Zusammenfassung

Polyelektrolyte werden als Flockungshilfsmittel (FHM) in der Abwasseraufbereitung eingesetzt. Ein Beispiel für ein solches Trennproblem, bei dem für eine ökonomische und ökologische Weiterverarbeitung die Trennung der flüssigen von der festen Phase notwendig ist, ist die Entwässerung des im Hamburger Hafen anfallenden Hafenschlicks bei der Freihaltung der Hafenbecken. Dieser bildet sich dort durch Absetzvorgänge von Schwebstoffen und muß zur Gewährleistung ausreichender Wassertiefen regelmäßig ausgebaggert werden.

Während das Baggergut in den meisten Häfen z.B. durch Umlagerung unbehandelt in das offene Meer verbracht wird, wird der Hafenschlick in Hamburg auf der Anlage METHA III (Mechanische Trennung von Hafensedimenten) getrennt, unter Einsatz von Polyelektrolyten entwässert und der mit Schadstoffen belastete Anteil deponiert. Die Entwässerung verläuft dabei nach dem doppelten Dualverfahren, bei dem ein synthetisches Polyanion und zwei -kationen in Kombination eingesetzt werden. Als Flockungshilfsmittel finden dabei praktisch fast ausschließlich synthetische Polymere auf Polyacrylamid-Basis Anwendung.

Die anwendungstechnische Wirkung der FHM beruht auf dem Adsorptionsvermögen an den zumeist negativ geladenen kolloidalen Partikeln. Über die Polyelektrolyte ergibt sich eine Vereinigung zu größeren Agglomeraten, sogenannten Flocken, die sich aufgrund ihres erhöhten Partikeldurchmessers in mechanischen Trennprozessen, wie der Filtration, effektiv von der flüssigen Phase trennen lassen. Als Polykationen werden z.B. Poly-(acrylamid-co-N,N,N,-trimetylammonium-ethylacrylat)-chlorid **PTAC** oder Poly(acrylamid-co-(N,N,N,-trimethyl-ammonium-propylchlorid)-acrylamid **PTCA** und als Polyanion Poly(acrylamid-co-Natrium-acrylat) **PAAm-AA** eingesetzt.

Da solche FHM eine schlechte biologische Abbaubarkeit und eine gewisse Fischtoxizität besitzen, soll in dieser Arbeit untersucht werden, ob sich bei der Hafenschlickentwässerung einzelne FHM durch solche auf Basis nachwachsender Rohstoffe ersetzen lassen. Hierfür konnten als Polykationen kationische Stärken mit durchschnittlichen Substitutionsgraden (DS) von bis zu eins, und anionische Pseudopolysaccharide als Polyanionen eingesetzt werden.

Für Laboruntersuchungen der Entwässerung stand u.a. eine patentierte Druckfiltrationsapparatur (FEA) zur Verfügung. Für die Auswertung der Entwässerungskurven wurde über die Integration der Fläche unter diesen Kurven der sogenannte Entwässerungsindex I_E verwendet, über den die Effektivität in Abhängigkeit der Polyelektrolytkonzentration

dargestellt werden kann. Je höher dabei der Wert des I_E liegt, desto besser ist die Entwässerung. Zur Verifizierung der Laborergebnisse wurden technische Versuche an Membrankammerfilterpressen durchgeführt.

Begleitend zu den Entwässerungsuntersuchungen wurden Zeta-Potential-Messungen durchgeführt. Hierdurch war es möglich, Rückschlüsse über die Ladung der Oberfläche und damit auf die Flockungsmechanismen zu ziehen.

In einführenden Monoflockungsuntersuchungen, d.h. alleinigem Einsatz eines Polykations, zeigte sich, daß man für synthetische Polykationen wie C2 (PTAC) mit einer Ladungsdichte (LD) von 51 mol-% oder PTCA5 mit 7 mol-% maximale I_E -Werte (I_E ,max) von 80 bis 85, bei Einsatzkonzentrationen von 1500 bis 2000 $\mu g \cdot g^{-1}$, erhält. Für kationische Stärken wurden dagegen $I_{E,max}$ -Werte von 60 bis 65 für Einsatzkonzentrationen von 2000 bis 3000 $\mu g \cdot g^{-1}$ erzielt. Die besten Entwässerungseffektivitäten wurden hierbei mit hochsubstituierten Stärken (DS > 0,5) erzielt. Diese Stärken wurden nachfolgend in der Dualflockung eingesetzt. Bei den Dualflockungen wurde zumeist das Polyanion zuerst zugegeben, da hierbei die Effektivitätssteigerung gegenüber der Monoflockung am größten war.

Bei Polyanionenkonzentrationen von unter 500 µg·g⁻¹ erhält man z.B. für PTCA5 max. I_E-Werte von ca. 90 bei 1000-1500 µg·g⁻¹ des Polykations. Bei kationischen Stärken konnte durch Kombination mit den hochmolekularen PAAM-AAs B2, B3, B4 und B5 (M_η =7,6·10⁶, $10.7 \cdot 10^6$, $2.9 \cdot 10^6$ und $6.9 \cdot 10^6$ g·mol⁻¹), deren Ladungsdichten im Bereich von 30-35 mol-% liegen, eine sehr große Steigerung der maximalen I_E-Werte erreicht werden. So konnte z.B. bei Kombinationen mit dem Polyanion B2 (c_{B2} = 200 $\mu g \cdot g^{-1}$) für KSA3 (DS = 0,53) der I_E von ca. 60 auf ca. 75 bei gleichzeitiger Verringerung der Einsatzkonzentration von über 3000 ug·g⁻¹ auf ca. 2000 ug·g⁻¹ gesteigert werden. Bei weiterer Erhöhung der Polyanionenkonzentration ist es möglich, Entwässerungseffektivitäten zu erreichen, die denen der rein synthetischen Systeme entsprechen. So wird für das System aus dem Polyanion B4 (LD = 36 mol-% und $M_{\eta} = 2.9 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und der kationischen Stärke KSM36 (DS = 0.51) bei Einsatzkonzentrationen von 1200 μg·g⁻¹ (B4) und 2400 μg·g⁻¹ (KSM36) ein I_E von ca. 90 erzielt. Im Vergleich zu synthetischen Dualsystemen sind bei Einsatz kationischer Stärken allerdings deutlich höhere Polymerkonzentrationen notwendig. Hinsichtlich des Einflusses des Polyanions konnte gezeigt werden, daß die besten Ergebnisse mit B4 erzielt wurden, welches die niedrigste Molmasse der eingesetzten Polyanionen besitzt.

Begleitende Zeta-Potential-Messungen zeigten, daß Dualflockungen mit synthetischen Polykationen, oder kationischen Stärken, über Brückenbildung ablaufen. Hierbei wurde bis zum Erreichen der optimalen Einsatzkonzentration nur eine teilweise Umlagerung der Partikel

erreicht, die immer noch stark negativ geladen bleiben. Mit steigender Polyanionenkonzentration nimmt die Umladung ab, d.h. das negative Zeta-Potential der geflockten Partikel ändert sich erst bei Zugabe sehr hoher Polykationenkonzentration merklich.

Zur technischen Überprüfung der Laborergebnisse wurden Monoflockungsversuche an einer Membrankammerfilterpresse durchgeführt, bei der die Flocken großen mechanischen Belastungen ausgesetzt waren. Es zeigte sich, daß hier für eine Übertragbarkeit der Laborergebnisse die mechanische Belastung der Proben durch Änderung der Konditionierungsdauer variiert werden muß. So besaß das synthetische Polykation C2 auf der Kammerfilterpresse deutlich bessere Eigenschaften als das niedriger geladene PTCA5, daß die gleiche Effektivität wie die kationische Stärke KSM36 hatte. Ein entsprechendes Entwässerungsverhalten konnte auf der FEA bei einer Rührzeit von über zehn Minuten (bei 500 U·min⁻¹) gefunden werden, wogegen nach einer Minute das PTCA5 effektiver als C2 ist, und KSM36 einen noch niedrigeren I_E-Wert erzielt.

Auf dieser Basis wurde in weiteren Laboruntersuchungen der Einfluß der mechanischen Belastung durch unterschiedliche Rührzeiten variiert. Hierbei konnte gezeigt werden, daß Dualsysteme mit synthetischen Polykationen im Vergleich von einer und fünf Minuten Rührzeit besonders im ökonomisch interessanten Bereich niedriger Polyanionkonzentrationen (500 $\mu g \cdot g^{-1}$) einen deutlichen Abfall der I_E -Werte zeigen, der sich erst zu hohen Kationenkonzentrationen (ab 2000 $\mu g \cdot g^{-1}$) hin verringert. Für die kationische Stärke KSM36 ergibt sich ein stärkerer Abfall der I_E -Werte, der auch bei hohen Konzentrationen der Stärke und bei einer Polyanionenkonzentration von 1000 $\mu g \cdot g^{-1}$ auftritt. Dieses zeigt, daß Dualsysteme mit kationischen Stärken empfindlicher auf mechanische Belastung reagieren als entsprechende rein synthetische Systeme. Für alle Polykationen gilt, daß mit dem höhermolekularen Polyanion B5, insbesondere bei hohen Zugabekonzentrationen, deutlich schlechtere I_E -Werte als bei Einsatz von B4 erzielt werden.

In einer weiteren Untersuchungsreihe, bei für jede Polyanionenkonzentration optimalen Dualsystemen, wurden diese verschiedenen Belastungen durch Variation der Rührzeit von einer bis dreißig Minuten ausgesetzt. Dabei bestätigte sich, daß die Stabilität der Dualsysteme mit kationischen Stärken gegenüber denen mit synthetischen Polykationen deutlich niedriger liegt. So fällt der Entwässerungsindex für die untersuchten Stärken schon bei geringer Erhöhung der Rührzeit dramatisch ab, z.B. bei KSM18 (2000 $\mu g \cdot g^{-1}$) von einem I_E bei c_{B6} = 1000 $\mu g \cdot g^{-1}$ von ca. 85 nach einer Minute Rührzeit auf ca. 30 nach zehn Minuten Rührzeit. Bei den entsprechenden Dualsystemen mit C2 (2500 $\mu g \cdot g^{-1}$) bzw. PTCA5 (2500 $\mu g \cdot g^{-1}$) fallen die Werte von jeweils ca. 90 auf 85 bzw. 60.

Die Übertragbarkeit der Laborergebnisse wurde in einer weiteren Versuchsreihe auf einer Membrankammerfilterpresse, an mit Polyanionen voreingedicktem Hafenschlick, bei minimaler mechanischer Belastung der Flocken untersucht. Dabei konnten, mit den eingesetzten kationischen Stärken (DS-Werte von 0,37 bis 0,61) Entwässerungseffektivitäten erhalten werden (Filtratmengen von 30 bis 33 l nach zehn Minuten Preßdauer), die denen der synthetischen FHM C2 und C7 (PTACs) entsprechen. Die Einsatzkonzentrationen der synthetischen FHM lagen mit ca. 2000 μg·g⁻¹ unter denen der kationischen Stärken mit ca. 4500 bis 5500 μg·g⁻¹, wobei diese mit steigendem DS niedriger wurden. Bei einer ökonomischen Betrachtung ergibt sich aufgrund des, mit ca. drei DM pro Kilogramm kationische Stärke gegenüber ca. sechs DM für ein Kilogramm synthetisches FHM, geringeren Preises trotzdem eine Konkurrenzsituation. Für die Systeme mit kationischen Stärken müssen noch weitere Parameter, wie die für die Unterbringung in Schlickhügeln wichtige Scherfestigkeit oder die Wasserdurchlässigkeit untersucht werden.

Da für die Übertragbarkeit von Laborergebnissen auf technische Anlagen die mechanische Belastung der Flocken wichtig ist, wurde diese durch Vergleich von Labormethoden (Druckfiltration und Stempelfilterpresse) mit der Membrankammerfilterpresse, bei Variation der Rührzeit, an synthetischen FHM untersucht. Dabei ergab sich, daß aus einer Reihe synthetischer FHM die besten Entwässerungsergebnisse für Proben mit Ladungsdichten von 50 bis 60 mol-% erhalten wurden. Niedrigere Werte bzw. eine weitere Erhöhung der Ladungsdichte bewirkten eine Abnahme der Effektivität. Auch hinsichtlich der Molmasse konnte gezeigt werden, daß die FHM mit den niedrigsten ($<5,0\cdot10^6~g\cdot mol^{-1}$) und den höchsten Molmassen ($>9,0\cdot10^6~g\cdot mol^{-1}$) im Vergleich zu Polymeren gleicher Ladungsdichte aber mittleren Molmassen, die schlechteren Entwässerungseffektivitäten zeigen. Die besten Effektivitäten wurden für die Polymere C2 (LD = 51 mol-% und $M_\eta = 6,0\cdot10^6~g\cdot mol^{-1}$), PTAC0 (LD = 58 mol-% und $M_\eta = 6,8\cdot10^6~g\cdot mol^{-1}$) und PTAC3 (LD = 62,5 mol-% und $M_\eta = 7,1\cdot10^6~g\cdot mol^{-1}$) bestimmt.

Bei Erhöhung der mechanischen Belastung ergab sich, daß hier Proben mit sehr hohen Ladungsdichten, im Vergleich zu anderen Proben, den geringsten Rückgang der Effektivität zeigen. So besitzt das FHM PTCA8 (LD = 90 mol-%) bei der niedrigeren mechanischen Belastung ein sehr schlechtes Entwässerungsverhalten, gehörte aber bei erhöhter mechanischer Belastung jeweils zu den besser wirksamen Polymeren. Die auf der FEA gefundenen Laborergebnisse lassen sich dabei besser mit den Ergebnissen der Kammerfilterpresse korrelieren als die der MARECO-Presse.

<u>Summary</u> V

Summary

Polyelectrolytes are used as flocculating agents (FA) in wastewater treatment. One example where separation problems occur is in the dewatering of harbour sediments, which accrue while maintaining Hamburg harbour. In this case both economical and ecological reasons make separation of the solids from the liquid phase necessary. The sediments are generated by the settling of suspended particles and must be removed to guarantee a sufficient depth of water. In contrast to most harbours, which deal with the dredged mud by relocating it into the open sea, Hamburg separates its harbour sediments in the METHA III plant (Mechanische Trennung von Hafensedimenten). Here the suspension is treated with a combined system of a synthetic polyanion and two polycations (double dual flocculation) to form larger agglomerates called flocs. The formation takes place by adsorbing the polymers onto the negatively charged surface of the colloidal particles. Due to the enhanced particle diameter of the flocs the flocculated suspension can be dewatered by filtration and the contaminated component is removed as a deposit. Industrial flocculation agents are almost exclusively synthetic polymers based on polyacrylamides. Examples of polycations used include poly-(acrylamide-co-N,N,N,-trimethyl-ammonium-ethylacrylate)-chloride, PTAC. poly(acrylamide-co-(N,N,N,-trimethyl-ammonium-propylchloride)-acrylamide PTCA and as a polyanion poly(acrylamide-co-sodium-acrylate), PAAm-AA. The synthetic polycations in particular exhibit poor biodegradability and a certain toxicity towards fish.

One part of this study was to examine the possibility of replacing several of these FAs by those based on renewable raw materials. For this purpose, it is possible to use cationic starches with an average degree of substitution (DS) up to a value of one as polycations, and so-called anionic pseudopolysaccharides as polyanions.

A patented pressure filtration apparatus (FDA) was used for the laboratory investigations into dewatering performance. To evaluate the dewatering curves, the so-called dewatering index, I_E , was employed, which is obtained by integration of the curves. The I_E represents the dewatering efficiency in terms of the concentration of the polyelectrolytes. The higher the I_E , the better the dewatering efficiency. Technical experiments on a diaphragm chamber filter press were carried out to verify the laboratory results.

The dewatering tests were accompanied by zeta-potential measurements. Through these it was possible to draw conclusions about the surface charge and the mechanism of flocculation.

Starting with monoflocculation experiments using a single polycation, it was shown that for synthetic polycations such as C2 (PTAC) with a charge density (LD) of 51 mol-% or PTCA5

<u>Summary</u> VI

of 7 mol-%, maximum I_E -values ($I_{E,max}$) ranging from 80 to 85 were achieved at polymer dosages of 1500 to 2000 $\mu g \cdot g^{-1}$. In contrast, for cationic starches $I_{E,max}$ -values from 60 to 65 were attained at concentrations from 2000 to 3000 $\mu g \cdot g^{-1}$. The best dewatering efficiencies were obtained by using highly substituted starches (DS > 0.5). These starches have subsequently been used in the dual flocculation.

In dual flocculation the polyanions are generally added in a first step because they then produce the highest increase in efficiency compared with monoflocculation. At concentrations of the polyanion below 500 $\mu g \cdot g^{-1}$, for example, $I_{E,max}$ -values of about 90 were achieved by PTCA5 at concentrations of $1000 - 1500 \, \mu g \cdot g^{-1}$.

For cationic starches it was possible to achieve a great improvement in the maximum I_{E^-} values in a combination using the high-molar-mass PAAm-AAs of B2, B3, B4 and B5 (M_η =7.6×10⁶, 10.7×10⁶, 2.9×10⁶ and 6.9×10⁶ g·mol⁻¹), the charge densities of which lie in the range of 30 – 35 mol-%. As an example, it was possible to increase the I_E for KSA3 (DS = 0.53) in combination with the polyanion B2 (c_{B2} = 200 $\mu g \cdot g^{-1}$) from about 60 to about 75 and at the same time decrease the concentration of KSA3 from more than 3000 $\mu g \cdot g^{-1}$ to about 2000 $\mu g \cdot g^{-1}$. A further increase in the concentration of the polyanion makes it possible to reach dewatering efficiencies that match those of the purely synthetic systems. For a system consisting of polyanion B4 (LD = 36 mol-% and M_η = 2.9×10⁶ g·mol⁻¹) and cationic starch KSM36 (DS = 0.51) a dewatering index of about 90 was achieved at polymer concentrations of 1200 $\mu g \cdot g^{-1}$ (B4) and 2400 $\mu g \cdot g^{-1}$ (KSM36). In comparison with dual systems employing synthetic FAs, the use of cationic starches results in the need for much larger polymer concentrations. As far as the influence of the polyanion is concerned, it was shown that the best results were obtained by B4 which has the lowest molar mass of all the polyanions employed.

Accompanying zeta-potential measurements showed that dual flocculations using synthetic polycations or cationic starches take place by a bridging mechanism, with only a partial change of the particle charge taking place at optimal FA concentrations. At these concentrations the particles remain highly negatively charged. A decreasing change in charge occurs with increasing concentration of polyanion, so the negative zeta-potential of the flocculated particles is not noticeably changed until high concentrations of polycation are added.

To verify the laboratory results technically, mono flocculation experiments were carried out by using a diaphragm chamber filter press in which the flocs were exposed to high mechanical loads. It was shown that in order to scale up the laboratory results, the mechanical stress on <u>Summary</u> VII

the flocs has to be varied by changing the duration of conditioning. On the chamber filter press, the synthetic polycation C2 possessed clearly better properties than the lower-charged PTCA5, which exhibited the same efficiency as the cationic starch KSM36. On the FDA an identical dewatering behaviour was found with a stirring time of ten minutes (at 500 rpm), whereas after one minute PTCA5 was more effective than C2 and KSM36 attained an even lower I_E -value.

On this basis, the influence of the mechanical stress was varied in further lab experiments by means of different agitating times. Comparison of the results for stirring times of one and five minutes for dual systems with synthetic polycations showed that a drastic decrease in I_{E^-} values can be obtained, especially in the range of low concentration of polyanion (500 $\mu g \cdot g^{-1}$). This decrease was not reduced until noticeably higher concentrations of the cation (up to 2000 $\mu g \cdot g^{-1}$) were used. For cationic starches a much more intense decrease in the I_{E^-} values is obtained, which also appears at high concentrations of starch and at concentrations of polyanions of 1000 $\mu g \cdot g^{-1}$. As a result, it may be stated that systems containing cationic starches respond much more sensitively to mechanical stress than purely synthetic systems. For all polycations it may be said that using the higher-molar-mass polyanion B5 – especially at high polymer concentrations – lower I_{E^-} values are obtained compared with the application of B4.

In another series of tests – using optimized dual systems for every concentration of the polyanion - the flocculated systems were exposed to different loads by varying the stirring time from one minute up to thirty minutes. It was confirmed that the stability of such dual systems including cationic starches was obviously lower than that of the systems containing synthetic polycations. For the starches examined there was a drastic decrease in the dewatering index even at minimal increases in stirring time. For example the I_E of KSM18 (2000 $\mu g \cdot g^{-1}$) at $c_{B6} = 1000 \ \mu g \cdot g^{-1}$ dropped from about 85 to 30 after ten minutes stirring time. For the corresponding dual systems including C2 (2500 $\mu g \cdot g^{-1}$) or PTCA5 (2500 $\mu g \cdot g^{-1}$) the I_E values fall from about 90 to 85 and 60, respectively.

To investigate the transferability of the laboratory results, a further test series was carried out at minimal mechanical stress on the flocs using suspensions of harbour sediments reconcentrated with polyanions. In this case the use of cationic starches (DS from 037 to 0.61) made it possible to achieve dewatering efficiencies (filtrate quantities of 30 to 33 l after ten minutes filtration time) matching those of the synthetic polymers C2 and C7 (PTACs). The quantities of the synthetic polymers necessary to achieve optimal dewatering (approx. 2000 $\mu g \cdot g^{-1}$) were noticeably lower than those of cationic starches (approx. 4500 to 5500 $\mu g \cdot g^{-1}$),

<u>Summary</u> VIII

with the latter decreasing as the DS increased. In view of their lower price – about DM 3 per kilo compared to approximately DM 6 for one kilogram of synthetic FA – the use of cationic starches can be justified on economic grounds. However, the systems with cationic starches still need further parameters to be included such as the shear stability or the water permeability, which are important for burial in arranged harrow sites.

As the influence of the mechanical load is important for scaling up the laboratory results to technical applications, this factor was investigated on synthetic polymers by comparing the laboratory methods (pressure filtration and filter press) with the diaphragm filter press while varying the stirring time. By comparing several synthetic FAs it was shown that the best dewatering results were obtained for polymers with charge densities ranging from 50 to 60 mol-%. Lower or higher charge densities lead to a decrease in efficiency. It was also shown that the FAs of the lowest ($< 5.0 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) and highest ($> 9.0 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) molar masses exhibit the smallest dewatering efficiencies compared with polymers having equal charge densities but medium molar masses. The best results were obtained for polymers C2 $M_n = 6.0 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), (LD = 51 mol-%)PTAC0 und (LD = 58 mol-%)and $M_n = 6.8 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) and PTAC3 (LD = 62.5 mol-% and $M_n = 7.1 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Compared with other samples an increase in the mechanical load yields the smallest decrease in efficiency for the highly charged polymers. Consequently PTCA8 (LD = 90 mol-%) displays an insufficient dewatering efficiency at each of the lower mechanical load values whereas it is one the most efficient polymers at high mechanical load. The results obtained on the FDA show a better correlation with those of the chamber filter press than do those from the MARECO press.