTAC1 erzielt, wobei die Differenz der Filtratvolumen im Gegensatz zur Druckfiltration mit 15 ml vergleichsweise gering ausfällt. Für die Proben C2 und PTAC2 kann dagegen auch hier eine große Differenz der Wirksamkeit bestimmt werden, da daß Filtratvolumen bei Einsatz von C2 nach zwei Minuten um 70 ml über dem des PTCA2 liegt. Dabei muß wieder die etwas höhere Ladungsdichte des C2 berücksichtigt werden.

Für die drei FHM PTAC1 (160 ml), PTAC3 (200 ml) und PTAC6 (120 ml) mit einer Ladungsdichte von jeweils ca. 20 mol-% werden im Gegensatz zu den Druckfiltrationsmessungen deutliche Unterschiede im Filtratvolumen gemessen. Auch hier zeigt das Polymer mit der höchsten Molmasse wieder die geringste Effektivität. Auf das gute Entwässerungsverhalten von PTAC3 wurde schon hingewiesen.

Insgesamt lassen sich die mit beiden Labormethoden erhaltenen Werte hinsichtlich Einfluß der Ladungsdichte und Molmasse gut vergleichen, wobei für einzelne Polymere z.T. erhebliche Unterschiede bei der Wirksamkeit festgestellt werden konnten.

6.7.2 Untersuchungen bei Variation der mechanischen Belastung

Ausgehend von den im vorhergegangenen Kapitel vorgestellten Untersuchungen bei hohen mechanischen Belastungen, wurde in einer weiteren Versuchsreihe eine Auswahl von FHM mit hoher kationischer Ladung unter systematisch gewählten Bedingungen untersucht. Es wurde wiederum eingedickter Hafenschlick eingesetzt und die Vermischung mit einem Vier-Finger-Rührer durchgeführt, der eine homogenere Durchmischung der geflockten Suspension im Becherglas ermöglicht. Zur Variation der mechanischen Belastung wurden die Messungen an den Versuchsanlagen bei zwei verschiedenen Rührzeiten durchgeführt (30 und 180 s). Die

FHM-Einsatzkonzentration lag bei diesen Untersuchungen wiederum im Bereich des Optimums, wobei für die Messungen an der FEA und der MARECO-Pressen 1500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ als Polymerkonzentration gewählt wurden.

In Tabelle 6.7.2-A sind die sechs nachfolgend eingesetzten Flockungshilfsmittel aufgeführt. Ausgehend von den Erkenntnissen der im Kapitel 6.7.1 beschriebenen Versuchsreihe wurden nur hochgeladene Polymere eingesetzt, wobei die niedrigste Ladungsdichte 42 mol-% betrug. Die Proben unterschieden sich insbesondere in ihrer Molmasse und ihrer Struktur (drei PTCA's und drei PTAC's).

Tab. 6.7.2-A: Ladungsdichte LD und Molmasse (M_n) der für die Untersuchungen bei Variation der mechanischer Belastung eingesetzten Flockungshilfsmittel

FHM	LD [mol-%]	M_n $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
PTCA4	44	$4,5\cdot 10^6$
PTCA7	42	$10,0\cdot 10^6$
PTCA8	90	-
PTAC0	58	$6,8\cdot 10^6$
PTAC2	46	$8,5\cdot 10^6$
C2	51	$6,0\cdot 10^6$

Die nachfolgenden Messungen wurden mit 0,5 und 0,1%igen FHM-Lösungen durchgeführt, um zusätzlich den Einfluß der FHM-Konzentration, d.h. den Grad der Verdünnung des Hafenschlicks, durch die Polymerlösung zu untersuchen.

6.7.2.1 Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA)

Die Messungen an der Druckfiltrationsapparatur wurden über einen Zeitraum von fünf Minuten durchgeführt. In Tabelle 6.7.2.1-A sind die Entwässerungsindices der Messungen bei 1500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ für 0,5 und 0,1%ige FHM-Lösungen aufgeführt.

Tab. 6.7.2.1-A: Entwässerungsindex I_E nach fünf Minuten bei der Entwässerung von eingedicktem Hafenschlick ($TS = 24,0\%$) in der FEA, bei einer Polymerkonzentration von $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ für 0,5%ige und 0,1%ige Polymerlösungen bei einer Rührzeit von 30 bzw. 180 s.

FHM	30 s / 0.5%	180 s / 0.5%	30 s / 0.1%	180 s / 0.1%
PTAC2	34,8	19,1	45,6	26
PTCA7	30,1	19,4	45,1	28,4
PTCA4	35,6	23,2	53,1	36
PTAC0	41	26,4	56,3	40,8
PTCA8	34,3	27,2	50,5	36,3
C2	38	24,5	55,1	38,1

Für eine bessere optische Darstellung sind in den nachfolgenden Abbildungen 6.7.2.1-1 (0,5%ige FHM-Lösungen) und 6.7.2.1-2 (0,1%ige FHM-Lösungen) die entsprechenden Ergebnisse als Blockdiagramme dargestellt. Auffällig ist im Vergleich, daß mit den 0,5%igen Lösungen trotz des geringeren Gesamfiltratvolumens deutlich schlechtere Entwässerungsindices erzielt werden. Die I_E -Werte liegen in einer Größenordnung von 15 niedriger als bei den entsprechenden Messungen mit 0,1%igen FHM-Lösungen.

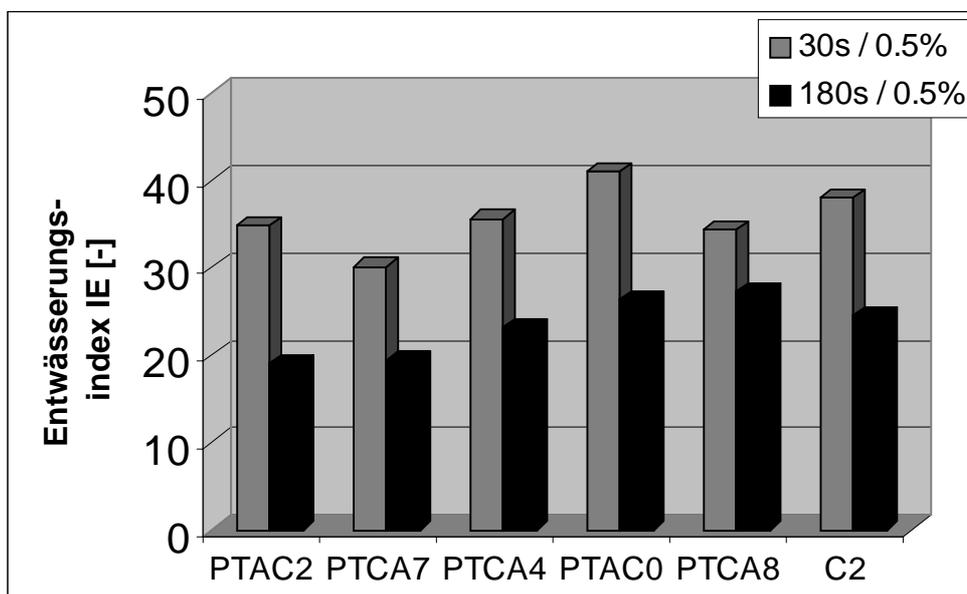


Abb. 6.7.2.1-1: Entwässerungsindex I_E nach fünf Minuten bei der Entwässerung von eingedicktem Hafenschlick ($TS = 24,0\%$) in der FEA, bei einer Polymerkonzentration von $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ für 0,5%ige Polymerlösungen bei einer Rührzeit von 30 bzw. 180 s

Für die 0,5%igen Polymerlösungen zeigt sich, daß die Polymere mit den geringeren Molmassen (dabei auch etwas höheren Ladungsdichten), die besten Entwässerungseffektivitäten bewirken. Die Proben PTCA0 und C2 (mit Molmassen von ca. $6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) zeigen bei hoher und niedriger Belastung gute Entwässerungsergebnisse. Im Gegensatz dazu wird mit den Proben höchster Molmasse (PTAC2 und PTCA7) das schlechteste Entwässerungsverhalten erzielt. Mit der Probe PTCA4, die mit $4,5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ die niedrigste Molmasse besitzt, wird nur eine durchschnittliche Entwässerungseffektivität bestimmt.

Auffallend ist das Verhalten des sehr hochgeladenen PTCA8, welches bei der niedrigen mechanischen Belastung zu den am schlechtest wirksamen Polymeren zählt, bei höherem Energieeintrag aber das beste Entwässerungsergebnis erzielt. Dieses ist ein weiterer Hinweis darauf, daß FHM mit hohen Ladungsdichten hinsichtlich der Entwässerungseffektivität weniger empfindlich auf hohe mechanische Belastungen reagieren als entsprechend niedriger geladene Flockungshilfsmittel. Die Molmasse von PTCA8 konnte nicht bestimmt werden, da für PTCA8 mit so hoher Ladungsdichte keine $[\eta]$ -M-Beziehung vorlag. Der niedrige Staudinger-Index von $625 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ spricht aber für eine geringe Molmasse.

Abgesehen von der Probe PTCA8 lassen sich für die 0,5%igen Polymerlösungen nur geringe Unterschiede bei Vergleich der Messungen bei 30 und 180 s Rührzeit für die einzelnen Polymere feststellen. Für alle FHM resultiert die Erhöhung der mechanischen Belastung während der Konditionierungsphase in einer deutlichen Abnahme der Entwässerungseffektivität.

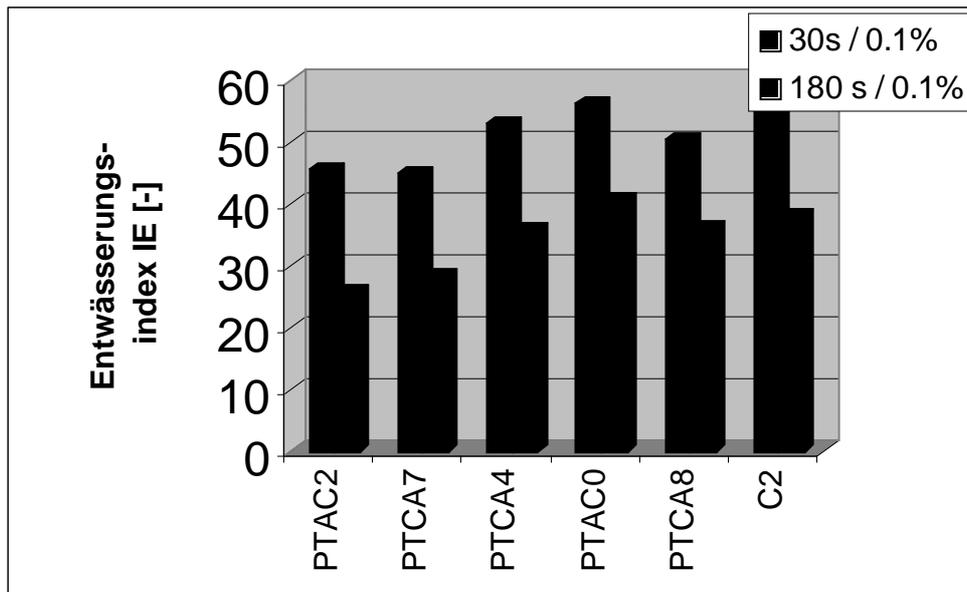


Abb. 6.7.2.1-2: Entwässerungsindex I_E nach fünf Minuten bei der Entwässerung von eingedicktem Hafenschlick ($TS = 24,0\%$) in der FEA, bei einer Polymerkonzentration von $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ für 0,1%ige Polymerlösungen bei einer Rührzeit von 30 bzw. 180 s.

Ein im Vergleich der Polymere untereinander ähnliches Verhalten wie bei den 0,5%igen FHM-Lösungen ergibt sich, bei insgesamt höheren I_E -Werten, für die 0,1%igen Polymerlösungen. Die besten Entwässerungsindices werden für die Proben PTAC0 und C2 erhalten, die schlechtesten für die hochmolekularen Proben PTAC2 und PTCA7. Für das Polymer mit der niedrigsten Molmasse (PTCA4) und das hochgeladene PTCA8 werden wieder durchschnittliche Entwässerungseffektivitäten erzielt.

Im Vergleich der Messungen mit 30 bzw. 180 s Konditionierungsdauer zeigt sich für alle sechs Polymere ein deutliches Absinken der Entwässerungseffektivität, bei Erhöhung der mechanischen Belastung. Betrachtet man das Verhältnis der Polymere untereinander, so lassen sich dagegen nur geringe Unterschiede feststellen. So zeigt die Probe PTCA8, die bei den 0,5%igen Lösungen bei der hohen Belastung das beste Entwässerungsverhalten besaß, bei beiden Rührzeiten nur ein durchschnittliches Entwässerungsverhalten. Betrachtet man die jeweilige Differenz der I_E -Werte der Messungen bei 30 und 180 s, so zeigt sich, daß diese für PTCA8 am geringsten ausfällt, was dafür spricht, daß diese am wenigsten anfällig auf mechanische Belastung reagiert.

Als Resultat der Messungen an der Labordruckfiltration läßt sich sagen, daß die Proben mit hohen Ladungsdichten (nicht zu hoch, wie für die Probe PTCA8 mit 90 mol-% gezeigt wurde)

und mittleren Molmassen (C2 und PTAC0) das beste Entwässerungsverhalten erzielen. Für Proben mit höherer (PTAC2 und PTCA7) sowie niedriger Molmasse (PTCA4) wurden deutlich schlechtere Entwässerungseffektivitäten ermittelt. Dieses gilt sowohl für die hohe als auch die niedrige mechanische Belastung.

6.7.2.2 MARECO-Pressen

Bei den Untersuchungen auf der MARECO-Pressen stand diesmal eine Auswerteeinheit zur Verfügung, mit deren Hilfe ein dem I_E -Wert entsprechender sogenannter PW-Wert über Flächenintegration bestimmt werden konnte. Auch hier gilt, daß je höher der Wert ist, desto besser ist die Entwässerungseffektivität. In Tabelle 6.7.2.2-A sind die PW-Werte der Messungen bei $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ für 0,5 und 0,1%ige FHM-Lösungen aufgeführt.

Tab. 6.7.2.2-A: PW-Wert nach dreißig Minuten bei der Entwässerung von eingedicktem Hafenschlick ($TS = 24,0\%$) in der MARECO-Pressen, bei einer Polymerkonzentration von $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ für 0,5%ige und 0,1%ige Polymerlösungen bei einer Rührzeit von 30 bzw. 180 s.

FHM	30 s / 0.5%	180 s / 0.5%	30 s / 0.1%	180 s / 0.1%
PTAC2	1,55	1,09	3,05	1,6
PTCA7	1,53	0,78	2,67	1,67
PTCA4	1,53	0,85	3,07	1,74
PTAC0	1,82	1,05	3,08	2,08
PTCA8	1,53	1	2,59	2,13
C2	1,31	1,01	2,87	1,88

Für eine bessere optische Darstellung sind in den nachfolgenden Abbildungen 6.7.2.2-1 (0,5%ige FHM-Lösungen) und 6.7.2.2-2 (0,1%ige FHM-Lösungen) die entsprechenden Ergebnisse zusätzlich als Blockdiagramme dargestellt. Es zeigt sich, daß mit den 0,5%igen Lösungen deutlich schlechtere Entwässerungseffektivitäten erzielt werden.

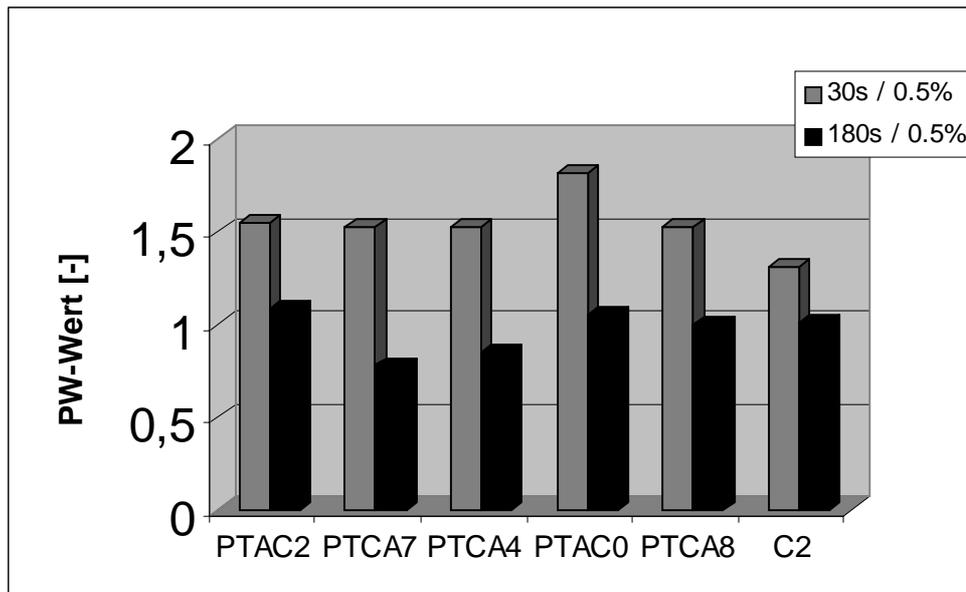


Abb. 6.7.2.2-1: PW-Wert nach dreißig Minuten bei der Entwässerung von eingedicktem Hafenschlick ($TS = 24,0\%$) in der MARECO-Press, bei einer Polymerkonzentration von $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ für 0,5%ige Polymerlösungen bei einer Rührzeit von 30 bzw. 180 s.

Für die 0,5%igen Lösungen zeigt sich auf der MARECO-Press ein Ergebnis, daß sich von den auf der Druckfiltrationsapparatur bestimmten Ergebnissen bei 30 s Rührzeit z.T. deutlich unterscheidet. Die höchste Entwässerungseffektivität wurde wieder mit PTAC0 erzielt, welches auch bei den FEA-Messungen eine gute Wirksamkeit zeigte. Die zweitbeste Entwässerungseffektivität wurde dagegen für das vergleichsweise hochmolekulare PTCA2, daß bei der Druckfiltration sehr schlechte Wirksamkeiten zeigte, bestimmt. Das schlechteste Ergebnis ergab sich für das hoch geladene C2, das auf der FEA eine gute Wirksamkeit zeigte. Bei höherer mechanischer Belastung zeigte dieses im Vergleich zu den anderen Flockungshilfsmitteln den geringsten Abfall des PW-Wertes, blieb aber noch unter dem Wert des PTAC2. Abgesehen von den Ergebnissen des C2 zeigt sich für den Vergleich der Konditionierungsdauer von 30 und 180 s vor allem, daß das FHM mit der höchsten Molmasse (PTCA7), wie bei fast allen FEA-Messungen, die niedrigste Entwässerungs-effektivität bewirkt.

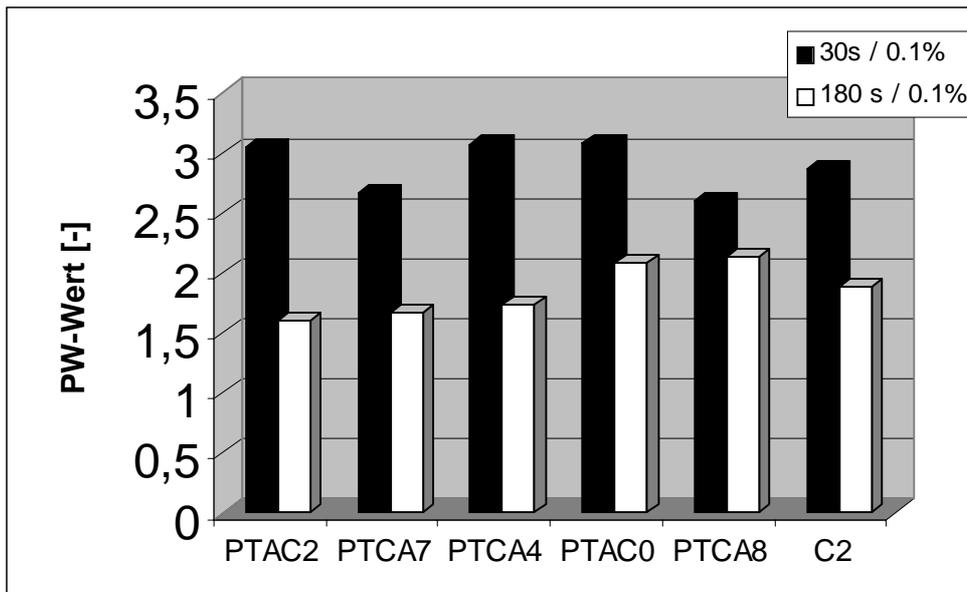


Abb. 6.7.2.2-2: PW-Wert nach dreißig Minuten bei der Entwässerung von eingedicktem Hafenschlick ($TS = 24,0\%$) in der MARECO-Pressen, bei einer Polymerkonzentration von $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ für 0,1%ige Polymerlösungen bei einer Rührzeit von 30 bzw. 180 s.

Bei Einsatz der 0,1%igen Polymerlösungen auf der MARECO-Pressen zeigen sich Ergebnisse, die sich mit denen der Druckfiltrationsapparatur besser vergleichen lassen. Bei der niedrigen Konditionierungsdauer ist das PTAC0 am effektivsten, gefolgt vom sehr niedrig molekularen PTCA4 und dem relativ hoch molekularen PTAC2. Bei Erhöhung der mechanischen Belastung ist auffällig, daß die beste Entwässerungseffektivität mit dem sehr hoch geladenen PTCA8 erzielt wird, welches bei 30 s Rührzeit die schlechteste Wirksamkeit besaß. Dies zeigt wiederum deutlich den positiven Einfluß hoher Ionizitäten bei starker mechanischer Belastung. Abgesehen vom PTCA8 findet sich für 0,1%ige Lösungen bei 180 s Rührzeit auf der MARECO-Pressen und der FEA die gleiche Wirksamkeitsreihenfolge für die anderen fünf Polymere.

Zusammenfassend lassen sich aus den Messungen mit den beiden Laborapparaten bei Betrachtung der 0,1%igen Polymerlösungen vergleichbare Schlüsse ziehen. Für die Molmasse zeigt sich, daß zu hohe Molmassen einen negativen Einfluß auf die Entwässerungseffektivität besitzen, so daß für das vorliegende Trennproblem eine "ideale" Molmasse existieren sollte, da Polymere mit zu niedrigen Molmassen ebenfalls schlechte Entwässerungseigenschaften besitzen. Diese optimale Molmasse dürfte allerdings für jede Ladungsdichte und Monomerstruktur unterschiedlich sein.

Hinsichtlich der Ladungsdichte zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Von den sechs hier eingesetzten FHM, die alle zu der Gruppe der hochgeladenen Polymere zählen, zeigten diejenigen die besten Eigenschaften, die Ladungsdichten von etwas über 50 mol-% besitzen. Mit der sehr hoch molekularen Probe PTCA8 konnten hingegen nur für Messungen bei hoher mechanischer Belastung gute Entwässerungseigenschaften festgestellt werden. Für die höhere Konditionierungsdauer wurden mit den höher geladenen FHM die besten Wirksamkeiten bestimmt, wobei für alle Polymere ein z.T. drastischer Abfall der Entwässerungseffektivität, bei Erhöhung der mechanischen Belastung, gemessen werden konnte. Da auch bei der niedrigeren Rührzeit insgesamt die höher geladenen Polymere die besten Wirksamkeiten zeigen, spricht dieses dafür, daß auch hier eine verhältnismäßig große mechanische Belastung auf die geflockte Suspension wirkt.

Bei Betrachtung der Messungen mit den 0,5%igen FHM-Lösungen zeigten sich einige Unterschiede zwischen den beiden Meßmethoden. Da aber mit den niedriger konzentrierten FHM-Lösungen deutlich bessere Entwässerungseffektivitäten erzielt werden konnten, ist eine Vernachlässigung der bei dieser Konzentration gewonnenen Ergebnisse vertretbar.

Insgesamt bestätigten die in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen die Erkenntnisse aus Kapitel 6.7.1 an einem hinsichtlich der Ladungsdichte enger gewählten Probensatz.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurden, wie im folgenden Kapitel beschrieben, mit dem entsprechenden Probensatz Messungen auf einer technisch relevanten Membranfilterpresse durchgeführt.

6.7.3 Technische Untersuchungen auf der Membranfilterpresse

Die folgenden Messungen mußten aufgrund des Aufbaus der Membranfilterpresse mit 0,2%igen Polymerlösungen durchgeführt werden. Ansonsten wäre es nicht möglich gewesen, die vorgesehenen Experimente unter ausreichender Variation der Einsatzkonzentration und mechanischer Belastung durchzuführen. Höhere Einsatzkonzentrationen waren wegen der hohen Viskosität der FHM-Lösungen nicht sinnvoll.

Nachfolgend wird eine Meßreihe diskutiert, bei der über das Verhältnis der Drehzahlen von Polymer- und Schlammpumpe die FHM-Einsatzkonzentration variiert wurde. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 6.7.3-A zusammengefaßt und zur besseren Übersicht in Abbildung 6.7.3-1 als Blockdiagramm dargestellt.

Weiterhin wird für ein festes Drehzahlverhältnis (d.h. feste Polymer-Einsatzkonzentration) die mechanische Belastung variiert. Dazu wurden zum einen beide Pumpen mit 50 Hz und zum anderen mit 100 Hz gefahren, wobei letzteres zu einer höheren Belastung durch höhere Fließgeschwindigkeiten und Drücke führen sollte. Die zugehörige Meßreihe ist in Tabelle 6.7.3-B zusammengefaßt und in Abbildung 6.7.3-2 dargestellt.

Tab. 6.7.3-A: Filtratvolumen nach zehn Minuten Preßzeit in Abhängigkeit der Polymerkonzentration (dargestellt über das Verhältnis von Schlamm- zu Polymerpumpe) bei Entwässerung auf einer Membranfilterpresse - Schlammpumpe bei 50 Hz

	Polymerpumpe (Pumpenverhältnis)		
	42Hz (1.25)	52 Hz (1.0)	68 Hz (0.75)
PTAC2	-	21	30
PTCA7	19,3	29	30,3
PTCA4	-	18	31
PTAC0	21	28	32,5
PTCA8	-	19,8	32,3
C2	23	28,5	33,5

Wie aus einem Blick auf die Tabelle ersichtlich wird, sind für die höchste Polymerkonzentration (Drehzahl der Polymerpumpe bei 68 Hz) die Werte für alle Polymere ähnlich, wobei für die effektivsten Polymere die Steigerung im Vergleich zur Messung bei einem Pumpenverhältnis von 1.0 relativ gering ausfällt. Bei dieser mittleren Polymerkonzentration ergeben sich dagegen stark unterschiedliche Filtratmengen für die einzelnen Polymere. Die Filtratmenge bei der niedrigsten Einsatzkonzentration (Pumpenverhältnis 1.25) wurde nur für die drei wirksamsten Polymere bestimmt. Es sollte gezeigt werden, wie stark der Abfall im Vergleich zur mittleren Konzentration ausfällt. Die wirklich vorliegenden Einsatzkonzentrationen konnten nur durch Aufnahme der Schlamm- und FHM-Lösungsverbräuche während der Messzeit abgeschätzt werden. So lassen sich in etwa folgende Einsatzkonzentrationen annehmen.

$$\text{Pumpenverhältnis } 1.25 \cong 1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$$

$$\text{Pumpenverhältnis } 1.00 \cong 1800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$$

$$\text{Pumpenverhältnis } 0.75 \cong 2100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$$

Insgesamt fällt auf, daß im Vergleich zu den Labormessungen relativ hohe Polymerkonzentrationen auf dieser Membrankammerfilterpresse zum Erreichen des

Optimums notwendig sind. Eine direkte Übertragbarkeit der ermittelten Einsatzkonzentrationen konnte schon bei vorhergegangenen Messungen nicht bestimmt werden¹.

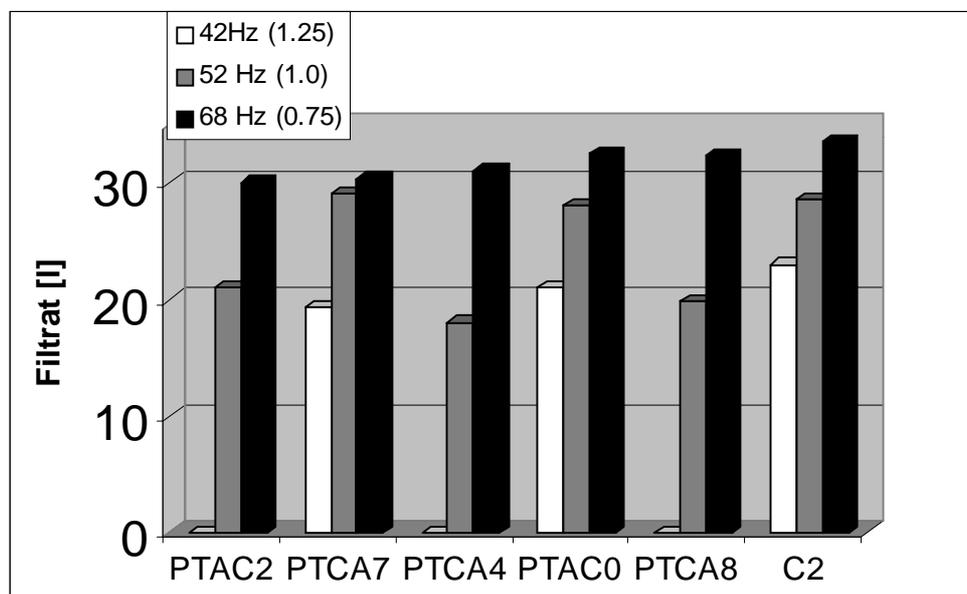


Abb. 6.7.3-1: Filtratvolumen nach zehn Minuten Preßzeit in Abhängigkeit der Polymerkonzentration (dargestellt über das Verhältnis von Schlamm- zu Polymerpumpe) bei Entwässerung auf einer Membranfilterpresse - Schlammpumpe bei 50 Hz

Bei Vergleich der erhaltenen Ergebnisse auf der Membranfilterpresse mit denen der Laboruntersuchungen zeigt sich, daß bei Betrachtung der höchsten Polymerkonzentration die größten Filtratmengen mit den höher geladenen Polymeren PTAC0 (32,5 l) und C2 (33,5 l) erzielt werden. Auch bei der mittleren Polymerkonzentration gehören diese beiden zu den drei effektivsten Polymeren. Die höchste Filtratmenge wird hier bei Verwendung von PTCA7 erzielt (29,0 l gegenüber 28,0 bzw. 28,5 l). Bei Einsatz dieses Polymers wird aber bei Erhöhung der Polymerkonzentration nur noch ein sehr geringer Anstieg auf 30,3 l gemessen. Ein sehr auffälliges Verhalten zeigt das sehr hoch geladene PTCA8, das bei der mittleren Einsatzkonzentration eine verhältnismäßig geringe Effektivität zeigt (19,8 l), während es bei der hohen Einsatzkonzentration mit 32,3 l fast die gleiche Wirksamkeit wie das PTAC0 zeigt. Bei der höchsten Konzentration werden die niedrigsten Filtratmengen von den hochmolekularen Polymeren PTCA2 und PTCA7 erreicht, wobei letzteres bei geringeren Einsatzkonzentrationen eine sehr gute Wirksamkeit besitzt. Ebenso ergibt sich für das FHM mit der niedrigsten Molmasse (PTCA4) ein insgesamt schlechtes Entwässerungsverhalten.

¹ Parker S. (1993)

Betrachtet man die nachfolgend dargestellten Ergebnisse der Messungen bei einem Pumpenverhältnis von 1,0 für Pumpendrehzahlen von 50 bzw. 100 Hz, so fällt zuerst auf, daß die bei 100 Hz erhaltenen Filtratmengen deutlich höher liegen.

Tab. 6.7.3-B: Filtratvolumen nach zehn Minuten Preßzeit in Abhängigkeit der Fördergeschwindigkeit (dargestellt über die Frequenz der Schlammpumpe) bei Pumpenverhältnis von 1,0 zwischen Polymer- und Schlammpumpe

	Pumpenfrequenz	
	50 Hz	100 Hz
PTAC2	21	30
PTCA7	29	33,5
PTCA4	18	33,25
PTAC0	28	35,75
PTCA8	19,8	33,5
C2	28,5	35,5

Dies liegt daran, daß die durch die erhöhte Förderleistung die Kammern schneller gefüllt werden können, womit zu Beginn mehr Filtrat abgegeben wird. Da 100 Hz die maximale Förderleistung der Pumpen ist, war es nicht möglich höhere Polymerkonzentrationen unter diesen Bedingungen zu vermessen.

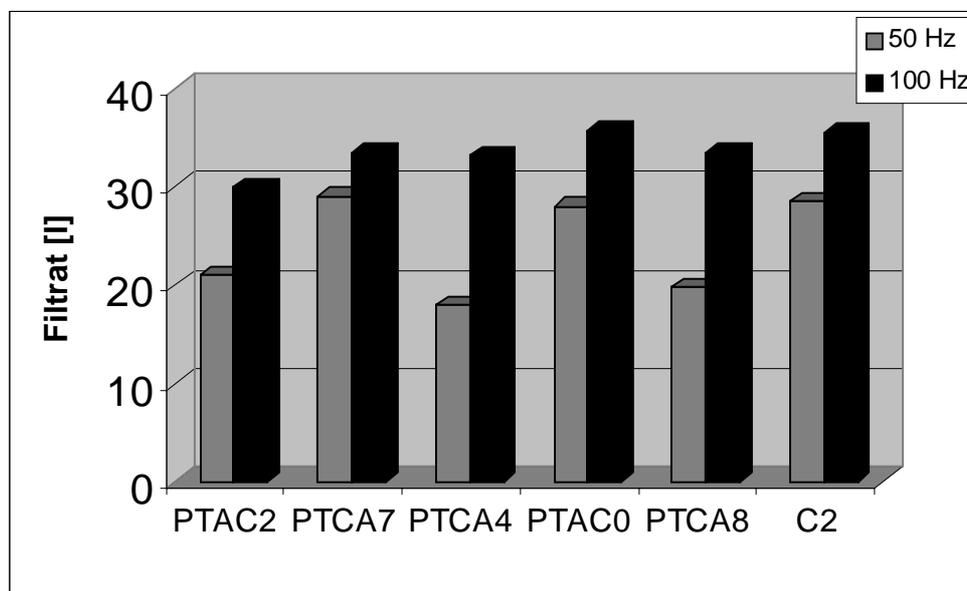


Abb. 6.7.3-2: Filtratvolumen nach zehn Minuten Preßzeit in Abhängigkeit der Fördergeschwindigkeit (dargestellt über die Frequenz der Schlammpumpe) bei einem Pumpenverhältnis von 1,0 zwischen Polymer- und Schlammpumpe

Insgesamt läßt sich durch Erhöhung der Pumpenfrequenz keine Steigerung des Gesamtfiltrats erreichen. So wurde z.B. für PTAC0 nach 20 Minuten bei 50 Hz ein Filtrat von 42,5l und bei 100 Hz von 44,0 l bestimmt.

Bei Vergleich der Messungen bei den verschiedenen Förderleistungen der Pumpen fällt auf, daß die erhaltenen Filtratmengen bei der höheren Frequenz viel näher zusammen liegen. Das beste Entwässerungsergebnis wird bei beiden Frequenzen mit den FHM PTAC0 und C2 erzielt. Entsprechend wird mit PTAC2 in beiden Meßreihen die niedrigste Filtratmenge erhalten. Unterschiede ergeben sich für das sehr hoch geladene PTCA8 und das eher nieder molekulare PTAC4. Beide Polymere sind bei der niedrigen Frequenz verhältnismäßig schlecht wirksam, liegen im Vergleich der Filtratmengen bei der höheren Pumpendrehzahl aber deutlich über dem Wert, der mit PTCA2 erzielt wird.

6.7.4 Fazit der Untersuchungen mit hochgeladenen synthetischen FHM

Vergleicht man die mit dem zweiten Probensatz an der Membranfilterpresse erzielten Ergebnisse (insbesondere die Messung bei einem Pumpenverhältnis von 0.75 und einer Drehzahl der Schlammpumpe von 50Hz) mit denen der Labormethoden (hierbei insbesondere die Messungen mit den 0,1%igen Lösungen), so lassen sich verschiedene Schlußfolgerungen ziehen. Das Verhältnis der Wirksamkeiten der einzelnen Polymere, wie es auf der Kammerfilterpresse gefunden wurde, läßt sich in den Laborversuchen sehr gut reproduzieren, insbesondere bei Betrachtung der Messungen mit einer Konditionierungsdauer von 180 s. Als die am besten einsetzbaren Polymere erwiesen sich dabei PTAC0 und C2, die mit Ladungsdichten von 58 bzw. 51 mol-% stark geladen sind. Die schlechtesten Ergebnisse wurden im Gegensatz dazu mit den beiden Polymeren mit den höchsten Molmassen (PTCA7 und PTAC2) erzielt.

Für das extrem hochgeladene PTCA8 konnte gezeigt werden, daß seine Wirksamkeit im Verhältnis zu den anderen Polymeren bei steigender mechanischer Belastung besser wurde, d.h. der Rückgang der Entwässerungseffektivität bei Erhöhung der Belastung weniger stark ausfiel.

Für die Bewertung der Labormethoden kann gesagt werden, daß insbesondere die auf der FEA erhaltenen Ergebnisse eine gute Übereinstimmung mit den technischen Ergebnissen zeigen. Bei Vergleich der auf der MARECO-Presse ermittelten Werte zeigen sich stärkere

Abweichungen, wobei hier auch deutlichere Unterschiede zwischen den Messungen bei 30 und 180 s Rührdauer auftraten, wie z.B. bei der Probe PTCA8 zu beobachten.

Ein Erklärungsversuch für das in diesem Kapitel aufgezeigte Entwässerungsverhalten der Polymere beruht auf der Annahme, daß es durch die mechanische Beanspruchung, der über Brückenbildung entstandenen Flocken, zu einer irreversiblen Zerstörung dieser Verbrückung kommt. Dabei ist anzunehmen, daß eine Degradation der Polymerketten innerhalb der nicht an der Oberfläche adsorbierten Bereiche stattfindet. Ein Ablösen der Polymerketten von der Oberfläche ist aufgrund der hohen Zahl von Adsorptionsstellen nicht zu erwarten. Durch die Verringerung der Molmassen der Polymerketten gewinnt bei der erneuten Ausbildung der Flocken die Mosaikhaftung an Bedeutung, da die verbleibenden Polymerketten für eine Brückenbildung weniger geeignet sein. Für die mit kurzkettigeren Polymeren verstärkt auftretende Mosaikhaftung sind nun aber hohe Ladungsdichten von Vorteil.

Ein solcher Übergang von der Brückenbildung zur Mosaikhaftung sollte mit Hilfe von Zeta-Potential-Messungen detektierbar sein. Leider konnte im Rahmen dieser Arbeit kein reproduzierbares Meßsystem für die Messungen am Zetasizer entwickelt werden, die solche Messungen unter Berücksichtigung der mechanischen Belastung ermöglichen. Im Hinblick auf einen Nachweis der angenommenen Mechanismen sollte dieses weiter verfolgt werden.

7. Resümee und Ausblick

Im Rahmen der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden zwei Aspekte der Fest/Flüssig-Trennung am System Hafenschlick untersucht. Zum einen wurde die Möglichkeit geprüft, bei der auf der Anlage METHA durchgeführten Entwässerung, eines oder mehrere der eingesetzten synthetischen Flockungshilfsmittel durch solche auf Basis nachwachsender Rohstoffe zu ersetzen. Besonderes Interesse wurde dabei dem möglichen Ersatz der synthetischen Polykationen auf Polyacrylamid-Basis durch kationische Stärken entgegengebracht.

In Laboruntersuchungen und technisch relevanten Versuchen auf einer Membranfilterpresse konnte gezeigt werden, daß es beim Einsatz kationischer Stärken möglich ist, sehr gute Entwässerungseffektivitäten zu erzielen. Dabei ist es notwendig, diese in Dualsystemen mit hochmolekularen synthetischen Polyanionen auf Polyacrylamid-Basis zu kombinieren. Bei diesen Dualsystemen liegen die erzielten maximalen Entwässerungseffektivitäten sowohl im Laborversuch als auch auf der Membranfilterpresse im Bereich der Ergebnisse, die mit den technisch auf der METHA eingesetzten Systemen erzielt werden. Dabei liegen die optimalen Einsatzkonzentrationen der kationischen Stärke in der Kammerfilterpresse um den Faktor Zwei bis Drei über dem der synthetischen Polykationen. Bei der Frage nach einem wirtschaftlichen Einsatz der kationischen Stärke ist somit der eventuelle Herstellungspreis der Stärken wichtig. Da dieser mit ca. drei DM deutlich unter dem Verkaufspreis der synthetischen Flockungshilfsmittel von ca. sechs bis sieben DM liegt, ist auch aus ökonomischer Sicht ein Einsatz interessant. Im Rahmen der Arbeit konnten aber einige, für die Deponierung des entwässerten Schlicks, wichtige bodenmechanische Parameter nicht untersucht werden. Für eine technische Umsetzung muß deren Einhaltung ebenfalls garantiert werden können.

Für eine weitere Optimierung der Dualsysteme mit kationischen Stärken stehen noch eine Reihe von Wegen offen. Zum einen besteht die Möglichkeit Wahl und Einsatzkonzentration des Polyanions zu verändern, da dieses insbesondere bei den technischen Versuchen nicht ausreichend variiert werden konnte. Auch erscheint eine weitere Optimierung der Synthese der kationischen Stärken sinnvoll. Dabei sollte ein besonderes Interesse auf eine noch schonendere Synthese, d.h. Erhalt eines möglichst großen Volumenbedarfs und die Variation der nativen Ausgangsstärke gelegt werden. Die Bedeutung der als Ausgangsprodukt dienenden nativen Stärke konnte in einer separaten Versuchsreihe nur in Ansätzen untersucht werden. Es zeigte sich ein starker Einfluß auf die Ergebnisse der Mono- und der

Dualflockung. Gleichzeitig sollte eine weitere Erhöhung des durchschnittlichen Substitutionsgrades angestrebt werden, da hierdurch eine weitere Verringerung der notwendigen Einsatzkonzentrationen möglich erscheint. Im Rahmen solcher Untersuchungen sollte aber auch der Frage der biologischen Abbaubarkeit dieser hoch kationisierten Stärkederivate eine verstärkte Aufmerksamkeit gewidmet werden. Durch den Einsatz der parallel zu den kationischen Stärken untersuchten anionischen Pseudopolysacchariden konnte keine technisch relevante Steigerung der Entwässerungseffektivität erzielt werden. Dieses lag vermutlich in der geringen Raumerfüllung dieser Polymere begründet, die nicht in der Lage sind, eine Flockung nach dem Brückenbildungsmechanismus zu fördern, wie es bei den hochmolekularen synthetischen Polyanionen der Fall ist.

Hinsichtlich der Stabilität der gebildeten Flocken gegenüber mechanischer Belastung zeigte sich, daß alle Dualsysteme relativ empfindlich darauf reagierten, wobei die Systeme mit kationischen Stärken die größere Empfindlichkeit zeigten. Für solche Systeme empfehlen sich technische Entwässerungsapparaturen, bei denen die Belastung möglichst gering ist.

Bei den begleitenden Zeta-Potential-Messungen konnten für die Dualsysteme Zeta-Potentiale gemessen werden, die auf einen Brückenbildungsmechanismus hinweisen. Es konnte in diesen Fällen nur ein geringer Potentialanstieg detektiert werden, auch wenn, wie bei den kationischen Stärken, die Monoflockung nach dem Prinzip der Mosaikhaftung verläuft. Hierbei waren keine Messungen unter Berücksichtigung der mechanischen Belastung möglich. Dieses wäre für eine weitere Klärung der Effekte, die bei der Zerstörung und erneuten Bildung der Flocken eine Rolle spielen, wünschenswert, so daß hier weiterer Untersuchungsbedarf besteht.

Die andere Fragestellung, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, betraf den Einfluß der strukturellen Parameter Ladungsdichte und Molmasse synthetischer Polykationen bei der Entwässerung der mit PDADMAC und PAAM-AA voreingedickten Hafenschlick-Suspension. Dabei wurden diese mit zwei verschiedenen Labormethoden (FEA und MARECO-Pressen) und an der technisch relevanten Membranfilterpresse, unter besonderer Berücksichtigung der mechanischen Belastung (über Variation der Rührzeit) untersucht.

Im ersten Schritt wurde eine Probenreihe mit stark unterschiedlichen Molmassen und Ladungsdichten mit den beiden Labormethoden, bei hoher mechanischer Belastung, vermessen. Dabei zeigte sich, daß die besten Ergebnisse mit den hochgeladenen Polykationen, d.h. Proben mit Ladungsdichten im Bereich von 50 mol-%, erzielt wurden. Für die Molmassen zeigte sich, daß diese nicht so weit wie möglich gesteigert werden müssen, um eine optimale Entwässerung zu erzielen. Insgesamt ergab sich für diese Probenreihe eine gute

Übereinstimmung der Ergebnisse an den beiden Labormethoden, wobei für einzelne Polymere auch deutliche Differenzen bestimmt wurden.

Für die zweite Reihe von Polymeren, die zusätzlich zu den Laborversuchen auf der Membranfilterpresse vermessen wurden, wurden FHM hoher Ladungsdichten ausgewählt. Die Messungen wurden unter Variation der mechanischen Belastung, durch Wahl zweier unterschiedlicher Rührzeiten, durchgeführt. Dabei konnten die Ergebnisse der ersten Meßreihe genauer quantifiziert werden. Es wurde gezeigt, daß insbesondere bei der niedrigeren mechanischen Belastung zu hohe Ladungsdichten zu keiner Verbesserung der Entwässerung führen. So besaß die Probe PTCA8, mit einer Ladungsdichte von 90 mol-%, eine deutlich schlechtere Wirksamkeit als die Proben mit Ladungsdichten von knapp über 50 mol-%. Auch hinsichtlich der Molmasse zeigte sich, daß ein Optimaverhalten auftritt, da zu hohe Molmassen keinen positiven Einfluß auf die Entwässerungseffektivität besitzen.

Für die höhere Konditionierungsdauer wurde herausgefunden, daß das FHM PTCA8 mit der extrem hohen Ladungsdichte am wenigsten empfindlich auf die höhere Belastung reagiert. Es zeigen hier noch eine Reihe von FHM ein besseres Entwässerungsverhalten, aber der Effektivitätsrückgang fällt im Vergleich zur niedrigeren Rührzeit am geringsten aus. Auch hier ist zu sehen, daß unter den meisten Meßbedingungen an den beiden Laborgeräten Ergebnisse erhalten werden, die sich nur für einzelne Polymere unterscheiden, insgesamt aber den gleichen Trend aufzeigen. Bei Betrachtung der Ergebnisse der technischen Untersuchungen auf der Membranfilterpresse zeigen die gleichen Polymere die höchsten Wirksamkeiten.

Bei Vergleich der mechanischen Belastung an der Kammerfilterpresse zeigt sich, daß bei höherer Förderleistung, was einer höheren mechanischen Belastung entspricht, nach zehn Minuten Presszeit deutlich höhere Filtratmengen erhalten werden, da die Kammern schneller gefüllt werden. Aus der stärkeren Belastung ergibt sich weiterhin, daß die Polymere mit den höchsten Ladungsdichten am wenigsten empfindlich reagieren. So ist das am höchsten geladene Polymer PTCA8 bei der niedrigen Belastung verhältnismäßig schlecht wirksam, während es bei der höheren Förderleistung fast die gleiche Effektivität wie die besten Polymere besitzt. Auch hier zeigen die Polymere mit Ladungsdichten knapp über 50 mol-% die besten Wirksamkeiten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß unter Berücksichtigung, der auf allen Anlagen unterschiedlichen Empfindlichkeit, gegenüber der mechanischen Vorbelastung der Flocken, eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung der Laborergebnisse mit denen auf der Membranfilterpresse gefunden wird. Dabei passen die Ergebnisse, die auf der FEA erzielt

wurden, besser als die entsprechenden Werte mit der MARECO-Pressen. Dieses ist insofern erstaunlich, da diese speziell für die Simulation von Kammerfilterpressen entworfen wurde.

Für eine weitere Untersuchung der hier vorliegenden Flockungsmechanismen, insbesondere dem Einfluß der mechanischen Belastung auf die Zerstörung und Wiederausbildung in den geflockten Systemen, dürften angepasste Zeta-Potential-Messungen sehr hilfreich sein. Diese könnten aufzeigen, ob eine Degradation der Polymerketten stattfindet. Diese müßte in Flockungsmechanismen resultieren, bei denen verstärkt Mosaikhaftungseffekte eine Rolle spielen, was wiederum am Zeta-Potential zu messen sein sollte. Messungen, die bisher noch nicht reproduzierbar durchgeführt werden konnten, könnten dieses besser erklären.

Zusammenfassend konnten in dieser Arbeit mehrere Fragestellungen zur Thematik der Entwässerung einer Hafenschlick-Suspension im technischen und Labormaßstab behandelt werden. Dabei zeigte sich, wie und unter welchen Bedingungen Laborergebnisse auf eine technisch relevante Anlage übertragbar sind und daß ein Austausch synthetischer Polykationen gegen kationische Stärken bei Hafenschlick technisch möglich erscheint.

8. Anhang

8.1 Experimenteller Teil

8.1.1 Herstellung von Flockungshilfsmittel-Lösungen

Für die Untersuchungen zur Entwässerungseffektivität und zum Adsorptionsverhalten wurden die kationischen Stärken in eine Polyethylenflasche eingewogen und mit der benötigten Menge an Leitungswasser aufgefüllt. Je nach Löslichkeit wurden diese für einen Zeitraum von zwei bis sieben Tagen auf dem Schütteltisch gestellt. Im Falle von synthetischen Polyelektrolyten erfolgte das Ansetzen durch Einrühren des Polymers in das Leitungswasser unter Rühren auf einem Magnetrührer.

Bei den Messungen an der Membrankammerfilterpresse wurden die Lösungen durch Einrühren des Polymers zu Brauchwasser der METHA, unter Rühren mit einem KPG-Rührer, hergestellt.

8.1.2 Untersuchungen zum Entwässerungsverhalten von Schlamm-suspensionen

8.1.2.1 Druckfiltrationstests

Zur Bestimmung der Trenneffektivität bei der Druckfiltration von Schlammsuspensionen wurde eine patentierte Flockungs- und Entwässerungsapparatur (Eigenbau, Arbeitskreis Prof. Dr. W.-M. Kulicke, Universität Hamburg) verwendet. Im Druckbehälter der Apparatur wurden 100 g der jeweiligen Hafenschlick-Suspension eingefüllt. Anschließend wurde eine Korrekturmenge an Leitungswasser zugegeben, um eine konstante Gesamtmasse der Ansätze (Suspension + Leitungswasser + FHM-Lösung) von 125 g zu gewährleisten.

Die Schlammsuspension wurde zunächst bei einer Drehzahl von $500 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ (Laborrührer) homogenisiert und danach unter Rühren eine 0,1 bis 0,2 %ige FHM-Lösung mit Hilfe von Einmalspritzen zudosiert. Im Falle von Monoflockungsversuchen hing die Vermischdauer davon ab, eine wie hohe mechanische Belastung simuliert werden sollte. Die niedrigste Zeitspanne betrug 30 s.

Bei Experimenten zur Dualflockung erfolgte eine aufeinander folgende Dosierung der entgegengesetzt geladenen Polymere, wobei nach Zugabe des ersten eine Minute lang gerührt wurde und nach Zugabe des zweiten die Rührzeit wieder von der vorgegebenen mechanischen Belastung abhing. Nach einer anschließenden Ruhezeit von einer Minute wurde der geflockte Schlamm bei einem Preßdruck von 3 bar 180 Sekunden lang entwässert.

Bei einzelnen Untersuchungen wurden abweichende Rührzeiten eingesetzt, die an entsprechender Stelle gesondert aufgeführt werden.

8.1.2.2 Sedimentationstests

Für die Sedimentationsuntersuchungen wurden 800 ml der nicht eingedickten Hafenschlick-Suspension mit der entsprechenden Polymerlösung und Leitungswasser auf 1000 ml aufgefüllt und im Becherglas mit einem Magnetrührer bei $1000 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ für eine bzw. fünf Minuten gerührt und in den Imhoff-Trichter gefüllt und über dreißig Minuten die Veränderung des Sedimentsvolumens bestimmt.

8.1.2.3 Messungen auf MARECO-Pressen

Für die Messungen auf der MARECO-Pressen wurden jeweils 300 ml der eingedickten Schlick-Suspension mit der entsprechenden Menge an 0,2%iger Polymerlösung vermischt und in einem Becherglas bei $1000 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ für zehn Minuten (Kap. 6.7.1.2) bzw. 30 bzw. 180 s mit einem Vier-Finger-Rührer bei $1000 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ (Kap. 6.7.2.2) gerührt.

Die geflockte Suspension wurde anschließend in den Probenbehälter gefüllt und diese bei ca. 2-6 bar Druck für 30 Minuten entwässert.

8.1.2.4 Messungen auf der Membranfilterpresse

Für die Messungen standen zwei Membranfilterpressen zur Verfügung. Für die in Kapitel 6.4.1 beschriebenen Membranfilterpresse wurde eine per Sedimentation in einer Eindickspitze aufkonzentrierte Hafenschlick-Suspension verwendet. Diese wurde im Vorlagebehälter mit der Flockungshilfsmittel-Lösung versetzt und unter Rühren über eine

Exzentrerschneckenpumpe in die Kammern gefördert. Diese wurden für sechzig Minuten mit Druck beaufschlagt (max. 8-10 bar) und dann für weitere fünfzehn Minuten über die Membran bei max. 15 bar gepresst.

Bei der in den Kapiteln 6.4.5 und 6.7.3 eingesetzten Membranfilterpresse wurde die auf der Anlage METHA voreingedickte Hafenschlick-Suspension verwendet. Diese wurde vom Vorlagebehälter über eine Exzentrerschneckenpumpe in die Kammern transportiert, wobei die FHM-Lösungen erst nach dieser Schlammpumpe über eine eigene Polymerpumpe zudosiert wurden. Die Bestimmung der Polymerkonzentration erfolgte über Messung der Schlamm- und Polymerverbräuche in den ersten zehn Minuten der Preßzeit. Insgesamt wird über dreißig Minuten mit max. 8 bis 10 bar entwässert und nachfolgend für fünfzehn Minuten über die Membran mit 15 bar beaufschlagt.

8.1.3 Analytik von Schlammsuspensionen

8.1.3.1 Bestimmung des Trockenrückstandes

Vor der Einwaage wurde die Schlammsuspension durch starkes Rühren (Magnetrührer) homogenisiert. Dann wurden ca. 50 g in Bechergläser eingefüllt, die zuvor bis zur Massenkonzanz getrocknet und im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Die Proben- gläser wurden im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Massenkonzanz getrocknet und die Auswaage nach Abkühlung im Exsikkator ermittelt.

8.1.3.2 Bestimmung des Glühverlustes

Für die Bestimmung des Glühverlustes, d.h. der Anteil der thermisch unbeständigen Verbindungen an der Trockenmasse, wurde der Trockenrückstand (ca. 2 g) in Tiegel eingewogen, die zuvor bis zur Massenkonzanz geglüht und auf Raumtemperatur im Exsikkator abgekühlt wurden. In einem Muffelofen (Modell N5/R) der Firma Nabertherm (Lilienthal, Deutschland) wurden die Tiegel mit der Probensubstanz bei 550 °C bis zur Massenkonzanz erhitzt und anschließend im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus der Masse der Verbrennungsrückstände, die durch Differenzwägung ermittelt wurden, ergab sich der Glühverlust.

8.1.3.3 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der suspendierten Feststoffe wurde ein MasterSizer S (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK) eingesetzt, der nach dem Prinzip der Laserdiffraktometrie arbeitet. Die Messung erfolgte bei einer ca. 50fachen Verdünnung der Suspension, so daß am Gerät eine Obscuration (Verdunkelung) von etwa 12% abgelesen werden konnte. Die gemessenen Intensitätsverteilungen wurden auf Basis der MIE-Theorie ausgewertet, wobei ein realer Brechungsindex von 1,33 (Wasser) vorgegeben wurde.

8.1.4 Analytik von Polymeren

8.1.4.1 Bestimmung des Trockengehaltes

Für die Bestimmung der Trockengehalte wurden 25 ml- Bechergläser verwendet, die zuvor im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet und im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. In die Bechergläser wurden 0,2 bis 1,0 g des Flockungshilfsmittels eingewogen, die Proben im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet und die Auswaage nach Abkühlung im Exsikkator ermittelt.

8.1.4.2 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C -Hochauflösungs-NMR-Spektren (IGATED) wurden mit einem MSL 300-Spektrometer (Bruker, Karlsruhe, Deutschland) unter Verwendung eines 10 mm ^{13}C - ^1H -Dual-Probenkopfes mit ^2H -Lock und eines Steuerrechners (Typ Aspect 3000, Bruker) bei einer Meßfrequenz von 75,47 MHz und einer Temperatur von 80 °C aufgenommen. Zur Aufnahme der IGATED-Spektren wurde das Pulsprogramm IGATED.PC und für die breitbandenkoppelten Spektren das Pulsprogramm CYCLOS.PC verwendet. Bei einem Pulswinkel von 90 ° und einem Relaxationsdelay von 5 Sekunden wurden mindestens 5000 Aufnahmen akkumuliert. Als Referenz der chemischen Verschiebung diente Trimethylsilylpropionsäure-d₄-Natrium-salz (*Qualität*: Uvasol, Merck). Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software WINNMR(1D) der Firma Bruker Frantzen Analytik (Bremen, Deutschland).

Probenpräparation für die ¹³C-NMR-Spektroskopie

Etwa 0,5 g des ultraschallabgebauten und gefriergetrockneten Polymers (siehe Abschnitte 8.1.4.3 und 8.1.4.4), ca. 5 g D₂O als Lösungsmittel und ca. 30 mg Trimethylsilylpropionsäure-d₄-Natriumsalz als Referenzsubstanz wurden eingewogen. Um klare Lösungen zu erhalten, wurden diese Ansätze 24 Stunden lang bei 80 °C homogenisiert und anschließend in NMR-Meßröhrchen überführt.

8.1.4.3 Ultraschallabbau

Zur Molmassenreduzierung wurden die Proben durch Ultraschall abgebaut. Dies erfolgte mit einem Sonifier W-450 der Firma Branson Schallkraft GmbH (Heusenstamm, Deutschland) mit einem ¾-Zoll Titanresonator bei mittlerer Leistungsstufe. Das Lösungsvolumen betrug etwa 200 ml bei einer Konzentration von ca. 0,5% und die Beschallungszeit 90 Minuten. Durch Thermostatisierung mit einem Kryostaten des Typs Lauda K4 der Firma Meßgeräte Werk Lauda KG (Lauda-Königshofen) konnte im Beschallungsraum eine Temperatur von weniger als 30 °C eingehalten werden (Kühlmittel: Ethanol, Temperaturvorwahl: -25 °C). Der Titanantrieb wurde unter Verwendung einer Laborzentrifuge des Typs Z383 der Firma Hermle (Wehingen, Deutschland) bei 10000 U·min⁻¹ abgetrennt. Die Zentrifugationsdauer betrug 15 Minuten. Danach wurde die überstehende Lösung durch vorsichtiges Abdekantieren in einen Rundkolben überführt und gefriergetrocknet.

8.1.4.4 Gefriertrocknung

Die aus dem Ultraschallabbau erhaltenen Probenlösung (ca. 200 mL) wurde in einen 500 mL-Rundkolben überführt und unter Rotation in einem Kältebad (Kühlmittel: Ethanol, Temperaturvorwahl: - 25 °C) eingefroren. Anschließend wurde die eingefrorenen Lösung mit Hilfe einer Gefriertrocknungsanlage im Ölpumpenvakuum gefriergetrocknet. Nach der Trocknung fällt das ultraschall-abgebaute Polymer als voluminöser weißer Feststoff oder z.T. in kristalliner Form an.

8.1.4.5 Viskosimetrie

Die viskosimetrischen Messungen wurden mit einem Mikro-Kapillarviskosimeter nach UBBELOHDE von Typ Ic der Firma Schott-Geräte GmbH (Hofheim a. Ts., Deutschland) bei 25 °C durchgeführt. Zur automatischen Bestimmung der Durchlaufzeiten diente ein Viscoboy 2 der Firma Lauda (Lauda-Königshofen, Deutschland).

8.1.5 Laser-Doppler-Anemometrie (Zetapotential-Bestimmung)

Die Zetapotential-Bestimmungen von Schlammpartikeln erfolgten mit einem ZetaSizer 3000 der Firma Malvern Instruments Ltd. (Malvern, UK). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25 °C und einer Feldstärke von $29,5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ durchgeführt. Für jede Probe wurden unter Verwendung der Software PCS for Windows (Version 1.32, Malvern Instruments Ltd.) 8-10 Meßwerte sukzessive aufgenommen und daraus das arithmetrische Mittel berechnet. Zur Kalibrierung des Gerätes diente ein Standard-Latex (DTS5050, Malvern Instruments Ltd.) in einem pH9-Puffer.

Probenpräparation für die Zetapotential-Messungen

Zunächst erfolgte eine Abtrennung von Langfasern durch Filtration der Suspensionen über ein 1 mm-Sieb. Zudem war es notwendig, die Schlämme mit einer entsprechenden Menge an Leitungswasser zu verdünnen. Der Verdünnungsfaktoren betrug dabei 100 bzw. 200. In einem Becherglas wurden 200 g der verdünnten Suspensionen bei einer Drehzahl von $500 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ (Magnetrührer) homogenisiert und danach unter Rühren eine 0,1 bis 0,2 %ige FHM-Lösung mit Hilfe einer Mikroliterspritze zudosiert. Nach einer Konditionierungszeit von 1 min (Monoflockung) bzw. 2 min (Dualflockung) wurden ca. 10 ml der geflockten Suspension aus dem Ansatz entnommen und in die Meßzelle des Zetasizers überführt.

8.1.6 Polyelektrolyttitration mit Partikelladungsdetektor

Der kationische Bedarf der anionischen Pseudopolysaccharide wurde mit einem Partikelladungsdetektor PCD 03 pH der Firma Müttek Analytik GmbH (Herrsching, Deutschland) ermittelt. Dazu wurden 10 ml der einer 0,1%igen Probenlösung in die Meßzelle

eingefüllt, das Gerät eingeschaltet und nach einer Wartezeit von etwa 5 min die Titration gestartet, da sich dann ein in etwa konstantes Strömungspotential eingestellt hatte. Als Titrationsmittel diente eine 0,001 N-PDADMAC-Lösung, die unter Einsatz eines Autotitrators vom Typ DL21 der Firma Mettler-Toledo GmbH (Giessen, Deutschland) in die Probenvorlage dosiert wurde.

8.2 Sicherheitshinweise

Natrium-polyacrylat

Gefahrenhinweise: Xi (reizend wirkender Stoff)

R-Sätze: 36/38, S-Sätze: 26-36

Entsorgung: 14

WGK: 1 (schwach wassergefährdender Stoff)

Poly(acryamid-co-Na-acrylat)

Flammpunkt: > 160 °C

WGK: 1 (schwach wassergefährdender Stoff)

Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)

WGK: 2 (wassergefährdender Stoff)

8.3 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AGU	Anhydroglucoseeinheit
AOX	Organische Halogenverbindung
APT	Attached Proton Test
ARGE	Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Elbe
BB	Breitbandentkopplung
ccc	critical coagulation concentration
CCD	charge coupled device

CST	capillary suction time
DS	degree of substitution / durchschnittlicher Substitutionsgrad
EA	Elementaranalyse
FEA	<u>F</u>lockung- und <u>E</u>ntwässerungs<u>a</u>pparatur
FFFF	Querflußfraktionierung (<i>engl. Flow-Field-Flow-Field fractionation</i>)
FA	Flocculating Agent
FHM	Flockungshilfsmittel
FOQUELS	Faseroptische Quasielastische Lichtstreuung
GV	Glühverlust
HS	Hafenschlick
ICP-AES	Atom-Emissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IEP	isoelektrischer Punkt
IGATED	Inverse gated decoupling
KS	Kationische Stärke
LD	Laserdiffraktometrie
LD	Ladungsdichte
LDA	Laser-Doppler-Anemometrie
LD₅₀	tödliche Dosis
Lsm	Lösungsmittel
MALLS	Vielwinkellaserlichtstreuung (<i>engl. Multi angle laser light scattering</i>)
METHA	<u>M</u>echanische <u>T</u>rennung von <u>H</u>afensedimenten
NIR	Naher Infrarotbereich
NMR	Kernresonanzspektroskopie (<i>engl. nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>)
NOE	Nuclear Overhauser Effect
pH	negativer dekadischer Logarithmus der H₃O⁺-Ionenkonzentration
PA	Polyanion
PAA	Poly(Na-acrylat)
PAAm/AA	Poly(acrylamid-co-Na-acrylat)
PCD	Partikelladungsdetektor (<i>engl. particle charge detector</i>)
PCS	Photokorrelationsspektroskopie
PDADMAC	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)
PEL	Polyelektrolyt
PES-Na	Natrium-polyethensulfonat

PK	Polykation
PTAC	Poly(acrylamid-co-N,N,N,-trimethylammonium-ethylacrylat)-chlorid
PTCA	Poly(acrylamid-co-(N,N,N,-trimethylammonium-propylchlorid)-acrylamid
PTFE	Polytetrafluorethen
PTMAC	Poly(acrylamid-co-N,N,N,-trimethylammonium-ethylmethacrylat)-chlorid
QUELS	Quasielastische Lichtstreuung
SARA	<u>Sp</u> ülfeld- <u>A</u> bwasser- <u>R</u> einigungs <u>a</u> nlage
TA	Technische Anleitung
TR	Trockenrückstand
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WS	Wirksubstanz

Symbole

a	Partikelradius [nm]; Exponent der $[\eta]$ -M-Beziehung (Formfaktor)
A	HAMAKER-Konstante [J]
c	Konzentration [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
$c_{\text{FHM,opt}}$	optimale Polyelektrolytkonzentration [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
C	Prozentanteil von Kohlenstoff
d	Abstand von der Partikeloberfläche [nm]
d_p	Partikeldurchmesser [μm]
D	Diffusionskoeffizient [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
E	Feldstärke [$\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$]
F_R	Reibungskraft [N]
g	Erdbeschleunigung [$9,81\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$]
H	Partikelabstand [nm]
I	Streulichtintensität
I_E	Entwässerungsindex
$I_{E,\text{max}}$	maximaler Entwässerungsindex
K_η	Konstante der $[\eta]$ -M-Beziehung
m	Masse [g]
M	Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
M_n	zahlenmittlere Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
M_w	gewichtsmittlere Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
M_η	Viskositätsmittel der Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]

N	Prozentanteil von Stickstoff
q	Gesamtladungsmenge [$\text{eq}\cdot\text{g}^{-1}$]
R_G	Trägheitsradius [nm]
t	Zeit [s]
t_c	Zeitkonstante [s]
t_F	Filtrationszeit [s]
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit [s]
U	Strömungspotential [mV]
v	Partikelgeschwindigkeit [$\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
v_{diff}	Partikelgeschwindigkeit aufgrund der Diffusionsbewegung [$\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
v_{max}	maximale Partikelgeschwindigkeit [$\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
v_S	Sedimentationsgeschwindigkeit
V	Verbrauch/Volumen an Titrationsmittel [ml]
V_A	VAN DER WAALS-Anziehung [$\text{erg} = 10^{-7} \text{ J}$]
$V_{\text{äq}}$	hydrodynamisch äquivalentes Kugelvolumen
V_B	BORNsche Abstoßungsenergie [$\text{erg} = 10^{-7} \text{ J}$]
V_R	elektrostatische Anziehungskraft [$\text{erg} = 10^{-7} \text{ J}$]
V_T	Gesamtenergie [$\text{erg} = 10^{-7} \text{ J}$]
(w/w)	(weight/weight) [$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]

Griechische Symbole

α_H	Filterwiderstand [m^{-2}]
ε	Porosität, Aufweitungsparameter, Dielektrizitätskonstante
ζ	Zetapotential [mV]
η	Scherviskosität [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
η_{rel}	relative Viskositätserhöhung
η_{sp}	spezifische Viskosität
$[\eta]$	STAUDINGER-Index, intrinsische Viskosität, Grenzviskositätszahl [$\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$]
ϑ	Detektionswinkel [$^\circ$]
Θ	pseudoidealer Zustand
κ	DEBYE-HÜCKEL-Parameter [m^{-1}]
$(1/\kappa)$	Dicke der diffusen Ionenschicht [m]
λ	Wellenlänge [nm]
μ_E	elektrophoretische Mobilität [$\mu\text{m}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$]

ν	Ionenwertigkeit, Exponent der R _G -M-Beziehung, Frequenz [Hz]
ρ	Dichte [g·cm ⁻³]
$\rho_{\text{äq}}$	hydrodynamisch äquivalente Dichte
φ	Volumenanteil der dispergierten Phase
ϕ_0	FLORY-Konstante [mol ⁻¹]
Ψ_0	NERNST-Potential [mV]
Ψ_{δ}	Potential der äußeren HELMHOLTZ-Schicht (STERN-Potential) [mV]
Ψ_i	Potential der inneren HELMHOLTZ-Schicht [mV]

8.4 Literaturverzeichnis

Adachi Y., *Advan. Coll. Interf. Sci.* (1995) 56, 1-31

Akari S., Schrepp W., Horn D., *Langmuir* (1996) 12, 857-860

Antonietti M., *Spektrum der Wissenschaft* (1994) 8, 92-96

Augusta J., Müller R.J., Widdecke H., *Chem.-Ing.-Tech.* (1992) 64(5), 410

Baar A., Kulicke W.M., Szablikowski K., Kieseewetter R., *Macromol. Chem. Phys.* (1994) 195

Bartelt A., Horn D., Geiger W., Kern G., *Progr. Colloid Polym. Sci.* (1994) 95,161-167

Bartsch S., Dissertation, Universität Hamburg 1998

Begala A.J., U.S. Patent. 5,185,062 (Feb. 9,1993) (to Nalco Chemical Company Co.)

Beister J., Diplomarbeit, Universität Hamburg 1998

Bergmann W., *Starch/ Stärke* (1986) 38, 73-76

Björklund M., Wagberg L., *Coll. and Surf.* (1995) 105, 199-209

Blitz E., Czysz W., *Abwassertechnologie - Entstehung, Ableitung, Behandlung, Analytik der Abwässer*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984

Bode W., Döring U., Schmidt-Bonde L., Schramm W., *HANSA • Schifffahrt - Schiffbau - Hafen* (1997) 134(7), 64-67

Böhm N., Diplomarbeit, Universität Hamburg 1996

Böhm N., Kulicke W.M., *Colloid Polym. Sci.*(1997) 275, 73-81

Bolto B.A., *Progr. Polym. Sci.* (1995) 20, 987-1041

Bracker U., *HANSA • Schifffahrt - Schiffbau - Hafen* (1993) 130(8), 64 - 69

- Bradstreet R.B., The Kjeldahl-Method for organic Nitrogen, Academic Press, New York 1965
- Bratby J., Coagulation and Flocculation, Uplands Press Ltd., Croydon (England) 1980
- Burkert H., Horacek H., *Chem.-Ing.-Tech.* (1986) 58(4), 279-286
- Burkert H., Hartmann J., Flocculants, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A11, VCH Weinheim 1988, 251-261
- Chaplain V., Janex M.L., Lafuna F., Graillat C., Audebert R., *Colloid Polym. Sci.* (1995) 273, 984-993
- Chapman D.L., *Phil. Mag.* (1913) 25, 75
- Christiansen H., Informationsblatt „Verschlickung der Hafenecken“, Wirtschaftsbehörde Hamburg, Strom- und Hafenbau (1993)
- Cohen-Stuart M.A., *J. Phys. France* (1988) 49, 1001-1008
- Daniel J.R., Whistler R.L., Voragen A.C.J., Pilnik W., Starch and Other Polysaccharides, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A25, VCH, Weinheim 1994, 1-62
- Dansmann H. (1993), Informationsblatt „Schlickhügel in Hamburg“, Wirtschaftsbehörde Hamburg, Strom- und Hafenbau (1993)
- Dautzenberg H., Linow K.J., Philipp B., *Acta Polymerica* (1981) 32(4), 225-226
- Dautzenberg H., Jaeger W., Kötz J., Philipp B., Seidel C., Stscherbina D., Polyelektrolytes: Formation, Characterization and Application, Hanser, München, Wien, New York 1994
- Debye P., Hückel E., *Z. f. Physik* (1923) 24, 305-325
- Della Valle G., Colonna P., Tabey T., *Starch/Stärke* (1991) 43, 300
- Dentel S.K., Abu-Orf M.M., *Water Sci. Technol.* (1993) 28(1), 169-179
- Derjaguin B.V., Theory of Stability of Colloids and Thin Films, Plenum Press, New York 1989
- Detzner H.D., *HANSA • Schifffahrt - Schiffbau - Hafen* (1994) 131, 73-74
- Detzner H.D., Kitschen L., Weimerskirch W., *Aufbereitungs-Technik* (1993) 34(5), 235-242
- Dichtl N., Klärschlammbehandlung und -entsorgung, in: Jahrbuch 1997-Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg: VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), VDI-Verlag, Düsseldorf 1997, 290-315
- Dijksterhuis J.F., Derivatisierungsprozesse in der Stärkeindustrie, in: Tagungsunterlagen zur 49. Stärke-Tagung, Detmold, 22.-24. April 1998, Hrsg.: Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e.V.
- Dörfler H.D., Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH-Wiley, Weinheim 1994

- Dupont L., Foissy A., Mercier R., Mottet B., *J. Coll. Interf. Sci.* (1993) 161, 455-464
- Eggersdorfer M., Warwel S. und Wulff G. (Hrsg): *Nachwachsende Rohstoffe-Perspektiven für die Chemie*, VCH, Weinheim 1992
- Eggersdorfer M., *Spektrum der Wissenschaft* VI/1994, 96-108
- Einstein A., *Ann. Phys.* (1906) 19, 289
- Einstein A., *Ann. Phys.* (1911) 24, 591
- Eisenlauer J., Horn D., *Z. Wasser Abwasser Forsch.* (1983) 16(1), 9-15
- Eisenlauer J., Horn D., *Coll. and Surf.* (1985) 14, 121-134
- Elias H.G., *Makromoleküle: Struktur, Eigenschaften, Synthesen, Stoffe, Technologie*; Hüthig & Wepf, Heidelberg 1981
- Esan M., Brümmer T.M., Meuser F., *Starch/Stärke* (1996) 48(4), 131-136
- Fleer G.J., *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.* (1996) 100, 936-942
- Flory P.J., Fox T.G., *J. Am. Chem. Soc.* (1951) 73, 1904
- Flory P.J., *Angew. Chem.* (1975) 87, 787
- Fox T.G., Flory P.J., *J. Am. Chem. Soc.* (1951) 73, 1915
- Frankle W.E., Sheridan W.E., *Tappi* (1976) 59(2), 84
- Friebolin H., *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie - Eine Einführung*, VCH, Weinheim 1992
- Gale R.S.: *Optimizing the Use of Pre-Treatment Chemicals*, in: *Purchas DB* (Hrsg.) *Solid/Liquid Separation Equipment Scale-Up*, Uplands Press, Croydon (England) 1977
- Gautier S., Lecourtier J., *Polym. Bull.* (1991) 26, 41
- Gill R.I.S., *Paper Technology* (1991) August 1991, 34-41
- Gimmler N., Meuser F., *Starch/Stärke* (1995) 46, 268-276
- Glindemann H., Pröpping K., Detzner H.D., *Hansa* (1997) 134, 61-63
- Gösele W., *Chem.-Ing.-Tech.* (1986) 58, 169-175
- Gouy G., *J. Phys.* (1910) 9, 457
- Greenwood C.T., *Adv. Carbohydr. Chem.* (1956) 11, 335
- Gregory J., *J. Coll. Interf. Sci.* (1973) 42, 448-456
- Griebel T., Kulicke W.M., *Makromol. Chem.* (1992) 193, 811-821

- Heitner H.I.: Flocculating Agents, in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., Vol. 11, Wiley, New York 1994, S. 61
- Helmholtz H. von, *Ann. Physik* (1879) 7, 337-382
- Henry D.C., *Proc. Roy. Soc. Ser. A.* (1931) 133, 106
- Heusch R., Reizlein K., Disperse systems and Dispersants, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A8, VCH, Weinheim (1987), 577-601
- Hofreiter B.T., In: Casey JR (Ed.) Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Wiley, New York 1981, 1475-1514
- Homeyer v. A., Dissertation, Universität Hamburg 1993
- Horn D., Auweter H., Ditter W., Eisenlauer J., Laser-optical methods for the characterization of disperse systems, in: Parfitt GD, Patsis AV (Eds), Organic Coatings-Science and Technology, Vol. 8, M. Dekker, New York, Basel 1986, 251-277
- Hunt W.G., Belz R.J., U.S. Patent US 387,505,4, (Apr. 1,1975) (to Anheuser Busch Co.)
- Hüttermann C., Wiegand A., Klein J.: Synthese und Charakterisierung von anionischen Polysacchariden, in: Tagungsband XXIII. Hamburger Makromolekulares Symposium, 2000
- Jaeger W., Gohlke U., Hahn M., Wandrey C., Dietrich K., *Acta Polym.* (1989) 40, 161
- Jasmund K., Lagaly G. (Hrsg.), Tomminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1993
- Kemmer F.N., McCallon J.: The Nalco Water Handbook. McGraw-Hill Book Company, New York 1979
- Klein J., Conrad K.D., *Makromol. Chem.* (1978) 179, 1635-1638
- Kötz J., Linow K.J., Phillip B., Hu L.P., Vogl O., *Polymer* (1986) 27, 1574
- Kötz J., *Nord. Pulp. Paper Res. J.* (1993) 1, 11-14
- Kötz J., Polyelectrolyte Complexes, in: Salamone JC (Hrsg.) The Polymeric Materials Encyclopedia, Volume 8, CRC Press, Boca Raton (Florida, USA) 1996, 5762-5771
- Kröning H., *Aufbereitungs-Technik* (1990) 31(4), 205
- Kulicke W.M., Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen, Hüthig & Wepf-Verlag, Basel, Heidelberg, New York (1986)
- Kulicke W.M., Budirahardjo R., Prescher M., *Chem.-Ing.-Tech.* (1989) 61, 828-829
- Kulicke W.M., Jacobs A., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* (1992) 61, 59-74
- Kulicke W.M., Lenk S., Detzner H.D., Weiß T., *Chem.-Ing.-Tech.* (1993) 65(5), 541-552 (1)

Kulicke W.M., Otto M., Baar A., *Makromol. Chem.* (1993) 194, 751 - 765 (2)

Lagaly G., Colloids, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A7, VCH, Weinheim (1986), 341-367

Lagaly G., Schulz O., Zimehl R., Dispersionen und Emulsionen, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1997

Lange I., Kulicke W.M., Budirahardjo R. (1989) Deutsches Patent DE 3928463 A1

Lange U., Stärke, in: Leifaden Nachwachsende Rohstoffe: Aufbau-Verarbeitung-Produkte/ Katalyse, Institut für Angewandte Umweltforschung (Hrsg.), C.F. Müller Verlag, Hüthig GmbH, Heidelberg 1998

Letki A., Moll R.T., Shapiro L: Separation, in: Kroschwitz JI, Howe-Grant M (Hrsg.) Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 21, Wiley, New York 1997, 828-875

Letterman R.D., Pero R.W., *J. Am. Water Works Ass.* (1990) 82, 87-97

Maaß B., Informationsblatt „Belastung des Baggergutes/ Zahlen und Fakten“, Wirtschaftsbehörde Hamburg, Strom- und Hafengebäude (1993)

Mabire F., Audebert R., Quivoron C., *J. Coll. Interf. Sci.* (1984) 97, 448-456

Meyer K.H., Bernfeld P., *Helv. Chim. Acta* (1940) 23, 875

Moser K.B., Verbanac F., U.S. Patent 3,842,005 (1974); *Chem. Abstr.* (1972) 76, 155916 (A.E. Stanley, to MFG Co.)

Müller F., Beck U., *Das Papier* (1978) 32, V25-V31

Müller R.H., Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie, praktische Meßdurchführung, Dateninterpretation, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1996

Müller R.H., Schuhmann R., Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1996

Napper D.H., Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions, Academic Press, London 1983

Neitzel V., Iske U., Abwasser-Technik und Kontrolle, Wiley-VCH, Weinheim 1998

Netzband A., Informationsblatt „Spülfeld-Abwasserreinigung“, Wirtschaftsbehörde Hamburg, Strom- und Hafengebäude (1993)

Netzband A., *European Water Pollution Control Association* (1994) 4(6), 47-54

Netzband A., *Wasser & Boden*, (1996) 48 (3), 22

- Nitzsche R., Müller M., *Chem.-Anlagen Verfahren* (1992) 25(1), 89-90
- Nitzsche R., Simon F., *tm-Technisches Messen* (1997) 64(3), 106-113
- Nowak R.W., Fallon T.C., U.S. Patent. 5,266,164 (Nov. 30, 1993) (to Nalco Chemical Co.)
- Oelmeyer G., Diplomarbeit, Universität Hamburg 1998
- Ono H., Deng Y., *J. Coll. Interf. Sci.* (1997) 188(1), 183-192,
- Overbeek J.T.G., *J. Coll. Interf. Sci.* (1977) 58, 408-422
- Parker S., Dissertation, Universität Hamburg 1993
- Petzold G., Kramer G., Lunkwitz K., *Das Papier* (1995) 6, 325-334
- Petzold G., Lunkwitz K., *Coll. and Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects* (1995) 225-233
- Petzold G., Nebel A., Buchhammer HM, Lunkwitz K, *Colloid Polym. Sci.* (1998) 276, 125-135
- Philipp B., Dautzenberg H., Linow K.J., Kötz J., Dawydoff W., *Prog. Polym. Sci.* (1989) 14, 91
- Procter A.A., in: *Cellulose Sources and Exploitation* (Ed. Kennedy J.F., Phillips G.O., Williams P.A., Ellis Harwood Limited, 1990
- Römpp, CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, G. Thieme Verlag, Stuttgart-New York 1995
- Roessner D., Kulicke W.M., *J. Chromatography A.* (1994) 687, 249-258
- Roggmann N., Diplomarbeit, Universität Hamburg 1996
- Rose G.R., St. John M.R. In: Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Menges G. (Hrsg.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York 1987, Vol. 7, S. 211
- Rutenberg M.W., Solarek D. (1984): *Starch Derivatives: Production and Uses*, in: Whistler R.L., Bemiller J.N., Paschall E.F. (Hrsg.), *Starch: Chemistry and Technology*, 2nd Ed., Academic Press Inc, Orlando 1984
- Salomonsson B.A.C., Fransson G.M.B., Theander O., *Starch/Stärke* (1991) 43, 81-82
- Schröder C., Klotzbücher H., Onyeche T., Schläfer O., Sievers M, Vogelpohl A, *Chem.-Ing.-Tech.* (1998) 70, 1157-1158
- Schulze H.J., *Aufbereitungs-Technik* (1992) 33(8), 434-443
- Schumann H., *Umweltverträglichkeit von Chemikalien zur Abwasserbehandlung*, Texte

Umweltbundesamt 39/97

Schuster C., Kötz J., Jaeger W., Kulicke W.M., *Chem.-Ing.-Tech.* (1996) 68(8), 980-984

Schuster C., Kötz J., Parker S., Böhm N., Kulicke W.M., Jaeger W., *Acta hydrochem. hydrobiol.* (1997) 25(1), 27-33

Sha'afi R.I., Fernandez S.M. (Eds.): *Fast Methods in Physical Biochemistry*, Chapter 8: Electrophoretic Light Scattering, Elsevier Science Publishers (1983), 173-220

Silberberg A., *J. Phys. Chem.* (1962) 66, 1872

Smellie R.H., La Mer V.K., *J. Coll. Sci.* (1958) 13, 589-599

Smoluchowski M. von, In: *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus*, Band II., Barth-Verlag, Leipzig 1921, 366-427

Swerin A., Ödberg L., Sjodin U., *Paper Technology* (1992) December 1992, 28-29

Stern O., *Z. Elektrochem.* (1924) 30, 508-516

Stokes R.J., Evans D.F., *Fundamentals of Interfacial Engineering*, Wiley-VCH, New York 1997

Tadros T.F., *Pure Appl. Chem.* (1992) 64, 1712-1720

Tanaka H., Sakamoto Y., *J. Polym. Sci. Part.* (1993) A 31, 2693-2696

Tegge G., *Stärke und Stärkederivate*, Behr's Verlag, Hamburg 1984

Teng B.K.G., *Formation and properties of clay-polymer complexes*, Elsevier, Amsterdam 1979

Timofejeva G.J., Pavlova S.A., Wandrey C., Jaeger W., Hahn M., Linow K.J., Görnitz E., *Acta Polymerica* (1990) 41, 479

Verwey E.J., Overbeek J.T.G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier Press, Amsterdam 1948

Wagberg L., Zhao X.P., Fineman I., Li F.N., *Tappi* (1990) 73(4), 177-182

Wahlund K.G., Gustavsson M., MacRitchie F., Nylander T., Wanneberger L., *J. Cereal Sci.* (1996) 23, 113

Wang X.Q., Grön J., Eklund D., *Journal of Pulp and Paper Science* (1996) 22, 486-491

Waskow F., *Nachwachsende Rohstoffe-Chancen und Risiken*, in: *Leitfaden Nachwachsende Rohstoffe: Aufbau-Verarbeitung-Produkte/ Katalyse*, Institut für Angewandte Umweltforschung (Hrsg.), C.F. Müller Verlag, Hüthig GmbH, Heidelberg 1998

Whistler R.L., Daniel J.R., Molecular Structure of Starch, in: Whistler R.L., Bemiller J.N., Paschall E.F. (Hrsg.), Starch: Chemistry and Technology, 2nd Ed., Academic Press Inc, Orlando 1984

Yamakava H., Modern Theory of Polymer Solutions, Harper and Row, New York 1971

Publikationen

Veröffentlichungen

G. Oelmeyer, O. Krentz, W.-M. Kulicke

„Kombinierte Flockungshilfsmittelsysteme mit kationischen Stärken in der Fest/Flüssig-Trennung von Hafenschlick“

Chemie-Ingenieur-Technik 2001, 73, No. 5, 546-550

W.-M. Kulicke, O. Krentz, G. Oelmeyer, A. von Homeyer

„Optimization of the use of Polyelektrolytes for Dewatering Harbour Sediments in an Industrial Plant“

Proceedings of The American Chemical Society, Division of Polymeric Material:

Science and Engineering, 22.-26. August 1999, New Orleans, USA, Vol. 81, 553-554

ISBN 8412 – 3683 – 6

O. Krentz, G. Oelmeyer, J. Laudan, W.-M. Kulicke, S. Schwarz, K. Lunkwitz

„Influence of Flocculant Charge on the Dewaterability of Flocculated Clay Suspensions“

Chemie-Ingenieur-Technik, eingereicht

Posterbeiträge

J. Laudan, G. Oelmeyer, O. Krentz, W.-M. Kulicke

„Untersuchung von ionischen Stärkederivaten im Hinblick auf ihre Wirksamkeit bei der Fest/Flüssig-Trennung“

7. Symposium – Nachwachsende Rohstoffe für die Chemie, 20.-22. März 2001,

Dresden

G. Oelmeyer, O. Krentz, M. Laschet, W.-M. Kulicke

„Einfluß der Polyelektrolytstruktur auf die Entwässerung einer Hafenschlick-Suspension unter Einsatz dualer Polyanion/Polykation-Systeme

23. Hamburger Makromolekulares Symposium, 25.-26. September 2000, Hamburg

G. Oelmeyer, O. Krentz, M. Laschet, W.-M. Kulicke

„Einsatz und Charakterisierung von Polyelektrolyten zur Destabilisierung von kolloidalen Systemen in der Fest/Flüssig-Trennung“

22. Hamburger Makromolekulares Symposium, 27.-28. September 1999, Hamburg