

**Untersuchung des Flockungsverhaltens
von Polyelektrolyten an
technischen Trüben und Modellsuspensionen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Dirk-Oliver Krentz
aus Salzgitter

Hamburg 2001

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

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke
2. Gutachter: Prof. Dr. S. Förster

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 11. Dezember 2001

Danksagung

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

Herrn Prof. Dr. S. Förster danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. K. Lunkwitz, Frau Dr. S. Schwarz und Frau G. Petzold (Institut für Polymerforschung Dresden e.V.) gilt mein Dank als Ansprechpartner und für anregende Diskussionen im Rahmen des gemeinsam durchgeführten AiF-Projektes „Reaktionen von Modellpolyelektrolyten in Mehrphasensystemen am Beispiel von technischen Trüben“.

Der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des AiF-Vorhabens Nr. 11905.

Herrn Prof. Dr. T. Heinze (Institut für Organische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena) und Herrn Prof. Dr. Dr. e.h. F. Meuser (Institut für Lebensmitteltechnologie der Technischen Universität Berlin) danke ich für die Bereitstellung kationischer Cellulose- bzw. Stärkederivate.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der Anlage METHA und insbesondere Herrn U. Bracker vom Amt für Strom- und Hafenbau der Hansestadt Hamburg für die Unterstützung bei den technischen Versuchen in den Jahren 1999 und 2000.

Herrn Dr. U. Fischer und Herrn M. Neideck von der Firma Stockhausen, Krefeld, gilt mein Dank für die Bereitstellung synthetischer Flockungshilfsmittel und ihrer Diskussionsbereitschaft bei der Durchführung der technischen Versuche auf der Anlage METHA.

Abschliessend möchte ich mich bei meinen Kollegen des Arbeitskreises und des Instituts für ihre freundliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit bedanken. Mein besonderer Dank gilt Herrn J. Laudan und Dr. G. Oelmeyer für die gute Zusammenarbeit bei der Fest/Flüssig-Trennung.

Publikationen

A. von Homeyer, O. Krentz, W.-M. Kulicke, D. Lerche

„Optimization of the polyelectrolyte dosage for dewatering sewage sludge suspensions by means of a new centrifugation analyser with an optoelectronic sensor“, *Colloid & Polymer Science* (1999) 277, 637 – 645

W.-M. Kulicke, O. Krentz, G. Oelmeyer, A. von Homeyer

„Optimization of the use of polyelectrolytes for dewatering harbour sediments in an industrial plant“ in: *Proceedings of the 218th National Meeting of the American Chemical Society, Division of Polymeric Materials: Science and Engineering*, August 22 – 26, 1999, New Orleans, Louisiana, USA, Vol. 81, 553 - 554

G. Oelmeyer, O. Krentz, W.-M. Kulicke

„Kombinierte Flockungshilfsmittelsysteme mit kationischen Stärken in der Fest/Flüssig-Trennung von Hafenschlick“, *Chemie-Ingenieur-Technik* (2001) 73, Heft 5, 546 – 550

G. Oelmeyer, O. Krentz, W.-M. Kulicke

„Combined Flocculant Systems with Cationic Starches in the Solid/Liquid Separation of Harbor Sediments“, *Chemical Engineering Technology* (2002) 25, Heft 1, in Druck

Posterbeiträge

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

O. Krentz, G. Oelmeyer, J. Laudan, W.-M. Kulicke

„Vergleichende Untersuchungen über die mechanische Belastbarkeit geflockter Suspensionen in der Fest/Flüssig-Trennung“,
23. Hamburger Makromolekulares Symposium, 25.-26. September 2000, Hamburg

A. Koschalla, T. Heinze, O. Krentz, W.-M. Kulicke

„6-Deoxy-6-ammoniumcellulosen - Neue kationische Polyelektrolyte“,

23. Hamburger Makromolekulares Symposium, 25.-26. September 2000, Hamburg

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

Zusammenfassung

Polyelektrolyte werden in der Abwasseraufbereitung als Flockungshilfsmittel (FHM) zur Abtrennung suspendierter Feststoffe eingesetzt. Kommerziell erhältliche FHM unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung (Ladungsart, Ladungsgehalt und Ladungsverteilung) und sterischen Struktur (Molmasse, Molmassenverteilung und Gelknäuelvolumina). Die Effektivität von FHM bei der Fest/Flüssig-Trennung wird durch die Zusammensetzung des jeweiligen Abwassers und spezifischer Abwasserparameter gemessen, zu denen die Ladung, Grösse und Grössenverteilung der Feststoffe sowie der Elektrolytgehalt und die organischen Anteile von Suspensionen zählen. Über den Einfluss der verschiedenen Trübenparameter auf die Wirksamkeit von FHM liegen keine allgemeingültigen Erkenntnisse vor, Vorhersagen über die Eignung von FHM für die Fest-Flüssig-Trennung unbekannter Trüben sind deshalb zumeist nicht möglich.

In dieser Arbeit wurde das Flockungsverhalten von Polyelektrolyten an tonhaltigen Abwässern untersucht, die unterschiedlichen industriellen Bereichen entstammen und noch nicht Gegenstand eingehender Untersuchungen waren. Dabei handelt es sich um Kieswaschwässer aus der Sand- und Kiesaufbereitung und um Abwässer aus der pharmazeutischen Industrie, die bei der Dragierung von Tabletten anfallen. Um den Einfluss der stofflichen Zusammensetzung und verschiedener Trübenparameter (Partikelgrössen und -verteilung, Partikelladung, Elektrolytgehalt) auf die Flockungseffektivität von Polyelektrolyten makroskopisch zu erforschen, wurden Modellsuspensionen erstellt. Als Substrate für Modellsuspensionen dienten Kaolin, Talkum und Titandioxid, da diese Tonminerale entweder Bestandteile der technischen Suspensionen sind oder in ihren Eigenschaften den Trübstoffen der technischen Suspensionen entsprechen.

Abwässer enthalten grobdisperse ($d_p = 1\mu\text{m}$ bis 1 mm) und kolloidale ($d_p < 1\mu\text{m}$) Feststoffe, die aufgrund ihrer geringen Teilchengrössen und negativen Oberflächenladungen in Suspension gehalten werden. Die Flockungswirkung moderner, hochmolekularer Polyelektrolyte beruht auf der teilweisen Adsorption an Feststoffpartikeln, wodurch Feinststoffe über interpartikuläre Polymerbrücken zu grossen, schnell sedimentierenden Flocken vereinigt werden. In der Abwassertechnik werden bei mechanischen Entwässerungsprozessen (Filtration, Zentrifugation) überwiegend hochmolekulare, kationisch modifizierte Polyacrylamide eingesetzt, da nur diese eine ausreichend hohe mechanische Stabilität geflockter Schlämme gewährleisten.

Bei den Untersuchungen an technischen Abwässern und Modellsuspensionen kamen synthetische Polyelektrolyte und kationisch modifizierte Biopolymere auf Basis von Cellulose und Stärke zur Anwendung. Aufgrund der verfahrenstechnischen Bedeutung synthetischer Polykationen wurde im besonderen der Einfluss kationischer Ladungsanteile (Kationizität τ) auf die Flockungseffektivität von PTCA¹-FHM anhand homologer Reihen untersucht.

Polykationen	Staudinger Index [η] [cm ³ · g ⁻¹]	viskosimetrische Molmasse M _n [g · mol ⁻¹]	Kationizität τ [%]
PTCA K1 bis K4	669 bis 770	5.0 bis 6.5 · 10 ⁶	3 bis 40
PTCA K11 bis K14	943 bis 1027	8.8 bis 9.0 · 10 ⁶	7 bis 42
Poly-DADMAC ²	42	37 000	100
kationische Cellulose	-	DP < 600	DS _{kat} = 0.5
kationische Stärke	99	-	DS _{kat} = 0.5

Die Flockungseffektivität der FHM wurde im Labor mittels mit einer patentierten Druckfiltrationsapparatur gemessen. Bei der Druckfiltration wird die abgeschiedene Filtratmenge in Abhängigkeit von der Zeit registriert. Durch integrative Auswertung der Filtrationskurven lässt sich der sogenannte Entwässerungsindex I_E ermitteln, der als dimensionslose Kenngröße zwischen 0 und 100 zur Beurteilung der Entwässerbarkeit von Suspensionen herangezogen wird. Durch die graphische Auftragung der I_E-Werte gegen die FHM-Konzentrationen werden Entwässerungskurven erhalten, die angeben, bei welchen FHM-Dosierungen sich hohe Entwässerungsergebnisse bzw. hohe I_E-Werte erzielen lassen.

Kapitel 6.2 dieser Arbeit behandelt Flockungsuntersuchungen an zwei Kieswaschwässern unterschiedlicher regionaler Herkunft (KW1 und KW2), die mit Untersuchungen an Hafenschlick (HS) verglichen werden. Hafenschlick ist ein bereits eingehend erforschtes Abwassersystem, das wie Kieswaschwässer überwiegend aus tonigen und schluffigen Feststoffen besteht. An diesen technischen Suspensionen wurde auch der Einfluss der FHM-Kationizität auf die Flockenstabilität ermittelt, hierzu wurden Belastungsuntersuchungen bei Variation der mechanischen Scherbeanspruchung durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass PTCA-FHM geringer Kationizität an Kieswaschwässern eine konstant hohe Entwässerbarkeit (I_E) auch nach längerer Rührbeanspruchung bewirken, während an Hafenschlick eine hohe FHM-Kationizität vorteilhaft ist.

¹ Polyacrylamid-co-(N-trimethylammoniumpropyl-chlorid)acrylamid, ² Poly(diallyldimethylammonium)chlorid

An Kieswaschwasser KW2 bewirkte das schwachgeladene PTCA K1 ($\tau = 3\%$) bei einer Konzentration von $1250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine hohe Flockenstabilität, innerhalb eines Rührzeitbereichs von ca. 12 Minuten wurden konstant hohe I_E -Werte von $I_E \geq 80$ gemessen. Die bei einer Rührzeit von einer Minute aufgenommene Entwässerungskurve von PTCA K1 zeigte einen maximalen $I_E = 95$ bei einer Konzentrationen ($C_{IE,max}$) von $2500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Nachfolgend wurden an KW1 und HS die Konzentrationen C_{ES} ermittelt, bei denen der schwachkationische Polyelektrolyt K1 konstant hohe I_E -Werte bei Rührzeiten bis zu 12 Minuten erbringt. Der Quotient R aus C_{ES} und $C_{IE,max}$ gibt an, in welchem Bereich der Entwässerungskurve eine erhöhte Scherstabilität auftritt. R -Werte < 1 werden für sehr effektive FHM ermittelt, da sie schon bei geringerer Einsatzkonzentration eine hohe Scherstabilität des geflockten Schlammes bewirken.

An den Kieswaschwässern wurden für PTCA K1 Verhältnisse von $R = 0.5$ (KW2) und $R = 0.9$ (KW1) ermittelt, an Hafenschlick war $R = 1.1$. Für das starkkationische PTCA K4 ($\tau = 40\%$) hingegen wurde an Hafenschlick ein Verhältniss von $R = 0.5$ gemessen.

Kiestrüben und Hafenschlick unterscheiden sich in einer Vielzahl von Parametern, wie organischen Anteilen (DOC) oder Elektrolytgehalten (gemessen als elektrische Leitfähigkeit, L_f). Beide Kieswaschwässer weisen bimodale Partikelgrößenverteilungen auf, sie enthalten einen kolloidalen Feinanteil ($d_p = 0.4 \mu\text{m}$) und eine gröbere Teilchenfraktion ($d_p = 7 \mu\text{m}$). In Hafenschlick hingegen liegen fast ausschliesslich Grobstoffe ($d_p = 19 \mu\text{m}$) vor, die Partikelgrößenverteilung ist monomodal. Um die Ursache für die unterschiedliche Effektivität schwach- und starkkationischer PTCA an den technischen Trüben zu erforschen, wurden Untersuchungen an Modellsuspensionen durchgeführt. Als Substrate wurden Titandioxid ($d_p = 0.5 \mu\text{m}$) und Kaolin ($d_p = 6 \mu\text{m}$) gewählt, da beide den unterschiedlichen Größenfraktionen in den Kieswaschwässern entsprechen.

	HS	KW1	KW2	Kaolin	TiO₂	Kaolin + TiO₂
Zetapotential ζ (mV)	- 19	- 18	- 29	- 20	- 8	-
DOC (mg·l ⁻¹)	75.0	31.1	1.1	7.5	1.0	-
L_f ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1570	618	105	338	278	340
d_{50} (μm)	19.3	0.7	5.6	5.7	0.5	-
Modalität der d_p -Verteilung	mono	bi	bi	mono	mono	bi
R für K1 ($\tau = 3\%$)	1.1	0.9	0.5	1.1	1.5	0.6

An den Substraten zeigte PTCA K1 eine geringe Effektivität ($R = 1.1 - 1.5$). An einer 1:1-Mischung der Substrate hingewiesen erwies sich das schwachkationische PTCA K1 als sehr effektiv ($R = 0.6$).

An dieser Modellsuspension konnte für PTCA K4 auch bei $C_{IE,max}$ keine C_{ES} gemessen werden ($R > 1$). Die hohe Effektivität schwachgeladener FHM wie PTCA K1 an Suspensionen mit unterschiedlichen Partikelgrößenfraktionen konnte somit auf Heterocoagulationseffekte zurückgeführt werden (siehe Kapitel 6.2).

An Kieswaschwasser KW2 und Hafenschlick bewirkten kationische Biopolymere eine geringere Entwässerung als hochmolekulare PTCA-FHM ($I_{E,max} = 80 - 95$). Die kationische Stärke zeigte an beiden Suspensionen bei ca. zweifach höheren Einsatzkonzentrationen eine Effektivität wie das kurzkettige Poly-DADMAC (HS: $I_{E,max} \approx 65$, KW2: $I_{E,max} \approx 50$). An HS steigerte die kationische Cellulose die Entwässerbarkeit von $I_E = 16$ auf $I_{E,max} = 50$, an KW2 hingegen nur geringfügig von $I_E = 17$ auf $I_{E,max} = 23$.

An Dragierungsabwässern (Kapitel 6.3) hingegen wurden durch die Biopolymere gute Entwässerungen erzielt, die zum Teil höher waren als bei Verwendung hochmolekularer Polyacrylamide. Diese technischen Suspensionen erwiesen sich als sehr komplexe Systeme, da sie neben Tonmineralen wie Talkum, Kaolin oder Titandioxid auch makromolekulare Verbindungen enthalten.

Die Ursache für die hohe Entwässerungseffektivität von Biopolymeren wurde an Modellsuspensionen auf Basis von Talkum und Titandioxid erforscht, die durch Modifizierungen den technischen Systemen angenähert wurden. Es konnte ein Modellsystem erstellt werden, das auch in Bezug auf synthetische FHM, wie PTCA und Poly-DADMAC, ein Flockungsverhalten wie die technischen Suspensionen zeigt. Diese Modellsuspension enthielt ein hochmolekulares Polyacrylamid-Copolymer (Ethylacrylat-Methylmethacrylat, $M_w \approx 800\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), das an den Substraten eine Flockung hervorruft und bei höherer Konzentration eine starke Stabilisierung bewirkt. An Modellsuspensionen, die ein anderes, gleichfalls hochmolekulares Additiv enthielten (Poly-N-Vinylpyrrolidon mit $M_w \approx 1.2 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), zeigte die kationifizierte Stärke keine Wechselwirkung.

Kationische Stärke- und Cellulosederivate bewirken an Modellsuspensionen, die Polyacrylatmethacrylate enthalten, eine bessere Filtrierbarkeit als hochmolekulare Polykationen. Ihre Flockungswirkung beruht auf einer hydrophoben Wechselwirkung mit Ethylacrylat-Methylmethacrylat. Dabei werden sterisch stabilisierte Partikel durch hydrophobe Flockung mit diesen Biopolymeren zu Flocken vereinigt, eine Feinststoffabtrennung bzw. Filtratreinigung wird dabei nicht beobachtet.

Das Flockungsverhalten synthetischer Polyelektrolyte an Dragiersuspensionen wird ebenfalls durch Polyacrylatmethacrylate beeinflusst. PTCA-FHM reduzieren die Filtrattrübung und sind deshalb in einem engen Flockungsbereich effektiver als Biopolymere.

Summary

Polyelectrolytes are used in the treatment of wastewater as flocculants to separate suspended solids. Commercially obtainable flocculants differ in their chemical composition (type, content and distribution of charge) and steric structure (molar mass, molar mass distribution and gel coil volume). The efficiency of flocculants in solid/liquid separation is determined by the composition of the wastewater concerned and specific wastewater parameters, which include charge, size and size distribution of the solids as well as the electrolyte content and the organic component of suspensions. No generally valid knowledge exists for the influence of the various suspension parameters on the efficiency of flocculants. As a result it is not usually possible to predict the suitability of flocculants for the solid/liquid separation of unknown suspensions.

This work investigated the flocculation behaviour of polyelectrolytes on wastewaters containing clay from various industrial sources that have not yet been investigated in detail. These included gravel washings generated from the treatment of sand gravel and wastewater from the pharmaceutical industry produced during the coating of tablets. Model suspensions were prepared to conduct macroscopic research into the influence of material composition and various sediment parameters (particle sizes and distribution, particle charge, electrolyte content) on the flocculation efficiency of polyelectrolytes. Kaolin, talc and titanium dioxide were employed as substrates for the model suspensions as these clay minerals are either constituents of the industrial suspensions or match the properties of the particles in the industrial suspensions.

Wastewaters contain coarsely dispersed ($d_p = 1\ \mu\text{m}$ to $1\ \text{mm}$) and colloidal ($d_p < 1\ \mu\text{m}$) solids that are maintained in suspension on account of their low particle sizes and negative surface charges. The flocculation action of modern, high-molar-mass polyelectrolytes is based on the partial adsorption of solid particles, which leads to ultra-fine substances becoming associated via interparticulate polymer-bridge formation into large, rapidly sedimenting flocs. In wastewater technology it is primarily high-molar-mass, cationically modified polyacrylamides that are used in mechanical dewatering processes (filtration, centrifugation) because these are the only substances that can ensure a sufficiently high stability of the flocculated sludges.

Investigations into industrial wastewaters and model suspensions employed synthetic polyelectrolytes and cationically modified biopolymers based on cellulose and starch.

Due to the importance of synthetic polycations in chemical engineering, the investigation especially focused on the influence of cationic charge components (cationicity, τ) on the flocculation efficiency of PTCA¹ flocculants using homologous series.

Polycations	Staudinger Index [η] [cm ³ · g ⁻¹]	Viscosimetric molar mass M _{η} [g · mol ⁻¹]	Cationicity τ [%]
PTCA K1 to K4	669 bis 770	5.0 bis 6.5 · 10 ⁶	3 bis 40
PTCA K11 to K14	943 bis 1027	8.8 bis 9.0 · 10 ⁶	7 bis 42
Poly-DADMAC ²	42	37 000	100
Cationic Cellulose	-	DP < 600	DS _{cat} = 0.5
Cationic starch	99	-	DS _{cat} = 0.5

The efficiency of the flocculant was determined in the laboratory with a patented pressure filtration apparatus. During pressure filtration the deposited filtrate quantity was recorded as a function of the time. Integrative evaluation of the filtration curves enables the so-called dewatering index, I_E , to be determined, which is a dimensionless parameter between 0 and 100 used to assess the dewatering capacity of suspensions. Plotting a graph of the I_E values against the flocculant concentrations yields the dewatering curves that indicate which FHM doses are able to achieve high dewatering results or high I_E values.

Section 6.2 of this work deals with flocculation trials on two gravel washings from different regional origins (KW1 and KW2), which are compared with investigations on harbour sediment (HS). Detailed research has already been conducted into harbour sediment, which, like gravel washings, mainly consists of clay and silt solids. The influence of flocculant cationicity on floc stability was also determined for these industrial suspensions. For this purpose shear experiments were conducted in which the mechanical shear strain was varied. Here it was seen that PTCA flocculants with low cationicity bring about a constantly high dewatering level (I_E) even after a lengthy period of zero shear stress whereas in the case of harbour sediment high cationicity brings advantages.

On gravel washings 2 the poorly charged PTCA K1 ($\tau = 3\%$) at a concentration of 1250 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ causes a high floc stability and within a stirring time range of approx. 12 minutes constantly high values of $I_E \geq 80$ are determined.

¹ polyacrylamide-co-(N-trimethylammoniumpropyl-chloride)acrylamide

² poly(diallyldimethylammonium)chloride

The dewatering curve of PTCA K1, which was recorded at a stirring time of one minute, displayed a maximum of $I_E = 95$ at a concentration ($C_{IE,max}$) of $2500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Afterwards the C_{ES} concentrations were determined on KW1 and HS for which the weakly cationic polyelectrolyte K1 yields constantly high I_E values at stirring times of up to 12 minutes. The quotient R from C_{ES} und $C_{IE,max}$ indicates the region of the dewatering curve in which increased shear stability occurs. R values < 1 are determined for very effective flocculants as they already bring about high stability of the flocculated sludge.

In contrast, for the gravel washings ratios of $R = 0.5$ (KW2) und $R = 0.9$ (KW1) were determined for PTCA K1; for harbour sediment R was equal to 11. However, for the strongly cationic PTCA K4 ($\tau = 40\%$) a ratio of 0.5 was determined for harbour sediment.

Gravel suspensions and harbour sediment differ in a large number of parameters such as organic content (DOC) or electrolyte contents (determined as electrical conductivity, L_f). Both of the gravel washings samples exhibit bimodal particle size distributions, containing a fine colloidal component ($d_p = 0.4 \mu\text{m}$) and a fraction of coarser particles ($d_p = 7 \mu\text{m}$). In contrast, harbour sediment contains almost exclusively coarse substances ($d_p = 19 \mu\text{m}$), and the particle size distribution is monomodal. To investigate the cause for the differing effectiveness of weakly and strongly cationic PTCA in the industrial suspensions, investigations were carried out on model suspensions. Titanium dioxide ($d_p = 0.5 \mu\text{m}$) and kaolin ($d_p = 6 \mu\text{m}$) were selected as substrates because they match the different size fractions in the gravel washings.

	HS	KW1	KW2	kaolin	TiO₂	kaolin + TiO₂
Zeta potential ζ (mV)	- 19	- 18	- 29	- 20	- 8	-
DOC (mg·l ⁻¹)	75.0	31.1	1.1	7.5	1.0	-
L_f ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1570	618	105	338	278	340
d_{50} (μm)	19.3	0.7	5.6	5.7	0.5	-
modality of d_p distribution	mono	bi	bi	mono	mono	bi
R for K1 ($\tau = 3\%$)	1.1	0.9	0.5	1.1	1.5	0.6

PTCA K1 showed a lower effectiveness ($R = 1.1 - 1.5$) on the substrates. However, in a 1:1 mixture of the substrates the weakly cationic PTCA K1 proved to be very effective ($R = 0.6$). In this model suspension it was not possible to determine a C_{ES} for PTCA K4 even at $C_{IE,max}$ ($R > 1$).

The high effectiveness of weakly charged flocculants such as PTCA K1 in suspensions with differing particle size fraction was attributed to heterocoagulation effects (see Chapter 6.2).

Cationic biopolymers brought about a lower level of dewatering in gravel washings KW2 and harbour sediment than high-molar-mass PTCA flocculants ($I_{E,max} = 80 - 95$). In both suspensions the cationic starch exhibited an effectiveness like the short-chained poly-DADMAC (HS: $I_{E,max} \approx 65$, KW2: $I_{E,max} \approx 50$) at approximately double the initial concentration. For HS the cationic cellulose raised the dewatering capacity from $I_E = 16$ to $I_{E,max} = 50$ whereas for KW2 this was only slight from $I_E = 17$ to $I_{E,max} = 23$.

In wastewater samples from tablet coating (Section 6.3), however, good levels of dewatering were achieved with the biopolymers, some of which were higher than when using high-molar-mass polyacrylamides. These industrial suspensions prove to be very complex systems because, in addition to clay minerals such as talc, kaolin or titanium dioxide, they also contain macromolecular bonds.

The cause for the high dewatering efficiency of biopolymers was investigated for model suspensions based on talc and titanium dioxide, which were modified to simulate the industrial systems. A model system was prepared that displayed a flocculation behaviour similar to that of the industrial suspensions even in relation to the synthetic flocculants such as PTCA and poly-DADMAC. These model suspensions contained a high-molar-mass polyacrylamide copolymer (ethylacrylate-methylmethacrylate, $M_w \approx 800\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) that causes flocculation in the substrates and has a strong stabilizing effect at a higher concentration. The cationically modified starch did not exhibit any interactions in model suspensions that contained a different, similarly high-molar-mass additive (poly-N-vinylpyrrolidone with $M_w \approx 1.2 \times 10^6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Cationic starch and cellulose derivatives lead to a better filtration performance than high-molar-mass polycations in model suspensions that contain polyacrylate-methacrylates. Their flocculation effect results from a hydrophobic interaction with ethylacrylate-methylmethacrylate. In this process, sterically stabilized particles are united into flocs due to hydrophobic flocculation with these biopolymers, with no separation of ultra-fine particles or filtrate purification being observed.

The flocculation behaviour of synthetic polyelectrolytes on suspensions of tablet coating effluent is also influenced by polyacrylate-methylmethacrylate. PTCA flocculants reduced the filtrate turbidity and are therefore more effective than biopolymers in a narrow flocculation range.

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.....	4
2	Suspensionen.....	6
2.1	Tonminerale und Tone.....	7
2.2	Hafenschlick und Kieswaschwässer.....	13
2.3	Pharmazeutische Dragierungsabwässer.....	19
3	Kolloidale Systeme.....	23
3.1	Einteilung und technische Bedeutung kolloidaler Systeme.....	23
3.2	Entstehung von Oberflächenladungen.....	25
3.3	Elektrochemische Doppelschicht und Zetapotential.....	27
3.4	Stabilität von Dispersionskolloiden (DLVO-Theorie).....	31
3.5	Koagulation und Flockung.....	35
3.6	Fest/Flüssig-Trennverfahren.....	37
4	Flockung durch Polymere.....	43
4.1	Synthetische Flockungshilfsmittel.....	43
4.2	Flockungshilfsmittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe.....	46
4.2.1	Stärke	47
4.2.2	Cellulose.....	49
4.3	Wirkungsprinzipien von Polymeren in Dispersionen	51
4.3.1	Lösungsstruktur von Polymeren.....	52
4.3.2	Polymeradsorption an Grenzflächen.....	55
4.3.3	Mechanismen der Polymerflockung.....	57
4.3.4	Stabilisierung durch Polymere.....	60
5	Experimentelle Methoden.....	61
5.1	Druckfiltration mit der Flockungs- und Entwässerungsapparatur	61
5.2	Charakterisierung der Suspensionen.....	64

5.2.1	Partikelgrößenbestimmung mittels Laserdiffraktometrie.....	64
5.2.2	Zetapotentialbestimmung mittels Laser-Doppler-Anemometrie.....	66
5.3	Polymeranalytik.....	69
5.3.1	Viskosimetrie.....	69
5.3.2	¹³ C-NMR-Spektroskopie.....	71
6	Ergebnisse und Diskussion.....	73
6.1	Charakterisierung der eingesetzten Flockungshilfsmittel.....	73
6.1.1	Synthetische Flockungshilfsmittel.....	73
6.1.2	Flockungshilfsmittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe.....	77
6.2	Tonhaltige Trüben und Modellsuspensionen.....	79
6.2.1	Stoffliche Charakterisierung der Suspensionen.....	79
6.2.2	Flockungsuntersuchungen an Hafenschlicksuspensionen.....	87
6.2.2.1	Adsorptionsverhalten der Flockungshilfsmittel.....	87
6.2.2.2	Sedimentationsversuche.....	90
6.2.2.3	Filtrationsversuche.....	95
6.2.3	Flockungsuntersuchungen an Kieswaschwässern.....	107
6.2.3.1	Kationische Monoflockung mit hochmolekularen PTCA.....	107
6.2.3.2	Flockung mit Poly-DADMAC und Polyanionen.....	111
6.2.3.3	Flockung mit ultraschallabgebauten Polyelektrolyten.....	116
6.2.4	Vergleichende Untersuchungen.....	119
6.2.4.1	Entwässerungsuntersuchungen an technischen Trüben.....	120
6.2.4.2	Entwässerungsuntersuchungen an Modellsuspensionen.....	131
6.2.5	Flockungsuntersuchungen mit Stärke- und Cellulosederivaten.....	141
6.2.6	Zusammenfassung.....	143
6.3	Pharmazeutische Dragierungsabwässer und Modellsuspensionen.....	147
6.3.1	Technische Dragierungsabwässer.....	148
6.3.1.1	Charakterisierung der technischen Dragierungsabwässer.....	148
6.3.1.2	Flockung technischer Dragierungsabwässer.....	150
6.3.2	Flockungsuntersuchungen an Modellsuspensionen.....	157
6.3.2.1	Flockungs- und Adsorptionsuntersuchungen an den Substraten.....	159
6.3.2.2	Einfluss des Suspensions-pH.....	163
6.3.2.3	Einfluss der Rührzeit.....	167

6.3.2.4	Einfluss zweiwertiger Kationen.....	169
6.3.2.5	Einfluss polymerer Dragieradditive.....	173
6.3.2.5.1	Polyvinylpyrrolidon	173
6.3.2.5.2	Polyacrylatmethacrylate.....	177
6.3.3	Zusammenfassung.....	183
7	Resümee und Ausblick.....	187
8	Anhang.....	193
8.1	Experimenteller Teil.....	193
8.1.1	Herstellung der Flockungshilfsmittel-Lösungen.....	193
8.1.2	Untersuchungen zum Entwässerungsverhalten von Suspensionen.....	193
8.1.2.1	Druckfiltration.....	193
8.1.2.2	Sedimentationsversuche.....	194
8.1.2.3	Filtrationsversuche unter Schwerkrafteinwirkung.....	194
8.1.2.4	Entwässerungsversuche an der Membrankammerfilterpresse.....	194
8.1.3	Analytik von Schlammsuspensionen.....	194
8.1.3.1	Bestimmung des Trockenrückstandes.....	194
8.1.3.2	Bestimmung des Glühverlustes.....	195
8.1.3.3	Bestimmung der Partikelgrößenverteilung.....	195
8.1.4	Polymeranalytik.....	195
8.1.4.1	Bestimmung des Trockengehaltes.....	195
8.1.4.2	¹³ C-NMR-Spektroskopie.....	195
8.1.4.3	Ultraschallabbau.....	196
8.1.4.4	Gefriertrocknung.....	196
8.1.4.5	Viskosimetrie.....	196
8.1.5	Laser-Doppler-Anemometrie (Zetapotential-Bestimmung).....	197
8.2	Sicherheitshinweise.....	198
8.3	Abkürzungsverzeichnis.....	199
9	Literaturverzeichnis.....	201

1 Einleitung

1.1 Abwasser – Inhaltsstoffe und Behandlung

Abwässer mit dispergierten Feststoffen fallen bei unterschiedlichen technischen Prozessen an (Tabelle 1.1-1). Da diese wässrigen Suspensionen zumeist nur sehr geringe Feststoffanteile aufweisen und in vielen Fällen mit Schadstoffen wie Schwermetallen oder organischen Halogenverbindungen kontaminiert sind, ist es ökonomisch und ökologisch notwendig, das Abwasservolumen durch Fest/Flüssig-Trennprozesse zu reduzieren, um eine gesicherte Deponierung der Rückstände zu ermöglichen. Nach dem Wasserhaushaltsgesetz (WHG)¹ ist es erforderlich, Abwässer mit gefährlichen Inhaltsstoffen nach dem Stand der Technik zu behandeln, bevor diese in Gewässer oder in die Kanalisation eingeleitet werden dürfen.

Tabelle 1.1-1: Beispiele für Abwässer und Schlämme unterschiedlicher Herkunft.

Abwasser / Schlamm	Herkunft	TR (%)	Volumen (m³/Jahr)	Feststoffe (t/Jahr)
Klärschlamm ²	Kommunale Abwasserbehandlung (BRD)	3 - 8	60·10 ⁶	3·10 ⁶
Hafensedimente ³	Unterhaltungsbaggerungen im Hamburger Hafen	3 - 5	2.5·10 ⁶	600 000
Aluminiumhydroxid-Suspensionen ⁴	Offset-Druckplatten-Produktion	0.5 - 1	440 000	520
Rübenerdeschlamm ⁴	Zuckerrübenwäsche	10 - 15	400 000	50 000
Dragierungsabwässer ⁴	Pharmazeutische Industrie	20 - 70	8.8	2.6

Beispiele für kommunale und industrielle Abwässer sind in Tabelle 1.1-1 gezeigt. Diese Abwässer unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung (anorganisch, organisch) und ihren Feststoffgehalten (TR = 0.5 bis 70 %).

Abwasserinhaltsstoffe liegen je nach Dispersitätsgrad in suspendierter (fester), gelöster oder kolloidaler Form vor. Zu den Feststoffen, deren Partikelgrößen im grobdispersen Bereich oberhalb von 1 µm liegen, gehören u.a. Sand, mineralische Substanzen und organische Komponenten wie Plankton oder Bakterien.

1 [6. Novelle zum WHG vom 11.11.1996]

2 [Neitzel V 1998]

3 [Detzner H D et al. 1998]

4 [Angaben für jeweils eine Produktionsstätte]

Lösliche Verunreinigungen wie Schwermetallionen, Nähr- und Zehrstoffe (z.B. Phosphate, Harnstoff, Fette und Öle) lassen sich dem molekulardispersen Bereich zuordnen, in dem die Grösse der Stoffe maximal einige Nanometer beträgt. Zwischen Molekülen und Festkörpern befinden sich die kolloidalen Systeme.

Abbildung 1.1-1 zeigt eine grobe Einteilung von Abwasserinhaltsstoffen nach ihrer Dispersität und den Einfluss der Partikelgrösse auf die Sedimentationszeit.

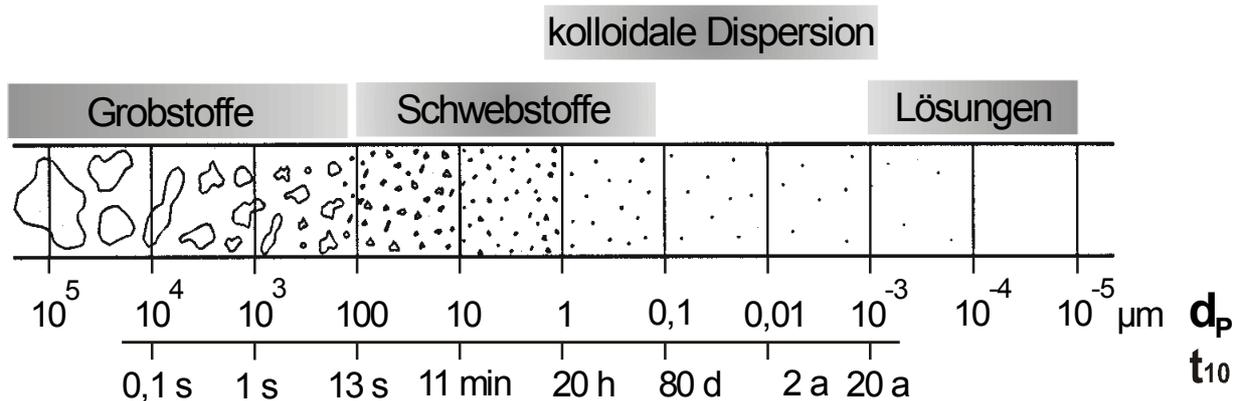


Abbildung 1.1-1: Einteilung von Abwasserinhaltsstoffen nach ihrer Dispersität und Einfluss des Partikeldurchmessers (d_p) auf die Sedimentationszeit (t_{10} : erforderliche Zeit für eine Sedimentationsstrecke von 10 Zentimetern bei $\rho = 2.65 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$).

Bei Fest/Flüssig-Trennprozessen wird die Feststoffabtrennung durch eine Eindickung unter Ausnutzung der Erdschwerkraft oder durch eine mechanische Entwässerung erreicht, wofür technische Aggregate wie Siebbandfilterpressen, Kammerfilterpressen oder Dekantierzentrifugen (Dekanter) eingesetzt werden.¹ Aufgrund der geringen Partikelgrößen von Trüb- und Schwebstoffen ist eine effektive Fest/Flüssig-Trennung durch Sedimentation, Filtration oder Zentrifugation allein nicht möglich. Darüber hinaus verfügen Abwasserteilchen über zumeist negative Oberflächenladungen, die zu einer erhöhten Kolloidstabilität infolge von elektrostatischen Abstossungskräften führen. Daher setzen maschinelle Entwässerungsverfahren in der Regel eine Voreindickung und Konditionierung mit anorganischen Verbindungen oder Polyelektrolyten voraus, wobei suspendierte Feinststoffe zu grösseren Agglomeraten (Flocken) vereinigt werden.

1 [Neitzel V 1998]

1.2 Polyelektrolyte als Flockungshilfsmittel in der Abwasserbehandlung

Geringe Partikelgrößen und elektrostatische Abstossungskräfte verzögern die Sedimentation kolloidaler Trübstoffe. Um diese aus der wässrigen Phase abzutrennen, müssen die kolloidalen Partikel zu schnell sedimentierenden Flocken vereinigt werden. In der Technik werden hierfür Koagulations- bzw. Flockungsmittel eingesetzt. Dabei handelt es sich zumeist um Eisen- oder Aluminiumsalze, die kolloidale Suspensionen durch Verringerung abstossender Kräfte destabilisieren und Feinststoffe in schwerlösliche Hydroxidniederschläge einbinden und ausfällen. Die durch dieses Flockungsverfahren aufkonzentrierten Schlämme können jedoch erst nach Zugabe grosser Mengen an stabilitätsfördernden Zuschlagstoffen (Kalk, Asche) mechanisch entwässert werden, wodurch sich das zu entsorgende Schlammvolumen auf das 1.5-fache erhöht. Um das Schlammvolumen möglichst gering zu halten, werden in Fest/Flüssig-Trennprozessen zunehmend wasserlösliche, synthetische Polyelektrolyte als Flockungshilfsmittel in Kombination mit Koagulationsmitteln oder, wenn möglich, ohne diese eingesetzt. Flockungshilfsmittel (FHM) bewirken bei sehr geringer Einsatzkonzentration (< 1 % der abzutrennenden Feststoffmenge) eine sehr effiziente Ausflockung und eine hohe Stabilität geflockter Schlämme.

In der Abwasserreinigung werden als FHM überwiegend Polymere oder Copolymere auf Basis von Acrylamid eingesetzt, die sich in ihrer Ladung und ihrer Kettenlänge unterscheiden.¹ Während nicht-ionische und anionische Polyacrylamide an gemessenen Abwässern eine beschleunigte Sedimentation der Trübstoffe bewirken, gewährleisten oft nur hochmolekulare, kationische Polyacrylamidderivate eine ausreichende Flockenstabilität, die für mechanische Trennprozesse erforderlich ist.

Als problematisch haben sich jedoch toxische Restmonomeranteile und Additive, die in kommerziellen FHM enthalten sind, und die geringe biologische Abbaubarkeit synthetischer Polyelektrolyte erwiesen.²

In Deutschland wird der Einsatz organischer Flockungshilfsmittel durch Gesetze und Verordnungen reglementiert. Das bayerische Landesamt für Wasserwirtschaft empfiehlt im Anhang 26 zur Abwasserverordnung (AbwV)³, der Betriebe der Steine- und Erden-Industrie betrifft, synthetische Flockungshilfsmittel nur in besonderen Fällen (z. B. bei Platzmangel oder um die Kreislaufwassermenge gering zu halten) einzusetzen, und dabei nur solche

1 [Heinzmann B 1998]

2 [Schumann H 1998] [Samm K 1998]

3 [Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Merkblatt Nr. LfW 4.5/2-26 „Hinweise zu Anhang 26 zur Abwasserverordnung (Steine und Erden)“, 01/06/2000]

Produkte anzuwenden, die den Anforderungen des Umweltbundesamtes für organische Flockungshilfsmittel entsprechen. Der Einsatz von kationischen Polyacrylamiden soll aufgrund ihrer hohen Ökotoxizität auf das absolut notwendige Mass beschränkt oder vermieden werden, Produktalternativen sind anzustreben.¹ Eine Alternative zu synthetischen Polyelektrolyten bieten Flockungshilfsmittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe, wie zum Beispiel Stärke, Cellulose oder Chitosan. Kationische Stärkederivate werden bereits in grossem Masse bei der Papierherstellung als Retentionshilfsmittel eingesetzt.² Chitosan, das aus Krabben-Chitin gewonnen wird, wird in manchen Bereichen der Abwasser- und Trinkwasseraufbereitung verwendet.³

1.3 Problemstellung dieser Arbeit

In der Abwassertechnik erfolgt die Optimierung von Fest/Flüssig-Trennprozessen empirisch, Vorhersagen über die Eignung unterschiedlicher FHM für spezielle Trennprobleme sind zumeist nicht möglich. Polyelektrolyte, die sich an einem System als überaus effizient erweisen, können für andere Abwässer mit ähnlicher stofflicher Zusammensetzung weniger geeignet sein. Auch die kombinierte Zugabe verschiedener FHM (Dualflockung) zeigt nicht an jeder Abwassersuspension synergistische Effekte, die zu Einsparungen im FHM-Verbrauch führen. So konnte beispielsweise bei der Entwässerung von Hafenschlick der FHM-Verbrauch durch Anwendung eines doppelten Dualflockungsverfahrens reduziert werden⁴, während im Falle von Klärschlämmen nur eine Monoflockung eine effiziente Fest/Flüssig-Trennung bewirkt⁵. Für beide Systeme erfordert der mechanische Entwässerungsprozess, für den Filterpressen oder Dekantierzentrifugen eingesetzt werden, eine hohe Stabilität der geflockten Suspensionen, die nur durch hochmolekulare, kationische Polyelektrolyte erreicht wird. Obwohl sich Hafenschlick und Faulschlämme in ihrer stofflichen Zusammensetzung (z.B. organische Anteile, Partikelgeometrien) sehr unterscheiden, wird an beiden Schlämmen die geforderte Flockenstabilität nur durch ein hochmolekulares Polyacrylamid mit hohen kationischen Ladungsanteilen von ca. 50 % erzielt.

1 [Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Merkblatt Nr. LfW 4.5/14 „Wassergefährdende Stoffe in Hilfsmitteln zur Abwasser- und Schlammbehandlung“, 11/10/2000]

2 [Petzold G et al. 1995]

3 [Huang C, Chen Y 1996] [Ratnaweera H, Selmer-Olsen E 1996]

4 [Parker S 1993]

5 [Schuster C 1997] [Homeyer A von et al. 1999]

An anderen Trüben bewirken hochmolekulare Polyacrylamide mit geringeren Landungsanteilen eine bessere Entwässerung; so werden z. B. von einem Flockungshilfsmittelhersteller schwachkationische Produkte für die Flockung von Abwässern aus Sand- und Kieswaschanlagen empfohlen.¹

Im Gegensatz zu Faulschlamm, die sehr hohe organische Anteile aufweisen, bestehen Kieswaschwässer und Hafenschlick überwiegend aus mineralischen Stoffen. Dennoch werden zur Entwässerung dieser stofflich ähnlichen Trüben sehr unterschiedliche Polyacrylamidprodukte eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand von Modellsuspensionen unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung und homologer Reihen kationischer Polyacrylamide, die bei vergleichbaren Molmassen unterschiedliche Kationizitäten aufweisen, die Flockungseffektivität von FHM mit stofflichen Parametern korreliert.

Neben Kieswaschwässern und Hafenschlick wurden Abwässer aus der pharmazeutischen Industrie für Untersuchungen eingesetzt, für die noch kein optimales Flockungsverfahren bekannt ist. Um dieses komplexe System zu erforschen, mussten definierte Modellsuspensionen entwickelt werden, an denen sich das Flockungsverhalten von Polyelektrolyten in Abhängigkeit stofflicher Parameter untersuchen liess. Bei allen untersuchten technischen Trüben bilden Tonminerale die Hauptbestandteile der festen Phase.

Zusätzlich zu synthetischen FHM wurden für die Untersuchungen auch Polyelektrolyte eingesetzt, die auf den nachwachsenden Rohstoffen Cellulose und Stärke basieren. Im Gegensatz zu derivatisierten Stärken ist der Einsatz von Cellulosen in der Abwasserbehandlung wenig erforscht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Eignung einer Aminoalkylcellulose und einer Aminoalkylstärke bei der Filtration technischer Abwassersuspensionen untersucht.

1 [Firmenschrift „Hilfsmittel für die Papierindustrie“, Chemische Fabrik Stockhausen, Krefeld]

2 Suspensionen

In der vorliegenden Arbeit wurden Flockungsuntersuchungen an technischen Abwassersuspensionen durchgeführt, die in unterschiedlichen industriellen und kommunalen Bereichen anfallen: Hafenschlick bei der Freihaltung der Wasserstrassen des Hamburger Hafens, Kieswaschwässer aus der Kiesaufbereitung und Dragierungsabwässer aus der pharmazeutischen Industrie.

Obwohl diese technischen Trüben sehr unterschiedlichen Bereichen entstammen, bilden Tonminerale die Hauptbestandteile aller Suspensionen. Hafenschlick und Kieswaschwässer enthalten als Feststoffe hauptsächlich Tonminerale und Quarz, lösliche Bestandteile beider Systeme sind im wesentlichen niedermolekulare Elektrolyte und Huminsäuren. Dragiersuspensionen basieren auf den Komponenten Talk, Titandioxid und Kaolin, sie enthalten zudem gelöste Stoffe wie Zucker, Salze oder polymere Additive. Um den Einfluss unterschiedlicher Suspensionsbestandteile auf die Flockungseffektivität von Polyelektrolyten zu untersuchen, wurden Modellsuspensionen zur Simulation der technischen Trüben entwickelt. Als Substrate für Modellsuspensionen wurden Kaolin, Titandioxid und Talkum gewählt.

2.1 Tonminerale und Tone

In der Bodenkunde werden die Böden weltweit nach den Anteilen ihrer Korngrößen (Ton: $< 2 \mu\text{m}$, Schluff: $2 - 63 \mu\text{m}$, Sand: $63 \mu\text{m} - 2 \text{mm}$) bezeichnet. Herrscht eine der drei Kornfraktionen vor, so spricht man von Ton-, Schluff- oder Sandböden. Im Lehmboden sind alle drei Kornfraktionen in ungefähr gleichen Anteilen vertreten. Tabelle 2.1-1 zeigt die Einteilung und Benennung von Kies-, Sand-, Schluff- und Tonsedimenten nach DIN-Norm 4022.

Tabelle 2.1-1: Einteilung und Benennung klastischer¹ Sedimente nach DIN-Norm 4022

Durchmesser		
	Steine	
63 mm		
		Grobkies
20 mm		
	Kies	Mittelkies
6 mm		
		Feinkies
2 mm		
		Grobsand
632 μm		
	Sand	Mittelsand
200 μm		
		Feinsand
63 μm		
		Grobschluff
20 μm		
	Schluff	Mittelschluff
6 μm		
		Feinschluff
2 μm		
		Grobton
0.6 μm		
	Ton	Mittelton
0.2 μm		
$< 0.2 \mu\text{m}$		Feinton

1 [von griech. *klasis* = das Abbrechen]

Tone sind unverfestigte Sedimentgesteine und bestehen im wesentlichen aus Mineralpartikeln mit Teilchendurchmessern $< 20 \mu\text{m}$. Unter diesen Partikeln herrschen blättchenförmige silicatische Tonminerale mit Teilchendurchmessern $< 2 \mu\text{m}$ mengenmässig vor. Tonminerale sind wasserhaltige Magnesium- oder Aluminiumsilicate, die bei der Verwitterung von Silicatgesteinen entstanden sind und deshalb als Verwitterungsneubildungen bezeichnet werden. Zu den Verwitterungsneubildungen zählen neben den Tonmineralien häufig auch oxidische Eisenminerale, Aluminiumhydroxide wie Gibbsit und Titandioxid (Anastas).

Tonminerale sind Schichtsilicate und werden nach ihrer Schichtstruktur in Zwei- und Dreischichtmineralien eingeteilt. Zweischichtminerale bestehen aus einer $[\text{SiO}_4]$ -Tetraederschicht und einer ankondensierten $[\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6]$ - bzw. $[\text{Mg}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaederschicht (1:1-Schichttyp). Die Sauerstoffionen der Tetraederspitzen gehören den Sauerstoffoktaedern an; die nicht zu einem $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder gehörenden Sauerstoffionen der Oktaederschicht liegen protoniert als Hydroxidionen vor. In Dreischichtmineralen ist eine weitere Tetraederschicht an die Oktaederschicht ankondensiert (2:1-Schichttyp). In Magnesiumsilicaten sind alle Oktaederzentren durch zweiwertige Magnesiumionen besetzt (trioktaedrische Besetzung) und durch die oktaedrische Umgebung mit Sauerstoff- bzw. Hydroxidionen abgesättigt. In Aluminiumsilicaten wird der elektrostatische Valenzausgleich erreicht, indem nur $2/3$ der Kationenplätze mit Al^{3+} besetzt werden (dioktaedrische Besetzung).¹

Die Mehrzahl der Tonminerale sind blättchenförmige Dreischichtminerale mit einem 2:1-Schichttyp. Hierzu zählen Smectite wie Montmorillonit $\text{Al}[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})]$, Illite, Glimmer, Chlorite und die Minerale der Talk-Pyrophyllit-Gruppe. Der 1:1-Schichttyp der Zweischichtminerale findet sich bei den Mineralen der Serpentin-Kaolin-Gruppe. Serpentine $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ und Kaoline $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ kommen in makroskopisch unterschiedlichen Strukturen vor. So treten die wichtigsten Kaolinminerale, Kaolinit und Halloysit, als pseudohexagonale, blättchenförmige Kristalle (Kaolinit) oder röhrenförmig mit Faserstruktur (Halloysit) auf.²

1 [Voigt H-J 1990]

2 [Jasmund K, Lagaly G 1993]

Abweichend von dieser Einteilung der Minerale nach Schichttyp, bei der alle verwitterten Schichtsilicate den Tonmineralen zugeordnet werden, sind in der Literatur auch andere Einteilungen zu finden. So werden beispielsweise von manchen Autoren ausschliesslich die Minerale Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit als Tonminerale bezeichnet und zu einer Tonmineral-Gruppe der Schichtsilicate zusammengefasst, weil sie die wichtigsten Bestandteile natürlicher Tone sind.^{1,2}

Mit Ausnahme von Talk $Mg_3[Si_4O_{10}(OH)_2]$ und Pyrophyllit $Al_2[Si_4O_{10}(OH)_2]$ sind die Schichtstrukturen in Dreischichtmineralen geladen. Die negativen Ladungen entstehen durch Substitution drei- oder zweiwertiger Metallionen der Oktaederschicht durch zwei- bzw. einwertige. Desweiteren können negative Ladungen durch unbesetzte Gitterplätze oder die Substitution von Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen in der Tetraederschicht hervorgerufen werden. In manchen Fällen entstehen weitere Ladungen durch Abspaltung von Protonen aus den Hydroxidionen. Die Schichtladungen der 2:1-Schichtsilicate werden durch positiv geladene Gegenionen (K^+ , Na^+ oder Ca^{2+}) ausgeglichen, die zwischen den Schichtpaketen gebunden sind und diese zusammenhalten. Bei den Mineralen der Talk-Pyrophyllit-Gruppe mit elektrostatisch neutralen 2:1-Schichtpaketen wird dieses im wesentlichen durch Van-der-Waals-Kräfte bewirkt.

Zweischichtminerale, wie Kaolinit und Halloysit, weisen keine Schichtladungen auf, da sich die Kationen und Anionen in Oktaeder- und Tetraederschicht neutralisieren. Dennoch trägt die äussere Oberfläche der Kaoline eine permanente negative Ladung, die durch isomorphe Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} bzw. von Al^{3+} durch Mg^{2+} hervorgerufen wird. Die 1:1-Schichtpakete werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten.³

Die im Vergleich zu den Tetra- und Oktaederschichten geringen Bindungskräfte zwischen den Schichtpaketen erklären die leichte Spaltbarkeit parallel zur Richtung der Faser- oder Blattstruktur bei Schichtsilicaten.

Die Kristallränder der Schichtsilicate sind durch Adsorption von Protonen an den Aluminolgruppen im sauren Bereich positiv, im alkalischen durch Desorption von Protonen an den Silanolgruppen negativ geladen.

1 [Matthes S 1990]

2 [Holleman-Wiberg 1976]

3 [Jasmund K, Lagaly G 1993]

In Abbildung 2.1-1 ist schematisch am Beispiel Montmorillonit die Ladung von Dreischichtmineralen in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Bei Montmorilloniten sollte im Bereich von $\text{pH} \approx 5 - 6$ die Anzahl der positiven und negativen Randladungen etwa gleich sein, so dass die Kanten ungeladen wirken. Bei Kaolinit könnte der Ladungsnullpunkt der Ränder bei etwas höherem pH liegen.¹

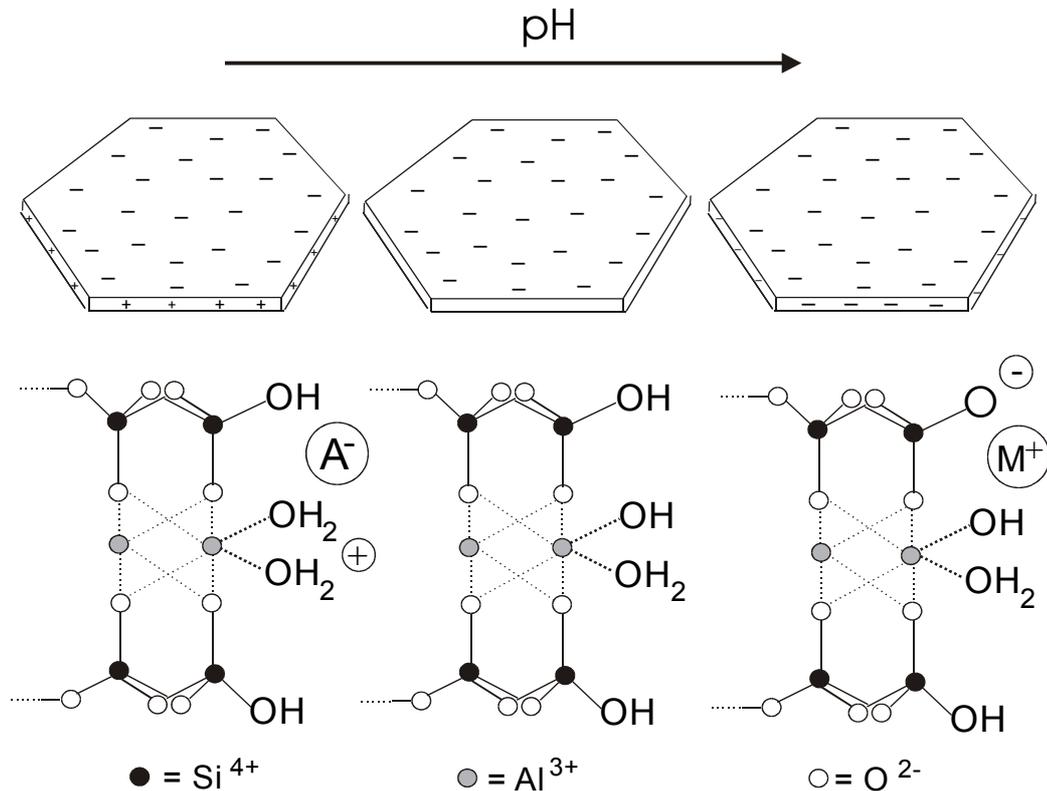


Abbildung 2.1-1: Schematische Darstellung der Ladung blättchenförmiger 2:1-Tonminerale (oben) und der Kristallränder (unten) in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Tone sind feucht, quellbar und von seifenartiger Konsistenz. Sie besitzen eine hohe Adsorptionskapazität gegenüber anorganischen sowie organischen Stoffen, und zeigen ein nicht-newtonsches Fließverhalten.²

Das Quellverhalten bzw. Wasserbindevermögen beruht auf den enormen spezifischen Oberflächen der Schichtpakete und den dort eingelagerten Zwischenschichtkationen, die durch Wasser hydratisiert werden. Die Zwischenschichtkationen können bis zu vier Wasserschichten ausbilden, wodurch sich der Abstand zwischen den Silicatschichten von ca. 10 Å auf über 20 Å verdoppelt.¹ Dreischichtminerale mit ausgeprägten Kationenzwischenschichten, wie Montmorillonite, sind daher sehr quellfähig, während Kaolinite mit elektrostatisch neutraler Schichtung nur in geringem Umfang Wasser einbinden.

¹ [Lagaly G, Schulz O, Zimehl R (1997)]

² [Jasmund K, Lagaly G 1993]

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Tonminerale ist ihr ausgeprägtes Kationenaustauschvermögen. Bei Montmorilloniten können neben den an der äusseren Oberfläche angelagerten Kationen, auch alle Zwischenschichtkationen gegen andere Kationen ausgetauscht werden. Bei Kaoliniten sind nur Kationen an den äusseren Basisflächen und den Kristallrändern austauschbar.

Ein Anionenaustausch erfolgt bei Tonmineralen hauptsächlich an den Kristallrändern und ist dort, wie der Kationenaustausch, pH-abhängig (Abb. 2.1-1). Ein- und mehrwertige Anionen wie Sulfat, Phosphat, Carboxylate und Arsenat können an den Kristallrändern andere Anionen verdrängen oder durch Ligandenaustausch (Substitution von Hydroxidionen) gebunden werden.

Tonminerale binden unterschiedliche Arten organischer Verbindungen an den äusseren und inneren Oberflächen. 1:1-Tonminerale wie Kaolinit lagern neutrale organische Moleküle zwischen den neutralen Silicatschichten ein. Bei 2:1-Tonmineralen werden neutrale und kationische organische Moleküle durch Solvatation, Komplexbildung oder Austausch der anorganischen Zwischenschichtkationen im Schichtzwischenraum gebunden.¹ Neutrale Makromoleküle (z.B. Polyvinylpyrrolidon) und Polykationen adsorbieren überwiegend auf den äusseren Oberflächen.

Nur bei einigen Montmorilloniten mit aufgeweiteten Schichtabständen werden innere Oberflächenbereiche durch Polymere belegt. Polyanionen können im sauren Milieu durch die positiven Ladungen an den Kanten der Tonminerale gebunden werden, aber bei Gegenwart von Calciumionen auch an den äusseren Basisflächen adsorbieren. An Natrium-Montmorillonit adsorbieren Polyacrylate an den Kristallkanten auch bei pH-Werten oberhalb des isoelektrischen Punktes der Kanten, da ihre Carboxylatgruppen als zweizählige Liganden an die Aluminiumionen der Oktaederschicht binden.²

Kolloidale Tonminerale dispersionen entstehen nur, wenn einwertige Alkaliionen als Gegenionen gebunden sind und die attraktiven Wechselwirkungen zwischen positiven Kanten und negativen Flächen beseitigt sind. Bei Gegenwart einwertiger Kationen bilden sich an den Grenzflächen der Tonmineralplättchen einander abstossende diffuse Ionenschichten aus. Sind zweiwertige Kationen zugegen, so ist die Ausbildung einer zentralen Gegenionenschicht aus zweiwertigen Kationen bevorzugt, die eine kolloidale Aufteilung der Teilchen verhindert. Tonmineralplättchen aggregieren über Flächen/Flächen- und Flächen/Kanten-Kontakte.

1 [Jasmund K, Lagaly G 1993]

2 [Siffert B, Espinasse P 1980]

Im gesamten pH-Wertebereich kommt es in Gegenwart ein- und zweiwertiger Kationen durch Flächen/Flächen-Kontakte zur Ausbildung einer voluminösen Raumnetzstruktur („Bänderstruktur“). Im sauren pH-Bereich führt die Aggregation der Tonmineralplättchen über negativ geladene Flächen mit positiven Kanten zu einer „Kartenhausstruktur“, die bei ausreichender Salzkonzentration auch im alkalischen Milieu entsteht. Kanten/Kanten-Wechselwirkungen sind wegen der geringen Kontaktflächen gegenüber den anderen Wechselwirkungen vernachlässigbar gering.¹

In der Technik werden unter Ton die durch Wasser oder Wind umgelagerten, auf sekundärer Lagerstätte liegenden Sedimente verstanden; dazu zählen Kaolinittone, gemeine Tone (Illite, Chlorite) und Bentonite, die zu 40 – 80 % Montmorillonit enthalten. Je nach Ausgangsgestein, Grad der Verwitterung, Zersetzung und Veränderung beim Umlagern ist der Mineralbestand der Tone verschiedener Lagerstätten unterschiedlich.

In der Lagerstättenkunde wird zwischen Kaolinittonen und Kaolinen unterschieden. Kaoline sind durch Verwitterung oder hydrothermale Umwandlung der Muttergesteine entstanden und liegen auf primärer Lagerstätte. Im Gegensatz zu Tonen, die aufgrund der Umlagerung keine gröberen Bestandteile enthalten, sind in Kaolinen unveränderte Minerale der Ausgangsgesteine (z.B. Quarz, Feldspäte, Glimmer) enthalten.

Kaoline müssen daher aufbereitet werden, um grobkörnige Bestandteile und störende Begleitminerale zu entfernen. Kaoline und Kaolinittone enthalten zudem ca. 2 % organische Substanzen.²

Auf primärer Lagerstätte liegende kaolinhaltige Gesteine werden in der Technik als „Rohkaoline“, das aufbereitete Produkt als „Kaolin“ oder auch als „Feinkaolin“ bezeichnet. Die Aufbereitung von Kaolinen³ erfolgt nassmechanisch durch Dispergieren der feinen Kaolinitpartikel und Kornklassierung; der Kornschnitt liegt dabei im Bereich von 2 bis 20 µm. Die Schlämkaolinsuspensionen mit einem Feststoffgehalt von ca. 5 % werden nach dem Klassieren in Eindickern aufkonzentriert, anschliessend in Filteraggregaten entwässert und thermisch getrocknet. Da bei diesen Prozessen auch Flockungshilfsmittel eingesetzt werden, sind auf den Oberflächen aufbereiteter Kaoline Polyelektrolyte adsorbiert. Auch nach der Aufbereitung bestehen technische Kaoline je nach Herkunft nur zu 70 – 90 % aus Kaolinit, weitere Bestandteile sind 5 – 20 % Illit, 0.8 – 1.9 % Titandioxid und 3 - 5 % Quarz.⁴

1 [Jasmund K, Lagaly G 1993]

2 [Störr M 1983]

3 [<http://www.kaolin.com/ccpmin.htm>]

4 [Jasmund K, Lagaly G 1993]

2.2 Hafenschlick und Kieswaschwässer

Hafenschlick

Als zweitgrösster Containerhafen Europas stellt der Hamburger Hafen im norddeutschen Raum einen wichtigen Wirtschaftsfaktor dar, von dem mehr als 140.000 Arbeitsplätze direkt oder indirekt abhängen. So wurden im Hamburger Hafen Jahr 2000 4,25 Mio. TEU (engl. Twenty Feet Equivalents Units, 20-Fuss-Container-Einheiten) umgeschlagen, der Gütergesamtumschlag betrug in diesem Jahre 85.1 Mio. Tonnen.¹

Im Bereich des Hamburger Hafens kommt es auf Grund der Stromaufweitung und damit verbundener Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit zu einer Ablagerung organischer und anorganischer Sedimente aus dem Oberlauf der Elbe. Der Hamburger Hafen ist zudem ein Tiedegewässer. Mit jeder Flut werden Schwebstoffe (überwiegend Sand aus der Nordsee) in die Hafenbecken gespült. Besonders im Bereich der Hafeneinfahrten kommt es aufgrund der Strömungsverhältnisse zu verstärkten Sedimentablagerungen (Strömungslinsen), wodurch sich die schiffbare Wassertiefe pro Jahr um bis zu 3 Meter verringert. Zur Gewährleistung der für die Schifffahrt benötigten Wassertiefen und zur Gewässerunterhaltung müssen daher im Hamburger Hafen und der Elbe regelmässig Baggerungen durchgeführt werden. Im Bereich des Hamburger Hafens fallen dabei jährlich ca. 2.5 Mio. Kubikmeter, stromabwärts über 14 Mio. Kubikmeter Baggergut an.

Während die im Bereich des Mündungsgebiets ausgebagerten Sedimente weitgehend schadstoffunbelastet sind und in der Elbe umgelagert werden, weist das Baggergut besonders im Bereich des Hamburger Hafens starke Kontaminationen mit Schwermetallen und toxischen organischen Verbindungen auf.² Die Schadstoffe entstammen zumeist dem Oberlauf der Elbe bzw. Nebenflüssen und sind auf Einleitungen ostdeutscher und tschechoslowakischer Industriebetriebe und kommunaler Abwasserreinigungsanlagen zurückzuführen. Bereits in den 70er und 80er Jahren zeigten Untersuchungen eine starke Belastung der Elbsedimente mit den Schwermetallen wie Quecksilber und Cadmium.³ Nach dem Ende des Kalten Krieges und der deutschen Wiedervereinigung nahm der Schadstoffeintrag durch Schliessung industrieller Grossbetriebe und Fortschritte in der Abwasserreinigung ab.

1 www.hafen-hamburg.de

2 [Groenhoeft A et al. 1998]

3 [Foerstner U, Müller G 1974] [ARGE Elbe 1980]

Dennoch zeigten die Elbsedimente noch in den 90er Jahren hohe Kontaminationen mit Schwermetallen und organischen Verbindungen, wie PAK, AOX und Zinnorganyle.¹

Besonders die Belastung mit dem als Anti-Fouling-Zusatz bei Schiffsanstrichen verwendeten Tributylzinn (TBT) machen eine Rückführung des Baggerguts in die Elbe unmöglich.

Bis 1993 wurden die ausgebaggerten Elbsedimente auf Spülfelder verbracht. Aufgrund der begrenzten Deponiekapazität und der von Sickerwässern ausgehenden Grundwassergefährdung setzten schon in den 80er Jahren Überlegungen ein, wie die Baggergutentsorgung ökologisch und ökonomisch sinnvoll gestaltet werden kann. Basierend auf der Erkenntnis, dass Schadstoffe vorzugsweise an die tonmineralhaltige Schlufffraktion ($< 20 \mu\text{m}$) gebunden sind, während die gröberen, unbelasteten Sedimente den Hauptanteil des Baggerguts ausmachen, wurde ein Verfahren zur Trennung der Elbsedimente in eine praktisch schadstofffreie Sand- und kontaminierte Schlickfraktion entwickelt, das erstmals 1984 in der Pilotanlage METHA (Mechanische Trennung von Hafensedimenten) technisch realisiert wurde.² Dieses Konzept der Baggergutaufbereitung wurde in den folgenden Jahren weiterentwickelt, bis im Jahre 1993 die Grossanlage METHA III die Aufbereitung der gesamten im Hamburger Hafen anfallenden Hafensedimente übernahm. Seitdem wird die kontaminierte Feinschlickfraktion ($< 63 \mu\text{m}$) des Baggerguts abgetrennt, entwässert und in gesicherten Schlickhügeln deponiert. Die Sandfraktion entspricht den Anforderungen der bundesdeutschen *Länderarbeitsgemeinschaft Abfall* (LAGA) an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen und wird als Rohstoff an die Bauindustrie abgegeben, wobei besonders die Feinsandfraktion ($d_p = 20 - 150 \mu\text{m}$) der Anlage zur Feinsandabtrennung von kommerziellem Interesse ist.³

Eine schematische Darstellung der Baggergutaufbereitung in der Anlage METHA III zeigt Abbildung 2.2-1. Die Baggergutaufbereitung ist in vier Trennschritte untergliedert:

- Abtrennung des Grobgutes $> 10 \text{ mm}$
- Trennung Sand / Schlick, Kornschnitt bei $63 \mu\text{m}$
- Trennung Feinsand / Feinschlick, Kornschnitt bei $20 \mu\text{m}$
- mechanische Entwässerung des Feinschlicks

1 [Maass V et al. 1997] [ARGE Elbe 1996]

2 [Kröning H 1990]

3 [Detzner H D et al. 1998]

Zunächst werden die aus der Elbe entnommenen Sedimente in einem Baggergutsspeicher mit einer Kapazität von ca. 300 000 m³ auf dem Gelände der METHA III zwischengelagert und klassiert, wodurch eine jahreszeitunabhängige qualitative Vereinheitlichung des Baggerguts erreicht wird.

Aus diesem Speicher fördern Cutter das Baggergut in die Aufbereitungsanlage, wo im ersten Trennschritt das Grobgut > 10 mm über Siebtrommeln abgetrennt wird. Der Siebdurchgang wird anschliessend in einem zweistufigen Prozess, Hydroklassierung in Hydrozyklonen und Aufstromsortierung in Sandwäschern, in eine schadstoffbelastete Schlickfraktion (< 63 µm) und eine unbelastete Sandfraktion (> 63 µm) getrennt.

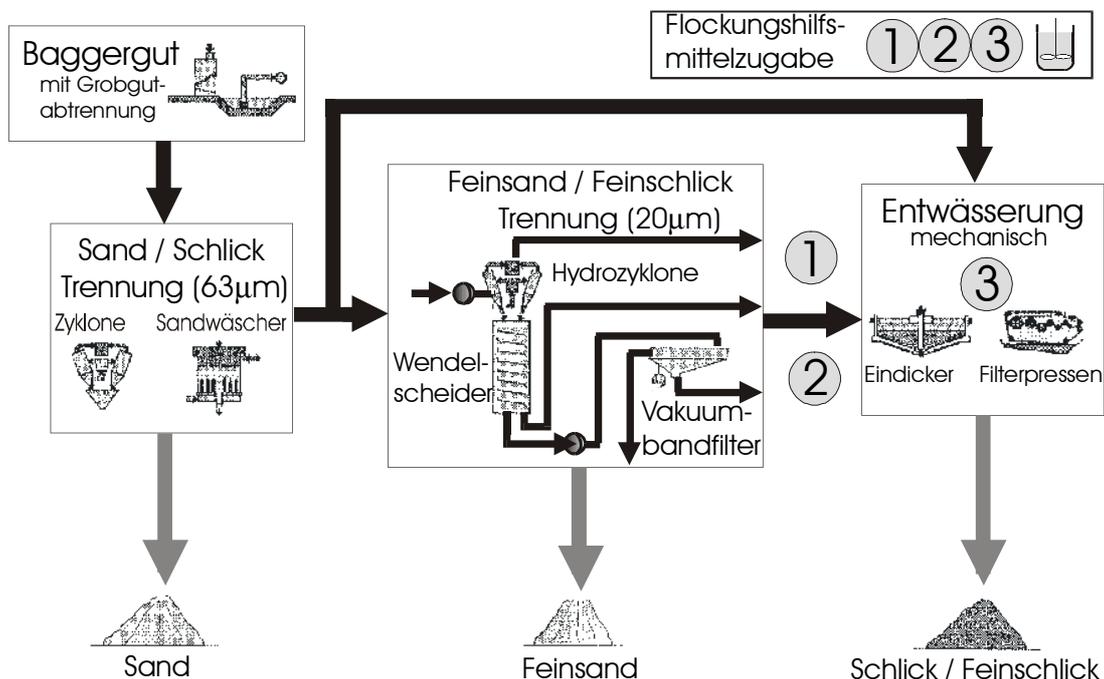


Abbildung 2.2-1: Schematische Darstellung der Baggergutaufbereitung in der Grossanlage METHA III.

Die vereinigten Schlickfraktionen aus den Hydrozyklonen und der Sandwäsche bestehen nach der 63 µm-Trennung durchschnittlich zu 65 Gew.-% aus Tonmineralien und zu 20 Gew.-% aus feinem Quarzsand. Um diesen Feinsand vom Hafenschlick abzutrennen wurde 1997 eine Anlage zur Feinsandabtrennung in den METHA-Prozess integriert. In dieser Trennstufe (20 µm-Trennung) wird der Feinsand mittels Hydrozyklonierung dem Schlick entzogen, in einem Wendelscheider von organischen Bestandteilen befreit und auf einem Vakuumbandfilter entwässert. Jährlich werden durch diesen Prozess 80 000 t TS Feinsand erhalten, der als Rohstoff für die Kupfererzeugung, zur Blähtonherstellung oder auch im Strassenbau eingesetzt wird.

Eine vollständige Abtrennung der 20 – 63 µm Kornfraktion ist jedoch nicht sinnvoll, da diese Fraktion bei der späteren Deponierung des entwässerten Schlicks eine wichtige Funktion als Stützkorn ausübt. Deshalb wird im METHA-Prozess nur ein Teil des Hafenschlicks der Feinsandabtrennung zugeführt.¹

Für den letzten Trennschritt, der Entwässerung, werden die Feinschlick- (< 20 µm) und Schlicksuspensionen (< 63 µm) in Vorlagetanks vereinigt, unter Zusatz von Prozesswasser auf einen Trockensubstanzgehalt von ca. 4 % TR eingestellt und nach Konditionierung mit Flockungshilfsmitteln (Abb. 2.2-1: ① Poly-DADMAC, ② hochmolekulares Polyanion) in Lamellenabscheidern auf einen TR von ca. 20 % aufkonzentriert. Dieser eingedickte Schlick wird nun durch Zugabe einer hochmolekularen Polykations (Abb. 2.2-1: ③) geflockt und mit Hilfe von Siebband- und nachgeschalteten Hochdruckpressen entwässert.

Jährlich werden auf der Anlage METHA III aus ca. 2.5 Mio. t Baggergut rund 600 000 t TR teilentwässerten Schlicks mit einer Restfeuchte von ca. 45 % produziert. Für die Deponierung (Einbau in gesicherte Schlickhügel) muss der entwässerte Schlick gemessenen bodenmechanischen Anforderungen genügen, so muss er (Flügel-) Scherfestigkeiten im Bereich von 28 - 40 kN·m⁻² und eine ausreichende Wasserdurchlässigkeit von mindestens $k_F = 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ aufweisen.

Seit dem Jahre 2000 werden auf der Anlage METHA III auch Membrankammerfilterpressen als Entwässerungsaggregate eingesetzt.

Das bei der Deponierung austretende Sickerwasser und das bei der mechanischen Entwässerung anfallende wird vor einer Rückleitung in die Elbe in der Spülfeld-Abwasser-Reinigungsanlage (SARA) gereinigt bzw. als Prozesswasser auf der Anlage METHA III eingesetzt.

Im Rahmen einer wirtschaftlichen Verwertung statt Deponierung des Hafenschlicks wurde im Jahre 1993 in Nachbarschaft zur METHA III eine Pilotanlage zur Herstellung von Ziegelsteinen in Betrieb genommen. In dieser Anlage werden jährlich 30 000 t teilentwässerter Hafenschlick als Tonersatz zu ca. 5 Mio. Verblendziegeln verarbeitet.²

Da sich dieses Pilotprojekt nicht nur als ökologisch sinnvoll, sondern auch als wirtschaftlich rentabel erwies, ist die Errichtung einer Grossziegelei geplant, in der pro Jahr ca. 600 000 Tonnen teilentwässerter Hafenschlick verarbeitet werden soll.³

1 [Mündliche Mitteilung von Herrn Dipl.-Ing. U. Bracker, Amt für Strom- und Hafenbau, Hamburg, 1998]

2 [Detzner H D et al. 1998]

3 [www.hanseatenstein.de]

Kieswaschwässer

In Deutschland werden in der Steine- und Erden-Industrie jährlich 700 bis 800 Mio t Locker- und Festgesteine zu einer Vielzahl von Produkten verarbeitet, die für die Bauwirtschaft und zahlreiche Industriezweige unverzichtbar sind.¹ Vom Volumen her kommt den oberflächennahen Massenrohstoffen Sand und Kies sowie Naturstein die grösste Bedeutung zu. Sie dienen vorzugsweise zur Produktion von natürlichen Baustoffen (Bausand und -kies bzw. Schotter, Splitt, Werkstein) und Bindemitteln (Zement, Branntkalk) sowie den daraus hergestellten künstlichen Baustoffen (Beton, Mörtel, Kalksandsteine). Für die Bauwirtschaft sind ferner Tone und die daraus hergestellten Ziegel- und Keramikerzeugnisse (Ziegel, Steinzeug, Feuerfestwaren) von Bedeutung.

Von den schätzungsweise 740 Mio t im Jahre 1997 entfielen allein 52 % auf natürlichen Sand und Kies.² Die Bauwirtschaft ist mit rund 95 % der wichtigste Nachfrager für Sand und Kies. Die restlichen 5 %, entsprechend ca. 20 Mio Jahrestonnen, sind für viele Wirtschaftsbereiche von sehr grosser Bedeutung, z. B. für die eisenschaffende Industrie, die chemische Industrie, die Glas- und Keramikindustrie, Zucker- sowie Elektronikindustrie.³

In Deutschland werden in rund 1.900 Kieswerken⁴ Kies und Sand abgebaut. Bei der Aufarbeitung von Kies und Sand werden die natürlichen Vorkommen in der Regel trocken zerkleinert und anschliessend nass klassiert. Bei der Klassierung wird das Rohmaterial durch Nassabsiebung in die einzelnen Lieferkörnungen getrennt. Dabei werden neben dem Feinstkorn auch unerwünschte Nebenbestandteile (z.B. Ton, Lehm, Holz u. ä.) ausgewaschen. Die für die Aufbereitung erforderliche Wassermenge ist vom Verschmutzungsgrad des Rohmaterials abhängig und schwankt zwischen 1 - 5 m³ / t Erzeugnis.⁵

Für die Sand- und Kieswäsche wird in der Regel Grundwasser über Betriebsbrunnen oder direkt aus Nassbaggerungen entnommen.

Das bei der Aufbereitung anfallende Abwasser enthält vor allem das Feinstkorn und die ausgewaschenen Nebenbestandteile. Die Entsorgung der bei der Kieswäsche anfallenden Wässer und Schlämme erfolgt von Werk zu Werk höchst unterschiedlich.⁶

Zum Teil wird verschmutztes Kieswaschwasser in ausreichend dimensionierte Absetzbecken oder Absetzteiche geleitet und der Ablauf wieder in den Produktionsprozess zurückgeführt.

1 [Wochenbericht 41/99, Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung, Berlin]

2 [Angabe des Bundesverbandes Steine und Erden e.V., Frankfurt a. M.]

3 [Wochenbericht 42/97, Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung, Berlin]

4 [Mitteilung des BKS Bundesverbandes der Deutschen Kies- und Sandindustrie e.V., Duisburg, 08/2001]

5 [Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Merkblatt Nr. LfW 4.5/2-26, 01/06/2000]

6 [Mitteilung des BKS Bundesverbandes der Deutschen Kies- und Sandindustrie e.V., Duisburg, 08/2001]

Da grosse Absetzbecken aufgrund ihres Flächenbedarfs kaum mehr zur Verfügung stehen, wird das Kieswaschwasser zunehmend in Klärtürmen unter Verwendung von Flockungsmitteln ausgeflockt und das geklärte Wasser dem Kieswaschprozess wieder zugeführt.¹ Der eingedickte Schlamm wird abgepumpt und in Kammerfilterpressen zu stichfesten, transportfähigen Kuchen entwässert, die als Auffüllmaterial für Abbaustellen verwendet werden.² Zentrifugen eignen sich nicht als Entwässerungsaggregate, da hohe Sandanteile, die in Kieswaschwässern und auch in Hafenschlick vorliegen, eine vorzeitige Materialabnutzung bewirken.³

Die Einleitung von (Ab-)Wässern in Gewässer ist in der Bundesrepublik Deutschland durch die Abwasserverordnung (AbwV) und durch das *Abwasserabgabengesetz* (AbwAG) reglementiert. Der Anhang 26 der Abwasserverordnung, der sich u. a. auf die Aufbereitung von Sand und Kies bezieht, wird in jedem Bundesland durch eigene Richtlinien und Empfehlungen geregelt. Gemeinsam ist allen Richtlinien, dass Abwässer aus der Kiesaufbereitung einen pH von 9 nicht überschreiten, sowie nicht in die öffentliche Kanalisation eingeleitet werden dürfen. In Bayern ist für den Parameter *Abfiltrierbare Stoffe* eine Obergrenze von 100 mg·l⁻¹ festgelegt.⁴

1 [<http://www.ballauf.ch>]

2 [<http://www.stuckies.ch>]

3 [mündliche Mitteilung von Herrn U. Bracker, Amt für Strom- und Hafenbau der Hansestadt Hamburg]

4 [Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Merkblatt Nr. LfW 4.5/2-26, 01/06/2000]

2.3 Pharmazeutische Dragierungsabwässer

Das Überziehen von Arzneiformen, insbesondere Pillen, ist seit langem bekannt und wurde wohl zum ersten Mal von Rhazes (850 – 923) mit Pflanzenschleim durchgeführt. In den Rezeptursammlungen Anfang des 20. Jahrhunderts werden folgende Überzugsmittel angeführt: Schokolade, Collodium, Blattsilber oder -gold, Gelantine, Keratin und Zucker.¹

Gründe für die Herstellung überzogener Tabletten sind der Schutz der Arzneistoffe vor äusseren Einflüssen, aber auch des Patienten vor Mund- oder Magenschleimhautreizung. Der Überzug soll einen unangenehmen Geruch oder Geschmack verdecken, den Schluckvorgang erleichtern und eine verzögerte oder abgestufte Arzneistofffreisetzung (Depotpräparate) bewirken. Farbe, Glanz und Form der Überzugs rufen aus ästhetischen Gründen eine positive Einstellung des Patienten zur Arznei hervor und erleichtern ihm zudem die Unterscheidung von Präparaten.

Überzogene Tabletten bestehen aus einem Kern (Tablette), der von einer gleichmässigen Schicht umhüllt ist. Das Umhüllen (Dragieren) erfolgt zumeist in Kesseln, die auf einer schrägen Achse rotieren. Die Dragierflüssigkeit wird portionsweise per Hand auf die Kerne gegeben oder über Sprühaggregate aufgebracht. Nach dem Auftragen werden die überzogenen Tabletten unter Warmluftzufuhr getrocknet.

Bisher verstand man unter Dragieren das Umhüllen eines Kerns mit Zuckerschichten (Zuckerdragierung). Das Verfahren der Zuckerdragierung ist sehr arbeits-, energie- und zeitaufwendig. Der herkömmliche Dragiervorgang ist in fünf Phasen untergliedert, die jeweils mehrere Auftragungs- und Trocknungsschritte beinhalten (Tabelle 2.3-1). Ein Zuckerdragierungsvorgang zieht sich über mehrere Tage hin, weil die Tabletten zwischen den Auftragsschritten gründlich getrocknet werden müssen.

Das herkömmliche Verfahren der Zuckerdragierung, für das bei älteren Medikamenten eine pharmakologische Zulassung besteht, wird aus ökonomischen Gründen bei der Neuzulassung von Medikamenten durch eine zuckerfreie Dragierung mit polymeren Überzugsmaterialien (Filmcoaten, Filmdragierung) ersetzt. Die Überzugsschicht besteht dabei aus einem dünnen Film, der sich nach Abdunsten des Lösungsmittels organischer Lacklösungen oder wässriger Lackdispersionen bildet. Als Filmbildner werden hauptsächlich Cellulosederivate (MC, EC, HPC, HPMC, NaCMC, etc.), Polyacrylatmethacrylate oder Polyvinyl-derivate, wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) und PVP-Vinylacetat-Copolymere, eingesetzt.¹

¹ [Voigt R 2000] [Schöffling U 1993]

Tabelle 2.3-1: Verfahrensschritte bei der Zuckerdragierung¹

Arbeitsgang	Materialien	Funktion	Substanzen	Schichten
Imprägnieren	filmbildende Lacke	Schutz des hygroskopischen Kerns, Einschluss von Bitterstoffen, Schutz gegen wässrige Sirupe	Methacrylsäureharze, Mischpolymerisate aus Vinylderivaten, Celluloseacetatphthalat, ..	2 - 5
Andecken	Andecksirup Andeckpuder	Abrunden von Kanten, Erhöhung der mechanischen Festigkeit, Schutz des Kerns vor Feuchtigkeit	Poly-N-Vinylpyrrolidon (PVP), Saccharosesirup, Gummi arab., Gelatine, Calciumcarbonat, Talkum, Titandioxid, .. Calciumcarbonat, Talkum, Puderzucker, ..	bis zu 40 (Andecksirup im Wechsel mit Andeckpuder)
Färben	Farbpigment-suspension	Färbung, Aufhellung	Andecksirup oder PVP, Titandioxid, Talkum, ..	5 - 6
Glätten	Glättesirup	Oberflächenglasur, Glättung der Oberfläche	Zuckersirup, Farbpigmentsuspension	3 - 5 (sehr langsame Trocknung)
Polieren	Hartwachs-lösungen oder -emulsionen	Härtung unter Glanzbildung	Bienenwachs, Carnaubawachs, Parafin, Gummi arab., Kakaobutter, ..	1 (Trocknung ohne Wärmezufuhr)

Das Verfahren der Filmdragierung bietet im Vergleich zur Zuckerdragierung eine Reihe von Vorzügen; so sind Filmdragierungsprozesse besser automatisierbar und bereits nach 3 bis 10 Stunden abgeschlossen, während bei der arbeits- und energieaufwendigeren Zuckerdragierung die Herstellung durchschnittlich 3 Tage benötigt.² Polymere Überzüge erhöhen die Masse und das Volumen von Tabletten nur unwesentlich. Dadurch fallen geringere Verpackungs- und Transportkosten als bei herkömmlichen Dragierprodukten an.

In Magen und Darm liegen die pH-Werte zumeist im sauren bzw. alkalischen Bereich. Der Übergang vom sauren Milieu des Magens zum basischen Milieu des Darms ist jedoch nicht abrupt, so werden in den oberen Dünndarmbereichen noch schwach saure pH-Werte gemessen. Durch Wahl des Filmbildners oder eine Kombination unterschiedlicher Polymere kann der Ort der Wirkstofffreisetzung festgelegt werden.

Überzugsmaterialien basierend auf Polymeren mit freien Säurefunktionen in den Seitenketten bilden magensaftresistente Filme, die sich erst bei pH > 6 unter Salzbildung auflösen. Polymere mit basischen Aminogruppen quellen im Speichel auf, sind aber erst im Magensaft löslich und dienen meist der Geschmacksisolierung.

¹ [Voigt R 2000] [Schöffling U 1993]

² [mündliche Mitteilung von Herrn T.Lehmann, APOGEPHA Arzneimittel GmbH, Dresden]

Sollen Arzneiwirkstoffe verzögert über einen längeren Zeitraum abgegeben werden (Retardeffekt), werden schwerlösliche, im Verdauungssaft aufquellende Überzüge eingesetzt, die Wirkstoffe durch Diffusion freisetzen.¹

In technischen Dragiersuspensionen sind u. a. folgende Komponenten enthalten:²

- Andeckpuder/-sirupe: Talkum, CaCO₃, SiO₂, Saccharose, Kaolin, NaCMC, PVP
- Anorg. Farbstoffe: TiO₂ (E 171), CaCO₃ (E 170), Eisenoxide
- Dispergiermittel: Poly-N-Vinylpyrrolidon (PVP), Polyethylenglykol (PEG)
- Filmbildner: Cellulosederivate, Polyacrylatmethacrylate (PAMA), PVP, Schellack

Bei der Befilmung von Tabletten wird eine Vielzahl unterschiedlicher Polyacrylatmethacrylate (Eudragite®) eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit mussten die Untersuchungen an Modellsuspensionen mit Polyacrylatmethacrylaten auf einen PAMA-Typ beschränkt werden. Gewählt wurden neutrale Ethylacrylat-Methylmethacrylat-Copolymere mit den Handelsbezeichnungen Eudragit® NE 30 D (Fa. Röhm GmbH, Darmstadt) und Kollicoat® EMM 30 D (Fa. BASF AG, Leverkusen), die eine pH-unabhängige Retardierungs-Wirkung zeigen. In beiden Produkten beträgt das Verhältnis von Ethylacrylat : Methylmethacrylat ca. 2 :1, die mittleren Molmassen liegen laut Herstellerangabe bei ca. 800 000 g·mol⁻¹. Beide Produkte sind als 30 %ige wässrige Dispersionen kommerziell erhältlich.

Tabelle 2.3-2: Beispiele für Rezepturen technischer Dragiersuspensionen (Anteile in g).³

	Zuckerdragierung		Filmdragierung	
Titandioxid	1	9	5	8
Talkum	7.5	29	8	58
Calciumcarbonat	20	9	-	-
PVP (Kollidon®)	-	8	-	8
PAMA (Kollicoat® EMM 30 D)	-	-	5	162
Saccharose	48	76	-	-
Wasser	22	63	80	951

1 [Martin A 1987]

2 [Schöffling U 1993]

3 [Voigt R 2000] [Bauer H 1988] [BASF 1999] [Röhm 1999]

In Tabelle 2.3-2 sind Beispiele für Zucker- und Filmdragierungsrezepturen gezeigt. Mengemässig wesentliche Inhaltsstoffe sind bei beiden Verfahren Talkum und Titan-dioxid. Poly-N-Vinylpyrrolidone (PVP, Handelsnamen: Kollidon[®], Plasdone[®], Luviskol[®]) werden sowohl bei der Zucker- als auch bei der Filmdragierung eingesetzt. Die Homopolymere werden in Pulverform mit Molmassen von ca. 50 000 bis 1.5 Mio g·mol⁻¹ angeboten. Polyacrylatmethacrylate (Bspl. Kollicoat[®]) finden ausschliesslich beim Filmcoaten Verwendung. Sie ersetzen bei diesem Verfahren Saccharosesirup als Überzugsmaterial.

Die bei Dragierungsprozessen anfallenden Abwässer werden in den Betrieben in zentralen Entsorgungstanks zwischengelagert. Konzepte für die Rückgewinnung wertvoller Inhaltsstoffe (z.B. bei hohen Cellulosederivatanteilen) oder eine effiziente Fest-/Flüssig-Trennung existieren für Dragierungsabwässer bislang nicht, da sie sehr stabile und schwer entwässerbare Suspensionen sind, die sich aus unterschiedlichen Produktionschargen (jeweils einige Kilogramm) mit verschiedensten Inhaltsstoffen zusammensetzen.

Pharmazeutischen Unternehmen wie das Arzneimittelwerk Dresden (AWD) oder auch Lohnhersteller sind an einer Aufarbeitung oder kostengünstigen und umweltschonenden Entsorgung dieser doch problematischen Rückstände interessiert. Im Arzneimittelwerk Dresden fielen beispielsweise im Jahr 1998 8.8 t Drageeschlämme mit einem durchschnittlichen Feststoffgehalt von 30 % an. Der überwiegende Teil der Rückstände (ca. 80 %) wurde in die Kanalisation eingeleitet, ca. 2 t mussten als Sondermüll entsorgt werden.

Die Abwässer bestehen aus Dragiersuspensionen und Waschrückständen, und enthalten neben wassergefährdenden Stoffen, wie 2-Propanol, auch adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX), die sich bei der Tablettengranulierung bilden. Pharmazeutische Wirkstoffe sind in diesen Abwässern jedoch nicht nachweisbar.¹

Da für ältere Produkte nur eine pharmakologische Zulassung als Zucker-Dragee besteht, und eine Neuzulassung als Filmpräparat aufgrund sehr hoher Kosten nicht ökonomisch wäre, weisen die Suspensionen weiterhin sehr hohe organische Anteile auf, die sich in einem hohen chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) der Dragierungsabwässer widerspiegeln.

1 [mündliche Mitteilung von Herrn T.Lehmann, APOGEPHA Arzneimittel GmbH, Dresden]

3 Kolloidale Systeme

Die Bezeichnung „Kolloid“ geht auf T. GRAHAM (1805-1869) zurück, der 1861 bei seinen Forschungen entdeckte, dass Lösungen aus Salz, Zucker oder Kupfersulfat durch Pergamentpapier diffundieren, während andere wie Leim, Eiweiss, Stärke, Gelatine oder Gummi arabicum dieses Verhalten nicht zeigen. Aufgrund dieser Eigenschaft teilte er die Stoffe in "Kristalloide" und "Kolloide" ein. Dabei verwendete er den ersten Begriff für die Stoffe, die Kristalle bilden können und den zweiten für diejenigen, die nicht durch Membranen diffundieren wie zum Beispiel Leim. Nach dessen griechischer Übersetzung ($\kappa\omicron\lambda\lambda\alpha$, kolla) und dem griechischen Wort für "Form" oder "Aussehen" ($\epsilon\iota\delta\omicron\zeta$, eidos) benannte er die Kolloide, kolloidal heisst somit "leimartig". GRAHAM erkannte als erster, dass es sich bei *kolloidal* um eine gemessene Art der Aggregation handelt, also eine gemessene Zerteilungsform der Materie vorliegt.

3.1 Einteilung und technische Bedeutung kolloidaler Systeme

Disperse Systeme bestehen im Prinzip aus einer sogenannten *dispersen Komponente*, die im *Dispersionsmedium* verteilt (dispergiert) ist. Der Aggregatzustand beider Komponenten kann dabei fest, flüssig oder gasförmig sein. Das dispertierte Material kann in seiner Grösse von Atomen oder Molekülen angefangen bis hin zu einigen Millimeter messenden Teilchen reichen. Im allgemeinen unterscheidet man *molekulardisperse*, *kolloiddisperse* und *grobdisperse* Systeme.

Kolloiddisperse Systeme, auch kolloidale Lösungen genannt, unterscheiden sich von den echten Lösungen (molekulardispers) und grobdispersen Suspensionen durch die Teilchengrösse der gelösten Stoffe. Man spricht von Suspensionen, wenn der Teilchendurchmesser der gelösten Stoffe $> 1 \mu\text{m}$, von Kolloiden, wenn er zwischen $1 \mu\text{m}$ und 1nm und von Lösungen, wenn er $< 10^{-3} \mu\text{m}$ ist. Die Abgrenzung des kolloidalen Bereichs bezüglich der Teilchendimensionen ist jedoch nicht einheitlich. In der Literatur werden für Kolloide unterschiedliche Partikeldurchmesser von 1 bis 1000nm^1 , 1 bis 500nm^2 oder 10 bis 1000nm^3 angegeben.

1 [Lagaly G 1986]

2 [Dörfler H D 1994]

3 [Stokes R J, Evans D F 1997]

In dieser Arbeit werden Fest/Flüssig-Systeme als Suspensionen bezeichnet, da Dispersion vielmehr ein Oberbegriff für *alle* dispersen Systeme ist.¹

Kolloide lassen sich nach unterschiedlichen Kriterien einteilen, wie beispielsweise nach den Aggregatzuständen der dispergierten Phase und des Dispersionsmittels oder sogar nach der Teilchenform. In der Kolloidwissenschaft hat sich eine nach STAUDINGER vorgenommene Klassifizierung durchgesetzt, die im wesentlichen auf thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften beruht, und wobei kolloidale Systeme in *Dispersionskolloide*, *Molekülkolloide* und *Assoziationskolloide* unterschieden werden (Abb. 3.1-1).

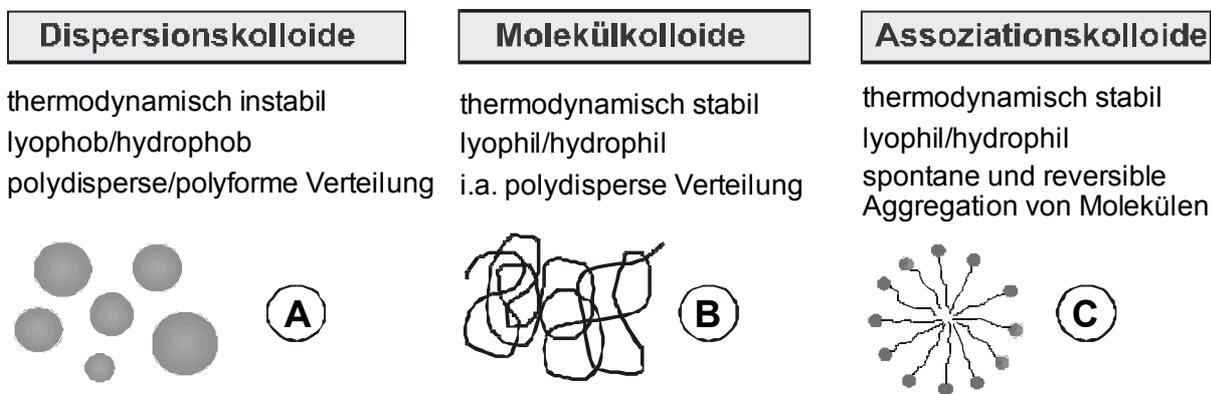


Abbildung 3.1-1: Klassifizierung kolloidaler Systeme nach STAUDINGER in Dispersionskolloide, Molekülkolloide und Assoziationskolloide mit Beispielen. (A) Mikroemulsion oder Trübstoffpartikel in Abwässern, (B) statistisches Knäuel eines Makromoleküls, (C) Mizelle aus amphiphilen Tensidmolekülen.

Dispersionskolloide sind thermodynamisch instabile Systeme lyophober bzw. hydrophober Feststoffe, die in polydispenser und polyformer Verteilung in einem Dispergiermittel vorliegen. Die kolloidalen Feststoffe der in dieser Arbeit untersuchten Suspensionen sind zumeist hydrophob und liegen in wässrigen Phasen vor. Solche Systeme neigen infolge ihrer thermodynamischen Instabilität zur Phasentrennung.

Eine Aggregation der Partikel kann jedoch durch eine entsprechend grosse Energiebarriere verhindert werden, so dass das kolloidale System über sehr lange Zeiträume im dispersen Zustand verbleibt. Bei kolloidalen Fest/Flüssig-Systemen mit einem wässrigen Dispergiermittel resultiert diese „Stabilität“ gewöhnlich aus Oberflächenladungen (siehe Kapitel 3.2), die bewirken dass sich eine diffuse Ionenschicht (siehe Kapitel 3.3) um die Teilchen ausbildet. Eine Zusammenlagerung der kolloidalen Partikel wird dann durch elektrostatische Abstossungskräfte zwischen den Teilchen verhindert.

¹ [Heusch R, Reizlein K 1987]

Molekül- und Assoziationskolloide sind im Gegensatz zu Dispersionskolloiden thermodynamisch stabile, aus einer lyophilen bzw. hydrophilen Phase bestehende Systeme. Zu den *Molekülkolloiden* zählen beispielsweise echte Lösungen von Makromolekülen. *Assoziationskolloide* entstehen durch die Zusammenlagerung von amphiphilen Tensidmolekülen zu Mizellen oder Vesikeln.

Wegen ihrer spezifischen Eigenschaften werden Kolloide in vielen technischen Bereichen eingesetzt. Kolloidal dispergierte Stoffe kommen z.B. in Lacken, Druckfarben, Pestizid- und Arzneimittelformulierungen zum Einsatz. Ihre enorme spezifische Oberfläche ermöglicht zudem Anwendungen in den Bereichen Schadstoffadsorption, Stofftrennung, Korrosionsschutz oder chemische Katalyse.

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 Abwassertechnologie kommt dem umgekehrten Vorgang, der gezielten Agglomeration von Feststoffteilchen, eine zentrale Bedeutung zu.

3.2 Entstehung von Oberflächenladungen

Die Oberflächenladungen kolloidaler Partikel können auf unterschiedliche Weise entstehen und gezielt durch Änderung der Milieubedingungen (z.B. pH-Wert, Ionenkonzentration) beeinflusst werden.¹ In Abbildung 3.2-1 sind schematisch Beispiele für die Entstehung von Oberflächenladungen gezeigt.

Viele Feststoffoberflächen enthalten funktionelle Gruppen (z.B. $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$), die durch Protonierung oder Deprotonierung ionisierbar sind (siehe Abb. 3.2-1 A). Metalloxide (z.B. Aluminiumhydroxid) zeigen ein amphoterer Verhalten, da je nach pH-Wert des Dispersionsmediums negative oder positive Oberflächenladungen hervorrufen werden.

Bei kolloidalen Salzen wie Silberiodid (Abb. 3.2-1 B) entstehen an der Kristalloberfläche durch Adsorption oder Desorption von Ionen Ladungen, die Ladungsdichte lässt sich in diesem Falle über die Konzentration der potential-bestimmenden Ionen in der Lösung steuern.

1 [Lagaly G, Schulz O, Zimehl R 1997]

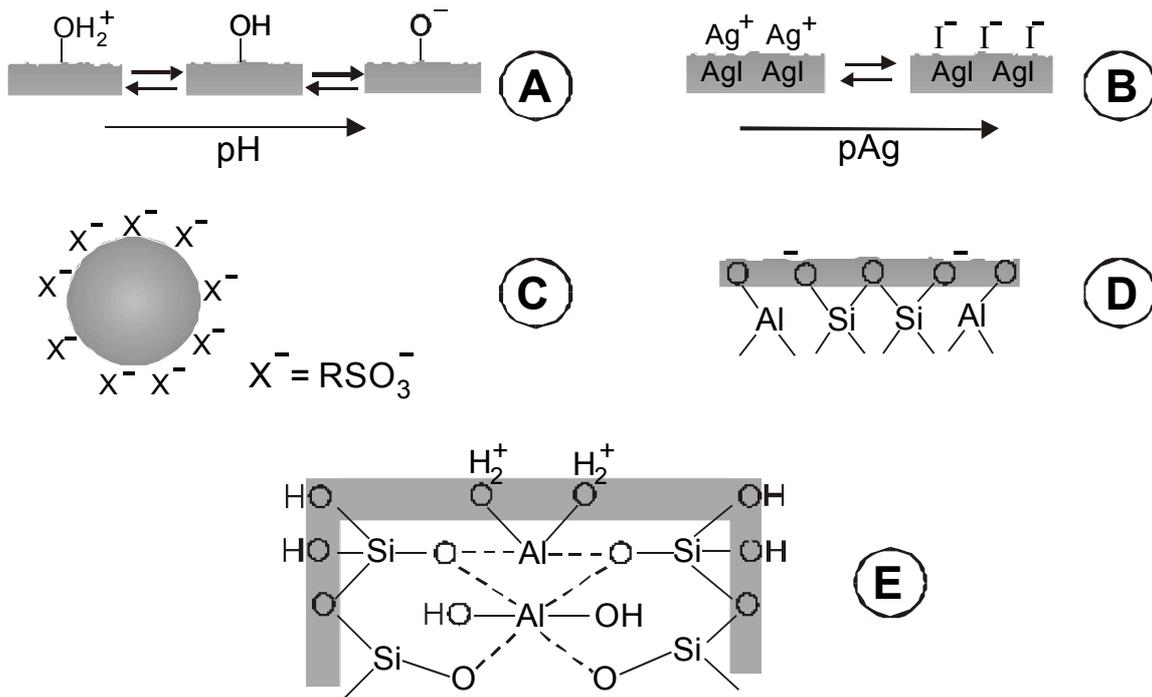


Abbildung 3.2-1: Möglichkeiten der Entstehung von Oberflächenladungen an dispergierten Feststoffpartikeln: (A) Ionisierung von Oberflächengruppen, (B) Adsorption bzw. Desorption von potentialbestimmenden Ionen, (C) spezifische Adsorption eines anionischen Tensids an einem Metallkolloid, (D) isomorphe Substitution (Si^{4+} durch Al^{3+}) bei Tonmineralen, (E) Protonierung von AlOH -Gruppen an den Bruchkanten von Tonmineralplättchen.

Auch durch die spezifische Adsorption von nur einer Ionenart können auf Oberflächen Ladungen entstehen. Ein Beispiel hierfür sind Metallkolloide, die durch anionische oder kationische Tenside stabilisiert werden (Abb. 3.2-1 C).

Die kolloidchemischen Eigenschaften von Tonmineralen (siehe Kapitel 2.1), dem Hauptbestandteil der in dieser Arbeit untersuchten Suspensionen, sind zum Grossteil auf negative Schichtladungen zurückzuführen. Diese entstehen entweder durch isomorphe Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} oder durch Fehlstellen in der Silicatstruktur (Abb. 3.2-1 D), und lassen sich nicht durch die Milieubedingungen (pH-Wert, Elektrolytkonzentration) beeinflussen. Bei einigen Tonmineralen (z.B. Kaolinit) sind zudem an den Bruchkanten der Plättchen AlOH -Gruppen vorhanden, die im sauren Milieu durch Protonierung eine positive Ladung aufweisen (Abb. 3.2-1 E).

3.3 Elektrochemische Doppelschicht und Zetapotential

Der Ladungsüberschuss an der Feststoffoberfläche kolloidaler Partikel wird durch im Dispersionsmittel enthaltene Ionen kompensiert. Dadurch bildet sich eine *elektrische Doppelschicht* (HELMHOLTZ, 1897) entgegengesetzter Ladungen aus. Aus dem Ausdruck *elektrische Doppelschicht* ging, basierend auf Vorstellungen von GOUY (1910) und CHAPMAN (1913), ein durch STERN (1924) modifiziertes Modell hervor, das die Ladungsverhältnisse an der Grenzfläche als Schichtmodell beschreibt.

Dieses Modell der elektrischen Doppelschicht postuliert mehrere, komplex aufgebaute Ionenschichten, die das Oberflächenpotential eines geladenen Partikels (NERNST-Potential Ψ_0) in einem elektrolythaltigen Medium kompensieren.

Der Aufbau der elektrischen Doppelschicht und der Potentialverlauf ist schematisch in Abbildung 3.3-1 am Beispiel eines negativ geladenen Partikels dargestellt.

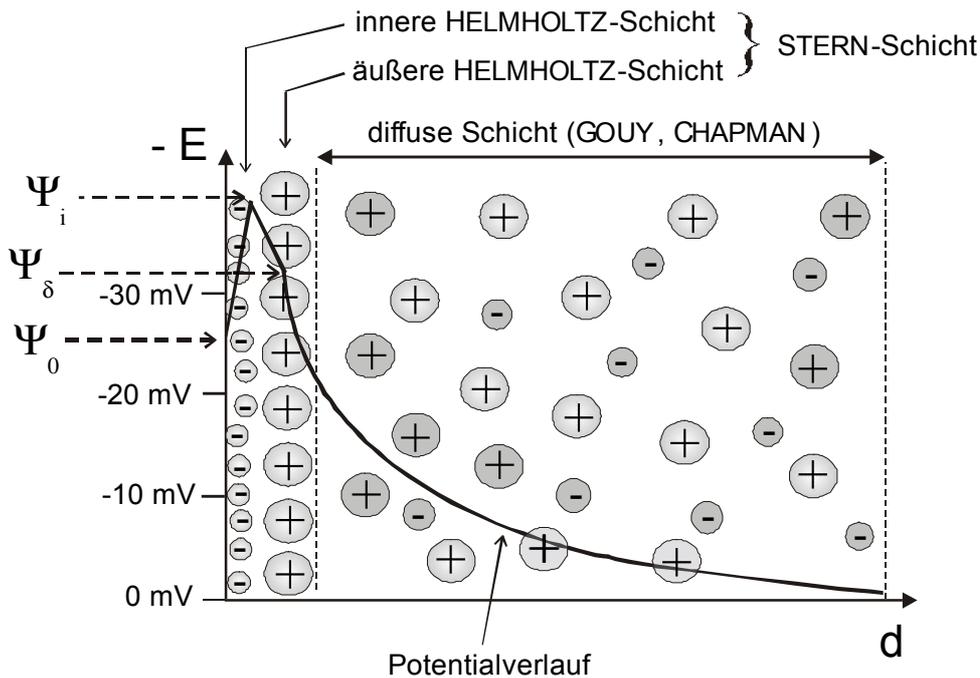


Abbildung 3.3-1: Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht an einer negativ geladenen Partikeloberfläche in einem elektrolythaltigen Dispersionsmedium. Verlauf des Potentials (E) in Abhängigkeit vom Abstand (d) von der Partikeloberfläche. Ψ_0 : Oberflächenpotential (NERNST-Potential), Ψ_i : Potential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

Direkt auf der negativ geladenen Partikeloberfläche befindet sich eine adsorbierte Monoschicht aus dehydratisierten Anionen (innere HELMHOLTZ-Schicht), die über Van-der-Waals-Kräfte gebunden sind, wodurch das Potential linear ansteigt ($\Psi_0 \rightarrow \Psi_i$). An die Anionenschicht schliesst sich eine weitere Monoschicht aus stärker hydratisierten Kationen (äussere HELMHOLTZ-Schicht) an, die durch elektrostatische Anziehungskräfte fixiert werden. Innere und äussere HELMHOLTZ-Schichten bilden zusammen die STERN-Schicht.

Aufgrund des des grösseren Platzbedarfes der Kationen wird der Potentialanstieg, der aus der Anlagerung von Anionen resultiert, nur teilweise kompensiert. Damit fällt das Potential in der äusseren HELMHOLTZ-Schicht linear auf einen Wert Ψ_δ ab, der noch oberhalb von Ψ_0 liegt und als STERN-Potential bezeichnet wird. Auf die STERN-Schicht folgt die diffuse Schicht, in der die Kationen und Anionen nicht mehr fixiert sind und damit der Diffusionsbewegung unterliegen. In Nähe der Partikeloberfläche liegt aufgrund der elektrostatischen Anziehung durch das negative Potential ein hoher Kationenüberschuss 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.

Die diffuse Ionenschicht sollte wegen des exponentiellen Potentialverlaufes eine unendliche Ausdehnung besitzen. Deshalb 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 abhängt.

Die Dicke der diffusen Schicht ($1/\kappa$) lässt sich folgendermassen beeinflussen:

- Bei einem geringen NERNST-Potential ist die diffuse Schicht dünner, da weniger Gegenionen zur Ladungskompensation angelagert werden.
- Hohe Elektrolytkonzentrationen im Dispersionsmittel bewirken einen grösseren Gegenionenüberschuss in Nähe der Teilchenoberfläche, wodurch das Potential steiler abfällt.
- Mit steigender Ladungszahl der Gegenionen nimmt bei gleicher Elektrolytkonzentration die Dicke der diffusen Schicht ab.

Das Oberflächenpotential (NERNST-Potential Ψ_0) ist für die physikalische Stabilität von Dispersionen verantwortlich, lässt sich aber wegen der fest adsorbierten Ionen der STERN-Schicht nicht bestimmen.

Bei der Diffusionsbewegung eines Teilchens mit der Geschwindigkeit v_{diff} oder einer beschleunigten Bewegung in einem elektrischen Feld treten Reibungskräfte auf, die ein teilweises Abstreifen der diffusen Schicht bewirken, wodurch das STERN-Potential nicht mehr vollständig kompensiert wird. Dadurch entsteht eine wirksame Potentialdifferenz, die als Zetapotential (ζ -Potential) bezeichnet wird und im Gegensatz zum Oberflächenpotential messtechnisch zugänglich ist.

Nach dem STOKES'schen-Gesetz (Gleichung 3-1) ist die Teilchengeschwindigkeit (v) mit der auf das Teilchen wirkenden Reibungskraft (F_R) folgendermassen verknüpft:

$$F_R = 6\pi \cdot a \cdot \eta \cdot v \quad \text{Gleichung 3-1}$$

mit a : Teilchenradius und η : Viskosität.

Demnach steigen die Reibungskräfte proportional zur Teilchengeschwindigkeit an. Mit ansteigender Geschwindigkeit werden immer grössere Teile der diffusen Schicht abgestreift, bis bei einer ausreichend hohen Teilchengeschwindigkeit die diffuse Schicht fast vollständig entfernt wird.

Abbildung 3.3-2 zeigt, wie sich das gemessene Potential mit zunehmender Partikelgeschwindigkeit dem Potential der STERN-Schicht annähert.

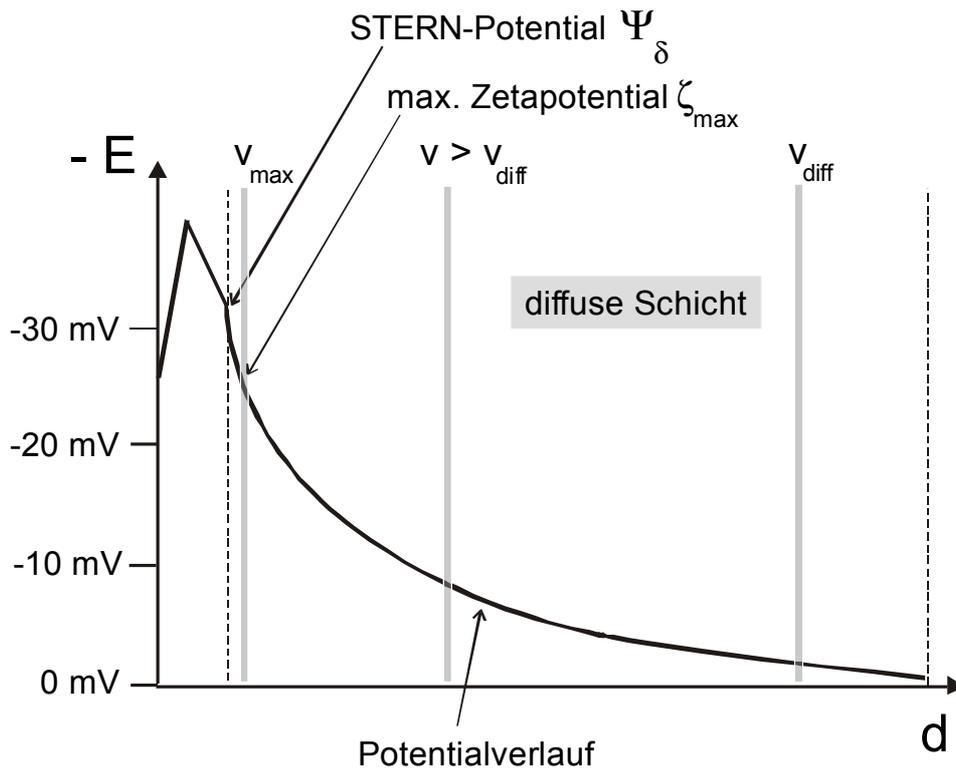


Abbildung 3.3-2: Abhängigkeit des Zetapotentials (ζ) von der Partikelgeschwindigkeit des dispergierten Teilchens (v_{diff} : Geschwindigkeit aufgrund der Diffusionsbewegung; $v > v_{diff}$: Geschwindigkeit durch erzwungene Partikelbewegung in einem elektrischen Feld). Mit zunehmender Reibungskraft ($v_{diff} \rightarrow v \rightarrow v_{max}$) wird die Scherebene, an der ein Abriss der diffusen Ionenschicht erfolgt, immer mehr zum äusseren Rand der STERN-Schicht verschoben.

Bei maximaler Geschwindigkeit (v_{max}) wird das maximal erreichbare Zetapotential (ζ_{max}) gemessen. Dieses ist etwas geringer als das STERN-Potential (Ψ_δ), weil Ionen, die sich an der Grenze zur äusseren HELMHOLTZ-Schicht befinden, von den Hydrathüllen der fixierten Kationen abgeschirmt werden.

3.4 Stabilität von Dispersionskolloiden (DLVO-Theorie)

Dispersionen gelten als physikalisch stabil, wenn sich ihre Teilchengrößenverteilungen innerhalb einer gemessenen Lagerungszeit nicht ändern, es also zu keiner Aggregation kleiner Partikel kommt.

Die physikalische Stabilität von elektrostatisch stabilisierten Kolloidsystemen hängt von der Dicke der diffusen Ionenschicht und somit von der Oberflächenladung ab. Bei ausgedehnten Ionenschichten erhöhen elektrostatische Abstossungskräfte die minimale Annäherungsdistanz H_{\min} zweier Partikel soweit, dass die nur über kurze Distanz wirkenden Van-der-Waals-Kräfte keine Aggregation (Koagulation) bewirken können.

Das Stabilitätsverhalten von Dispersionskolloiden wird durch die vor über 50 Jahren entwickelte DLVO-Theorie erklärt, die auf Arbeiten von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek basiert. Die Stabilität kolloidaler Dispersionen ergibt sich demnach aus der additiven Überlagerung der anziehenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen¹ (V_A) und der elektrostatischen Abstossungskräfte (V_R) zu einer Gesamtpotentialkurve ($V_T = V_A + V_R$). Abbildung 3.4-1 zeigt schematisch die einzelnen Potential-Abstandsfunktionen zwischen den Partikeln.

Bei der Annäherung zweier gleichsinnig geladener Teilchen mit gleichen Partikelradien a steigt die elektrostatische Abstossungsenergie (V_R) mit abnehmender Annäherungsdistanz (H) gemäss Gleichung 3-2 an:

$$V_R = \frac{a}{v} \cdot 4,62 \cdot 10^{-6} \cdot \gamma^2 \cdot e^{-\kappa \cdot H}$$

Gleichung 3-2

mit v : Ionenwertigkeit, κ : DEBYE-HÜCKEL-Parameter und γ : einer vom Oberflächenpotential Ψ_0 abhängigen Funktion.

¹ Unter der Bezeichnung Van-der-Waals-Kräfte sind alle anziehenden Kräfte zwischen Atomen und Molekülen zusammengefasst, die ohne chemische Bindungskräfte wirksam sind. Van-der-Waals-Kräfte zwischen Molekülen setzen sich im wesentlichen aus drei Komponenten zusammen: 1. Dipolorientierungskraft (Keesom-Kraft), 2. Induktionskraft (Debye-Kraft) und 3. Dispersionskraft (London-Kraft).

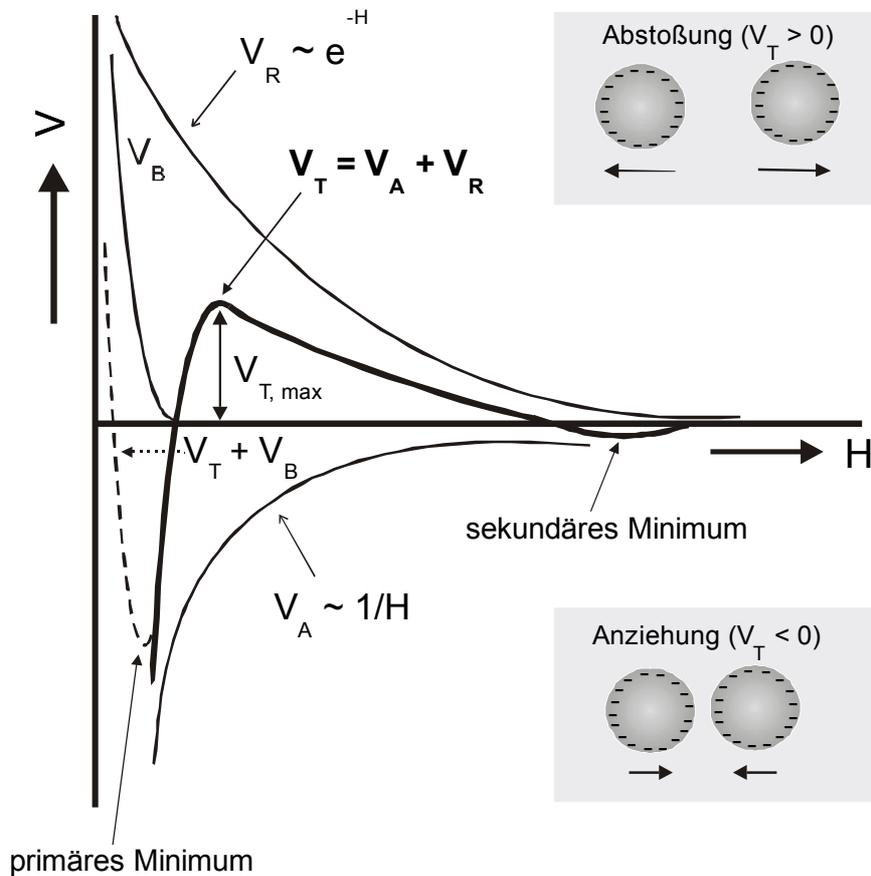


Abbildung 3.4-1: Schematische Darstellung der Energie-Abstands-Kurven zwischen gleichsinnig geladenen kolloidalen Partikeln. Die Kurve der Gesamtenergie V_T ergibt sich aus der additiven Überlagerung der elektrostatischen Abstossungsenergie V_R (und der BORNschen Abstossungsenergie V_B) sowie der anziehenden London-Van der Waals-Wechselwirkungen V_A .

Höhere Oberflächenladungen (NERNST-Potentiale Ψ_0) verstärken die interpartikuläre Abstossung ebenso wie eine geringere Elektrolytkonzentration, da sie die Dicke der diffusen Doppelschicht (reziproker Wert von κ) erhöhen.

Mit abnehmendem Partikelabstand (H) erfolgt gleichzeitig mit dem Ansteigen der elektrostatischen Abstossungsenergie (V_R) auch eine Zunahme der anziehenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen (V_A), die näherungsweise durch Gleichung 3-3 beschrieben werden:

$$V_A = \frac{-A \cdot a}{12 \cdot H} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

mit A: HAMAKER-Konstante und a: Partikelradius.

Aus der Gleichung 3-3 geht hervor, dass die Van-der-Waals-Kräfte (V_A) erst bei geringen Teilchenabständen (H) wirksam werden. Bei Entfernungen von weniger als 1 nm überwiegen die Anziehungskräfte ($V_A > V_R$), so dass die resultierende Gesamtenergie (V_T) negative Werte annimmt (Abbildung 3.4-1). 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 sehr geringen Abständen wirkt zwischen den Partikeln eine weitere stark abstossende Kraft, die BORNsche Abstossungsenergie (V_B). Diese entspricht der Energie die aufzuwenden ist, um die Hydrathüllen der Teilchen zu entfernen, damit sich diese weiter annähern können. Die additive Überlagerung von Gesamtenergie (V_T) und BORNscher Abstossungsenergie (V_B) führt zum sogenannten primären Minimum, in dem eine weitgehend irreversible Koagulation erfolgt. Die gebildeten Teilchenaggregate können hierbei nicht oder nur eingeschränkt wieder redispersiert werden.

Bei sehr grossen interpartikulären Abständen kann sich ein sekundäres Minimum ausbilden, bei dem anziehende Kräfte (V_A) dominieren. Da dieses Potential gering ist und die Partikelabstände relativ gross sind, entstehen nur lockere Aggregate, die sich leicht durch mechanisches Rühren oder Zufuhr thermischer Energie wieder redispergieren lassen. Da die London-Van-der-Waals-Wechselwirkungen gemäss Gleichung 3-3 proportional der Partikelgrösse sind, kann eine Koagulation im sekundären Minimum nur bei relativ grossen Teilchen erfolgen.

Dispersionskolloide können neben elektrostatischen auch durch sterische Wechselwirkungen stabilisiert werden. Eine sterische Stabilisierung tritt ein, wenn Makromoleküle oder Tenside Adsorptionsschichten auf den Partikeloberflächen ausbilden, die sich aufgrund entropischer Effekte gegenseitig abstossen (siehe auch Kapitel 4.3.3).

3.5 Koagulation und Flockung

Bei Fest/Flüssig-Trennprozessen werden dispergierte Feststoffpartikel destabilisiert und zu Flocken vereinigt. Dieses wird durch eine gezielte Konditionierung der Suspension mit Elektrolyten oder Polyelektrolyten erreicht.

Elektrolyte (anorganische Metallsalze) beeinflussen die elektrische Doppelschicht und bewirken eine *Koagulation*, indem sie die elektrostatischen Abstossungskräfte so weit abbauen, dass es zu einer Destabilisierung und Aggregation der Feststoffe kommt.

Polyelektrolyte (Salze organischer Makroionen) binden sich an Partikeloberflächen oder auf ihnen adsorbierte Ionenschichten und bewirken abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung eine *Flockung* aufgrund unterschiedlicher Wirkungsmechanismen (siehe Kapitel 4.3.3).

Bei der Koagulation führt die Erhöhung der Elektrolytkonzentration im Dispersionsmittel zu einer Komprimierung der diffusen Doppelschicht, 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 verfügen. Diese Energie kann thermischen (perikinetischer) oder hydrodynamischen (orthokinetischer) Ursprungs sein. Bei *perikinetischer Koagulation* kommt eine Aggregation von Partikeln durch Zusammenstöße infolge der Brownschen Molekularbewegung zustande und ist ein Transport durch Diffusion. Die Koagulationsgeschwindigkeit geht dabei mit zunehmender Grösse der gebildeten Teilchenaggregate zurück, wodurch die erreichbare Flockengrösse eingeschränkt ist. Die Stossfrequenz der Teilchen und damit die Effektivität bei der Koagulation kann durch hydrodynamische Kräfte (Strömung, Rühren) erhöht werden. Eine Koagulation, die auf konvektiven Transportvorgängen (Strömungsgradienten) beruht, wird als *orthokinetische Koagulation* bezeichnet. Ein weiterer Transportvorgang, der entstabilisierte Kolloide miteinander in Kontakt bringt und damit das Flockenwachstum einleitet, geht auf die Gravitationskraft zurück und wird als *differentielle Sedimentation* bezeichnet.

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

Nach der Regel von SCHULZE und HARDY steigt die Effektivität der Koagulation stark mit der Wertigkeit der Gegenionen an. Unter konstanten Bedingungen (Konzentration von disperser Phase und Elektrolyt, Temperatur etc.) verhalten sich die kritischen Koagulationskonzentrationen (ccc) von ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen zueinander wie 1000 : 10 : 1.¹ Dieses lässt sich dadurch erklären, dass bei gleicher Elektrolytkonzentration die Dicke der diffusen Schicht mit steigender Ladungszahl der Gegenionen abnimmt. Bei der Flockung von technischen Trüben werden daher überwiegend dreiwertige Eisen- und Aluminiumsalze (z.B. FeCl_3 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) eingesetzt. Im sauren pH-Bereich bewirken diese anorganischen Flockungsmittel eine reine Koagulation. Bei hoher Dosierung und pH-Werten um den Neutralbereich bilden sich unlösliche Metallhydroxide, die kolloidale Feststoffe in Metallhydroxidflocken einschliessen und ausfällen. Die durch Koagulation und Hydroxidfällung erhaltenen Agglomerate sind nicht stabil und müssen für eine nachgeschaltete mechanische Entwässerung mit Asche verfestigt werden. Zudem ist oftmals eine Neutralisation mit Kalk erforderlich, wodurch sich die zu entsorgende Menge um bis zu 50 % erhöht.

Eine ökonomischere Fest/Flüssig-Trennung als durch anorganische Flockungsmittel wird durch synthetische Polyelektrolyte erreicht. Diese sogenannten Flockungshilfsmittel bewirken bei Einsatzmengen von einigen Kilogramm pro Tonne Feststoff eine effektive Feststoffabtrennung. Dabei werden grössere und stabile Flocken erhalten, die sich ohne weitere Zuschlagstoffe mechanisch entwässern lassen. Aufgrund dieser Vorteile werden in modernen Entwässerungsverfahren synthetische Flockungshilfsmittel in Kombination mit Metallsalzen oder, wenn möglich, ohne diese eingesetzt.

Die Unterscheidung zwischen *Flockungsmitteln* und *Flockungshilfsmitteln* basiert auf der Vorstellung, dass im Gesamtprozess der Flockung zunächst eine Destabilisierung durch anorganische Koagulationsmittel (*Flockungsmittel*) stattfindet, bei der Trübstoffe in Mikrofloccen umgewandelt werden (Primärflockung). In einem zweiten Flockungsschritt werden wasserlösliche organische Polymere (*Flockungshilfsmittel*) zugesetzt, die durch Brückenbildung und Vernetzung aus den Mikrofloccen grosse und stabile Makrofloccen zu formen und durch Ausbildung von Gerüststrukturen das Wasserfreisetzungsvermögen von Schlämmen erhöhen.² Als Flockungsmittel gelten anorganische hydrolysierende Metallsalze, Kalkprodukte (z.B. Calciumhydroxid) oder Mineralstoffe, wie aktivierte Silikate und Bentonit. Als Flockungshilfsmittel werden synthetische und natürliche organische Polymere bezeichnet.

1 [Bratby J 1980]

2 [Hahn H H 1998]

3.6 Fest/Flüssig-Trennverfahren

In der Technik erfolgt die Feststoffabtrennung aus Abwässern oder Schlämmen durch Grundoperationen wie Filtration, Sedimentation oder Zentrifugation.¹ Diese Prozesse erfordern den Einsatz von Flockungsmitteln, da die kolloidalen Eigenschaften der Suspensionen, wie geringe Partikelgrößen und die zwischen den Teilchen wirkenden Grenzflächenkräfte, eine rasche und weitgehende quantitative Abtrennung der Feststoffe erschweren.

Sedimentation

Die Eindickung von Abwassersuspensionen durch Sedimentation ist das einfachste Fest/Flüssig-Trennverfahren. Die Sedimentation von Partikeln wird im wesentlichen durch den Dichteunterschied zwischen disperser Phase und Dispersionsmedium sowie durch den Partikeldurchmesser gemessen. Wenn der Betrag der Schwerkraft gleich der STOKESschen Reibungskraft ist, lässt sich der Sedimentationsprozess durch das STOKES-Gesetz (Gleichung 3-4) beschreiben:

$$v_S = \frac{d^2 \cdot (\rho_F - \rho_D) \cdot g}{18 \cdot \eta} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

mit v_S : Sedimentationsgeschwindigkeit, d : Partikeldurchmesser, ρ_F : Dichte des Feststoffes, ρ_D : Dichte des Dispersionsmediums, g : Erdbeschleunigung und η : dynamische Viskosität des Dispersionsmediums.

Voraussetzung für eine Fest/Flüssig-Trennung ist ein Dichteunterschied ($\rho_F - \rho_{Fl}$) zwischen Feststoff und Flüssigkeit. Aus Gleichung 3-4 geht weiterhin hervor, dass die Absetzgeschwindigkeit v_S proportional zum Quadrat des Partikeldurchmessers (d_p^2) ansteigt. Bei Verwendung von Flockungsmitteln wird daher eine schnelle Sedimentation durch grossvolumige Flocken hoher Dichte erzielt.

Das STOKES-Gesetz gilt jedoch nur für laminare Strömungsbedingungen und für gleichgrosse kugelförmige Teilchen. Diese idealen Verhältnisse liegen in technischen Prozessen nicht vor, so dass die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel geringer ist als nach Gleichung 3-4. Zusätzliche Faktoren, die Sedimentationsprozesse sehr komplex gestalten, sind neben Polydispersität und ungleichen Partikelgeometrien interpartikuläre Wechselwirkungen und Transportvorgänge (Diffusion, Transport elektrischer Ladungen).²

1 [Vauck R A 1988]

2 [Roth J-E 1991]

Aus der Sedimentation unter Schwerkrafteinwirkung wird ein gereinigtes Abwasser (Überstand) und ein aufkonzentrierter Schlamm erhalten. Da das Fest/Flüssig-Konzentrat immernoch einen hohen Wassergehalt hat, wird es zumeist einer mechanischen Entwässerung unterzogen. Als mechanische Entwässerungsaggregate werden Filterpressen oder Zentrifugen verwendet, die eine höhere Flockenstabilität als die Eindickung in Absetzbecken erfordern. Die Trenneffektivität hängt in beiden Prozessen von der Beschaffenheit bzw. Porosität der Sedimente (Filter- oder Zentrifugenkuchen) ab.¹

Zentrifugation

Zentrifugen sind kontinuierlich arbeitende Entwässerungsaggregate, in denen Schlamm-suspensionen einer hohen Zentrifugalbeschleunigung unterworfen werden. Je nach Bautyp werden an der Trommelwand Zentrifugalbeschleunigungen vom 2500- bis 4000-fachen der Erdbeschleunigung erreicht.

Dekantierzentrifugen (Dekanter, Zwei-Phasen-Schneckenzentrifugen) werden zur Fest-Flüssig-Trennung von Schlamm und Abwasser eingesetzt. Ist in der flüssigen Phase eine weitere Phase enthalten, z.B. Öl in Wasser, so kann diese in Trikantern (Drei-Phasen-Schneckenzentrifugen) separiert werden. Die Funktionsweise einer Dekantierzentrifuge ist schematisch in Abbildung 3.6-1 dargestellt.

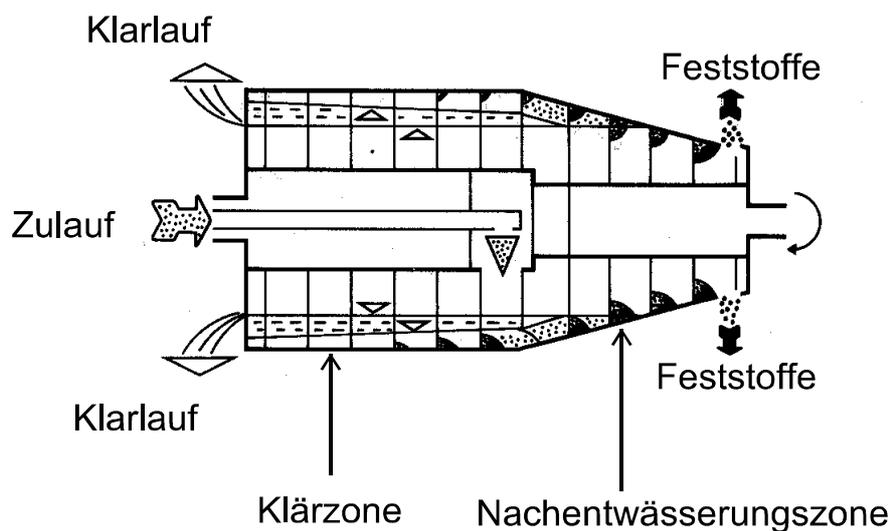


Abbildung 3.6-1: Schemazeichnung einer Gegenstrom-Dekantierzentrifuge.

1 [Burkert H, Horacek H 1986]

Ein Dekanter besteht aus einer zylindrisch-konischen Trommel, die mit einer sehr hohen Drehzahl um eine horizontale Achse rotiert. In der Trommel befindet sich eine mit geringerer Umdrehungszahl rotierende Förderschnecke, in deren Inneren sich ein Zulaufrohr befindet, durch das der Schlamm in die zylindrischen Klärzone der Maschine eingebracht wird. Unter Einwirkung der Zentrifugalkraft lagern sich die Feststoffe an der Trommelwand ab und werden durch die Förderschnecke von der Klärzone zum konischen Ende der Trommel, der Nachentwässerungszone, transportiert und dort ausgeworfen. Das Schlammwasser (Zentrat) wird in Gegenstromzentrifugen, wie Dekantern, gegenläufig zu den Feststoffen durch die Trommel geführt und fließt kontinuierlich an den Überlaufwehren am zylindrischen Ende der Trommel ab.

Ohne Konditionierung mit Flockungshilfsmitteln können in Dekantierzentrifugen Feststoffe mit Partikelgrößen von 1 µm bis 20 mm abgetrennt werden.¹ Die mittlere Verweilzeit der Schlämme in der Zentrifuge beträgt nur wenige Minuten.

Bei Zentrifugationsprozessen hängt die Sedimentationsgeschwindigkeit auch von der Porosität ε des Zentrifugenkuchens ab (Gleichung 3-5).² Im Gegensatz zur Sedimentation unter Einwirkung der Gravitationskraft ist bei der Zentrifugation nicht der Dichteunterschiede zwischen Feststoff und Flüssigkeit entscheidend, sondern die effektive hydrostatische Druckdifferenz ΔP im Zentrifugenkuchen.

$$v_s = \frac{\Delta P \cdot \varepsilon^2 \cdot d^2}{150 \cdot \eta \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot \Delta H} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

mit v_s : Sedimentationsgeschwindigkeit, ΔP : Druckdifferenz, ε : Kuchenporosität, d : Partikeldurchmesser, η : dynamische Viskosität des Dispersionsmediums und H : Kuchenhöhe.

1 Informationsblatt der Fa. ALFA-LAVAL, Dänemark

2 [Burkert H, Horacek H 1986]

Filtration

Unter einer kuchenbildenden Filtration wird die Trennung von fest/flüssigen Stoffgemischen mit Hilfe einer wasserdurchlässigen Trennmembran verstanden, auf der sich Feststoffe als Filterkuchen abscheiden. Die Filtratabgabe ist eine Funktion des wirksamen Druckgefälles ΔP im Filterkuchen, der Viskosität des Dispersionsmediums η und der Porendimensionen (Gleichung 3-6).¹

$$v_F = \frac{\Delta P \cdot r^2}{8 \cdot \eta \cdot z} \quad \text{Gleichung 3-6}$$

mit v_F : Filtrationsgeschwindigkeit, ΔP : Druckdifferenz, r : Porendurchmesser, η : dynamische Viskosität des Dispersionsmediums und z : Porenlänge.

Bei der Filtration ist der Durchströmungswiderstand des aus Feststoffpartikeln bestehenden Filterkuchens für die Trenneffektivität entscheidend und wird durch den sogenannten Filterwiderstand (α_H) angegeben. Nach einer Näherungsgleichung von KARMAN und KOZENY (Gleichung 3-7) hängt α_H von den Partikeldurchmessern d und der Kuchenporosität ε ab.¹

$$\alpha_H = 5 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{36}{d^2} \quad \text{Gleichung 3-7}$$

mit α_H : Filterwiderstand, ε : Kuchenporosität und d : Partikeldurchmesser.

Allgemein lagern sich kolloidale Partikel bei Filtrationsprozessen aufgrund ihrer geringen Dimensionen zu einer sehr dichten Packung mit einem geringen Hohlraumvolumen zusammen, woraus eine niedrige Porosität (ε) bzw. Filtrierbarkeit resultiert. Erst durch die Konditionierung von Schlämmen (z.B. mit Polyelektrolyten) entstehen grössere Partikelaggregate (Flocken), durch die lockere, gut durchlässige Filterkuchen erhalten werden. Als Filtrationsaggregate werden in der Technik kontinuierlich arbeitende Siebbandfilterpressen oder diskontinuierlich arbeitende (Membran-)Kammerfilterpressen eingesetzt. Siebbandfilterpressen bestehen aus zwei oder mehreren umlaufenden Filtrationsbändern, zwischen denen der Schlamm unter hohem Druck entwässert wird.

¹ [Gösele W 1986]

Abbildung 3.6-2 zeigt schematisch die Bandführung und Entwässerungszonen einer Siebbandfilterpresse.

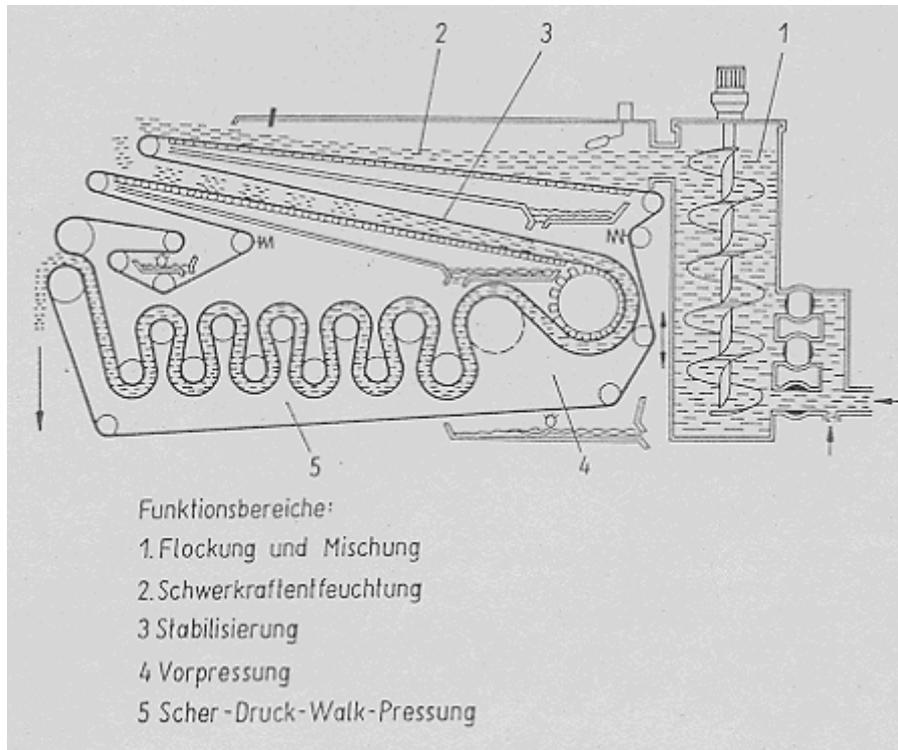


Abbildung 3.6-2: Schemazeichnung einer Siebbandfilterpresse.

Der geflockte Schlamm wird in gleichmässiger Schichtdicke auf das Siebband aufgegeben. In der Seihzone (2 in Abb. 3.6-2) erfolgt unter Einwirkung der Gravitationskraft eine Vorentwässerung. Anschliessend gelangt der Schlamm in die Keilzone (3 in Abb. 3.6-2), in der die Siebbänder keilförmig gegeneinander geführt werden. Die letzte Stufe der Entwässerung erfolgt in der Hochdruckpresszone (5 in Abb. 3.6-2), in der die Siebbänder über ein Rollensystem geführt werden. In dieser Zone wird der feuchte Feststoff mehrfach geschert bzw. gewalkt und einer zunehmenden Druckbeanspruchung unterzogen.

In Siebbandfilterpressen steigt der Pressdruck während des Entwässerungsprozesses kontinuierlich auf maximal 2.5 bar an. Nach einer Verweilzeit von nur wenigen Minuten wird der Feststoff am Ende der Presszone abgeworfen, die Restfeuchten der Filterkuchen liegen im Bereich von 20 bis 45 %.

In Kammerfilterpressen wirken weitaus höhere Pressdrücke auf geflockte Schlämme ein. Filterpressen arbeiten in Normalausführung mit Druckdifferenzen von 15 bar. In Membrankammerfilterpressen erfolgt eine Nachentwässerung durch Beaufschlagung der Membranen mit Wasser oder Luft bei Drücken bis zu 20 bar.

Kammerfilterpressen arbeiten chargenweise nach dem Prinzip der kuchenbildenden Filtration. Die schematische Darstellung einer Kammerfilterpresse zeigt Abbildung 3.6-3.

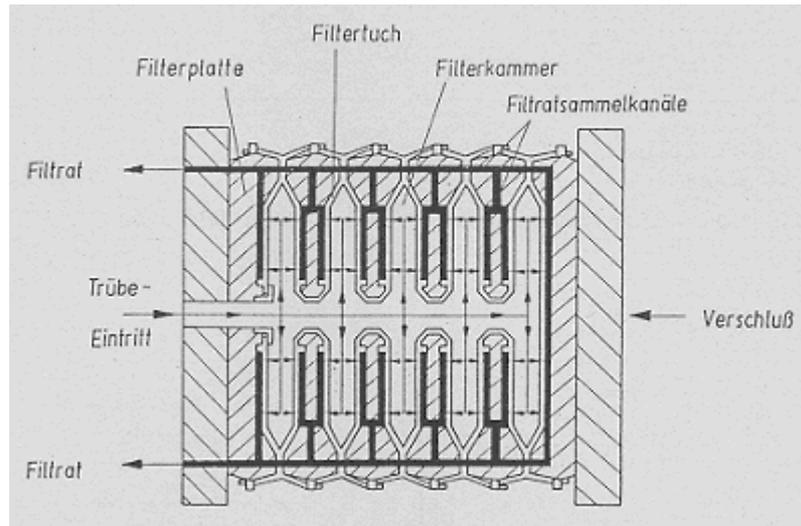


Abbildung 3.6-3: Schemazeichnung einer Kammerfilterpresse.

Nach Schliessen des Filterplattenpaketes werden die mit Filtertüchern ausgekleideten Filterkammern mit Schlamm befüllt, wobei sich ein Filterkuchen ausbildet und Filtrat über Sammelkanäle abgegeben wird. Dabei steigt der Druck in den Kammern kontinuierlich an. Nach vollständiger Füllung der Kuchenkammern wird das Plattenpaket schrittweise geöffnet und der Filterkuchen ausgetragen.

4 Flockung durch Polymere

Organische, meist heteropolare Makromoleküle (Polymere) können die Stabilität von Dispersionen entscheidend verändern. Eine gezielte Steuerung des Stabilitäts- und Destabilitätsverhaltens kolloidaler Dispersionen ist durch synthetische Polymere und Polyelektrolyte möglich, da sie durch Adsorption auf der Partikeloberfläche die elektrische Doppelschicht verändern.

Organische wasserlösliche Polymere, die in der Abwasserbehandlung zur Ausflockung von Trübstoffen und zur Erhöhung der Wasserfreisetzung von Schlämmen eingesetzt werden, werden als Flockungshilfsmittel (FHM) bezeichnet. Zu diesen zählen neben synthetischen Makromolekülen auch natürliche Polymere (z.B. Chitosan oder derivatisierte Cellulosen und Stärken).¹

4.1 Synthetische Flockungshilfsmittel

Bei der maschinellen Entwässerung bewirken synthetische Polyelektrolyte eine wesentlich höhere Trenneffektivität als anorganische Flockungsmittel, da sie bei geringerer Einsatzkonzentration grössere und stabilere Flocken bilden.

Ein grösste Teil der von verschiedenen Herstellern auf dem Markt angebotenen synthetischen Flockungshilfsmittel gehört zur Gruppe der Acrylamide.² In der Abwassertechnik werden vielfach Copolymerisate von Acrylamid und Acrylsäure bzw. Acrylsäurederivaten als Flockungshilfsmittel eingesetzt. Bei gemessenen Trennoperationen kommen auch anionische oder nichtionogene Homopolymerisate zur Anwendung.³

Polyelektrolyte sind wasserlösliche Polymerisate mit Elektrolytcharakter. Sie tragen in der Hauptkette oder in Seitenketten ionische Gruppen, deren Ladungen durch niedermolekulare Gegenionen in der Lösung kompensiert werden. Entsprechend ihrer funktionellen Gruppen werden sie als kationisch oder anionisch bezeichnet.

Die Molmassen synthetischer FHM variieren über einen weiten Bereich ($10^3 - 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), wobei die obere Grenze durch die Synthese und die Wasserlöslichkeit der Polymerisate gemessen wird.⁴

1 [Heitner H I 1994]

2 [Heinzmann B 1998]

3 [Bratby J 1980]

4 [Buss E et al. 1981]

Durch Homopolymerisation von geladenen Monomeren lassen sich Ladungsgehalte von 100 mol-% erreichen. Geringere Ladungsanteile lassen sich über eine Copolymerisation geladener und ungeladener Monomere oder durch eine partielle Hydrolyse von Polyacrylamid einstellen.

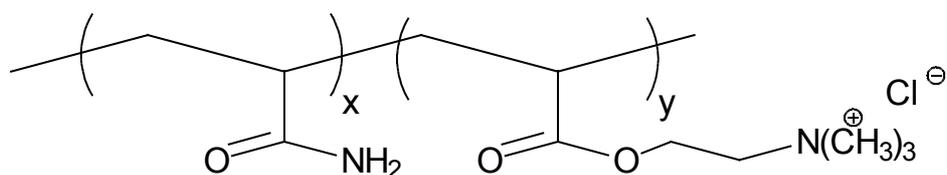
Eine Klassifizierung synthetischer FHM bzgl. molekularer Parameter, wie Molmasse und Ladungsanteile, erfolgt durch FHM-Hersteller zumeist über Angaben wie z.B. *niedrig*, *mittel* oder *hoch*. In Tabelle 4.1-1 sind daher diese Klassifizierungen die Grössenbereiche molekularer Parameter zugeordnet.

Tabelle 4.1-1: Einteilung synthetischer Flockungshilfsmittel nach Ladungsanteilen (ionischer Copolymeranteil) und Molmassen.

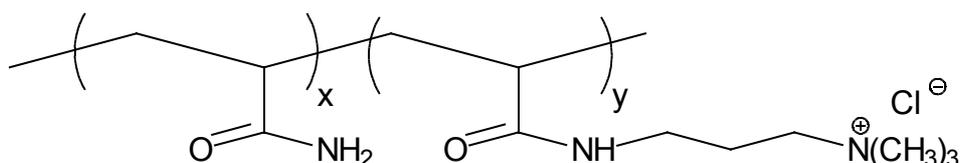
Kategorie	Ladungsanteile (mol-%)	Molmasse (g·mol⁻¹)
Hoch	40 - 100	> 10 ⁶
Mittel	ca. 20	10 ⁵ - 10 ⁶
Niedrig	≤ 10	10 ⁴ - 10 ⁵

Bei der Herstellung kationischer Polyacrylamide werden am häufigsten Mischungen aus Acrylamid und quarternären Salzen von Dimethylaminoethylacrylat (DMAEA, ADAME) radikalisch polymerisiert.¹ Der Vorteil dieser quarternären FHM-Produkte liegt in der guten Polymerisierbarkeit, wodurch hohe Molmassen erzielt werden, und in ihrer pH-unabhängigen Ladungsdichte. Nachteilig ist die Hydrolyseempfindlichkeit der Esterbindung, die die Lagerstabilität von Acrylsäurederivaten im Basischen und Neutralen beeinträchtigt.

In den Abbildungen 4.1-1 und 4.1-2 sind die Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten synthetischen Polykationen auf Basis von Polyacrylamid gezeigt.



*Abbildung 4.1-1: Poly(acrylamid-co-N,N,N,-trimethylammoniumethylacrylat)-chlorid **PTAC***



*Abbildung 4.1-2: Polyacrylamid-co-(N,N,N,-trimethylammoniumpropyl)-chlorid-acrylamid **PTCA***

¹ [Schumann H 1998] [Buss E et al. 1981]

Eine weitere wichtige Gruppe kationischer Polymere, die als Flockungshilfsmittel in der Wasserbehandlung und Fest/Flüssig-Trennung eingesetzt werden, sind Homo- und Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC). Bei der radikalischen Polymerisation von DADMAC cyclisieren die Diallylmonomere fast quantitativ zu Pyrrolidinium-Ringen, es werden lineare, wasserlösliche Polyelektrolyte erhalten. Aufgrund der hohen Kettenübertragungsrate von Allyl-Radikalen werden bei der Polymerisation nur geringe bis mittlere Molmassen erhalten. In Poly-DADMAC, dem Homopolymer von Diallyldimethylammoniumchlorid, trägt jede Wiederholungseinheit eine kationische Ladung (100 mol-% Ladungsanteile). Die Strukturformel zeigt Abbildung 4.1-3.

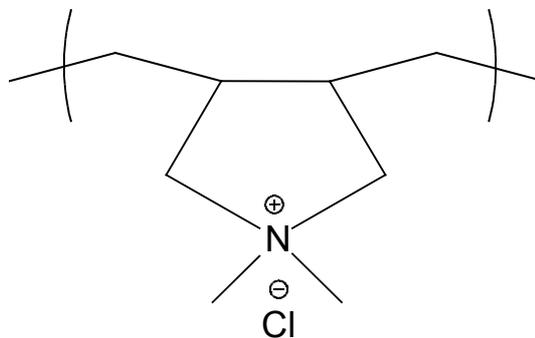


Abbildung 4.1-3: Poly(diallyldimethylammonium)chlorid
Poly-DADMAC

Als anionische Flockungshilfsmittel wurden in dieser Arbeit hochmolekulare Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure verwendet. Diese Polyanionen lassen sich durch radikalische Copolymerisation herstellen, die Synthese kann aber auch über eine partielle Hydrolyse von Polyacrylamid verlaufen. Ihre Ladungsdichte ist pH-abhängig, da die Carboxyl-Gruppe zu den schwachen Säurefunktionen zählt und das Dissoziationsverhalten durch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen zusätzlich beeinflusst wird. In Abbildung 4.1-4 ist die Strukturformel des anionischen Polyacrylamids dargestellt.

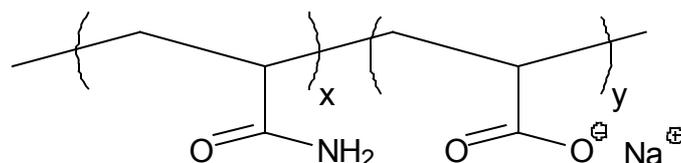


Abbildung 4.1-4: Poly(acrylamid-co-Natriumacrylat) **PAAM/AA**

Nachteile synthetischer Flockungshilfsmittel sind ihre schlechte biologische Abbaubarkeit, Restmonomeranteile (z.B. das toxische Acrylamid) und Additive in kommerziellen Produkten.¹ Insbesondere die ökotoxischen Eigenschaften von kationischen Polyacrylamiden und Emulgatoren (z.B. Alkylphenoethoxylate) in Emulsionspolymerisaten, die eine hohe Giftigkeit gegenüber Wasserlebewesen aufweisen², haben zu einer intensiven Forschung nach alternativen Produkten auf Basis nachwachsender Rohstoffe geführt.³

4.2 Flockungshilfsmittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Während die ersten Flockungshilfsmittel auf reinen oder modifizierten Naturprodukten basierten, ist der Einsatz von Biopolymeren durch die Entwicklung von effektiveren synthetischen Polyelektrolyten stetig zurückgegangen.

Stärke und deren Derivate verfügen heute über den weitaus grössten Marktanteil bei den nativen Flockungshilfsmitteln. Kationifizierte Stärkederivate werden in der Trink- und Abwasseraufbereitung verwendet.⁴

Der Einsatz von Cellulosen in der Abwasserbehandlung ist im Vergleich zu Stärke oder Chitosan⁵ noch wenig erforscht. In der Technik werden FHM auf Basis von Cellulose nur in seltenen Fällen eingesetzt. So finden beispielsweise Cellulosederivate bei der Kupfererzaufbereitung Anwendung, weil sie störende Verunreinigungen mit Chrysocolla ($\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) selektiv ausflocken.⁶

Publizierte Untersuchungen über die Flockungseffektivität von Cellulosen kommen zu unterschiedlichen Einschätzungen. So zeigten kationische Aminoalkylcellulosen mit unterschiedlichen Substitutionsgraden im Labor bei Sedimentations- und Retentionsversuchen an Kaolin- und Zellstofflösungen eine gute Flockungswirkung. Bei der Sedimentation bewirkten diese Cellulosederivate im Vergleich zu kurzkettigen, kationischen FHM auf Basis von Polyethylenimin etwas geringere Sedimentationsgeschwindigkeiten, aber eine bessere Feinstoffabtrennung.⁷ Andere Autoren kamen zu dem Ergebnis, dass FHM auf Basis von Cellulose besser zur Stabilisierung als zur Flockung von Suspensionen geeignet sind.⁸

1 [Schumann H 1998]

2 [Samm K 1998]

3 [Kurane R 1997]

4 [Heitner H I 1994]

5 [Huang C, Chen Y 1996] [Ratnaweera H, Selmer-Olsen E 1996]

6 [Yu S, Attia Y A 1987]

7 [Ott G 1991]

8 [Doppert H L et al. 1980]

4.2.1 Stärke

Das Polysaccharid Stärke, das sich aus den beiden Komponenten Amylose und Amylopektin zusammensetzt, wird ausschliesslich in Pflanzenzellen biochemisch erzeugt und in Reserveorganen der Pflanzen in Form von Körnern gespeichert. Die Strukturen der beiden Stärke-Makromoleküle sind in Abbildung 4.2-1 dargestellt.

Amylose ist ein linear aufgebautes Polymer aus α -D-Glucopyranose-Einheiten, die α -1,4-glycosidisch miteinander verknüpft sind (Abb. 4.2-1(1)). Dagegen tritt im hochverzweigten Amylopektin neben α -1,4-glycosidischen Bindungen zusätzlich etwa an jeder 25sten Glucose-Einheit eine α -1,6-Verzweigung auf (Abb. 4.2-1(2)).

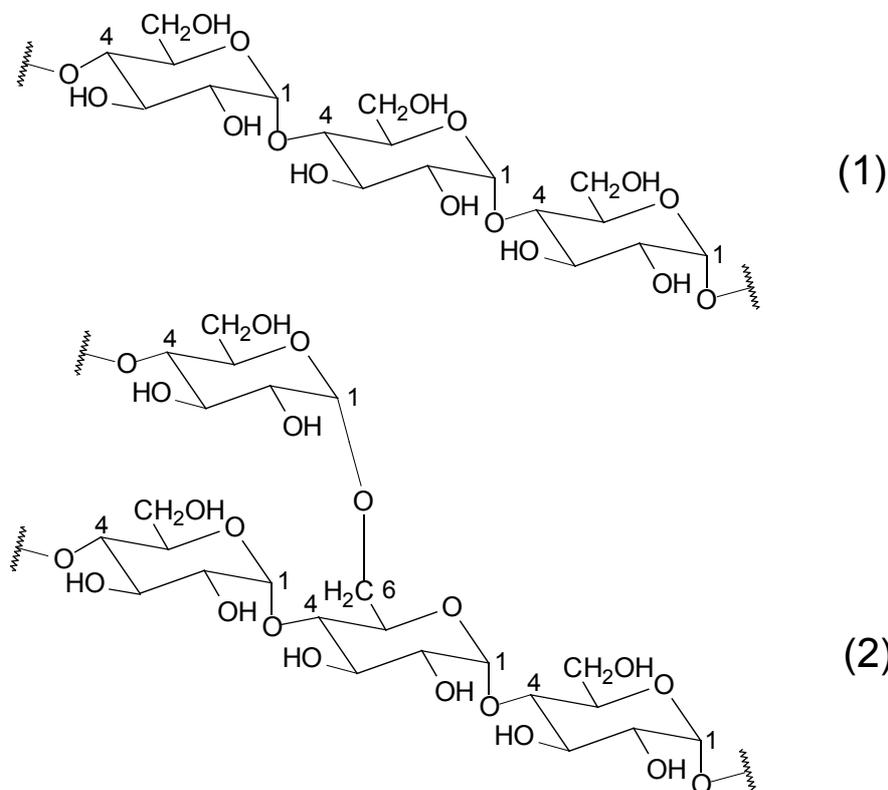


Abbildung 4.2-1: Ausschnitte aus den Strukturen der beiden Stärke-Makromoleküle. (1) Amylose mit α -1,4-glycosidischen Bindungen, (2) Amylopektin mit α -1,4-Verknüpfungen (Hauptkette) und α -1,6-Verzweigungsstellen

Aus der linearen bzw. verzweigten Struktur der beiden Polysaccharide ergeben sich auch Unterschiede im räumlichen Aufbau. Die beiden Hauptkomponenten der Stärke unterscheiden sich auch in den Molmassen.¹

¹ [Tegge G 1988] [Daniel J R et al. 1994]

Stärkekörner sind in kaltem Wasser lediglich suspendierbar und unterliegen einer begrenzten reversiblen Quellung, bei der das Wasser ihre amorphen Bereiche durchdringt und mit freien OH-Gruppen der Glucoseeinheiten Hydratbrücken ausbildet.

Typische Charakteristika nativer Stärken, wie das Quellungs- und Verkleisterungsverhalten, hängen von der Form und Struktur der Stärkekörner, den Begleitsubstanzen sowie dem Amylose/Amylopektin-Verhältnis ab.

Modifizierungen von nativen Stärken dienen zur Anpassung von Eigenschaften an eine gemessene technische Applikation. Durch die chemische Einführung funktioneller Gruppen gelingt es z.B. Stärkemoleküle mit positiven oder negativen Ladungen zu versehen.

Zu den beiden wichtigsten kommerziellen kationischen Stärken gehören tertiäre Aminoalkylether und quaternäre Ammoniumalkylether. In dieser Arbeit wurde ein Stärkeether mit quaternären Ammoniumgruppen eingesetzt, die mit Hilfe des Kationifizierungsreagenzes 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid (Chlorhydrin 1, siehe Abbildung 4.2-2) eingeführt wurden.

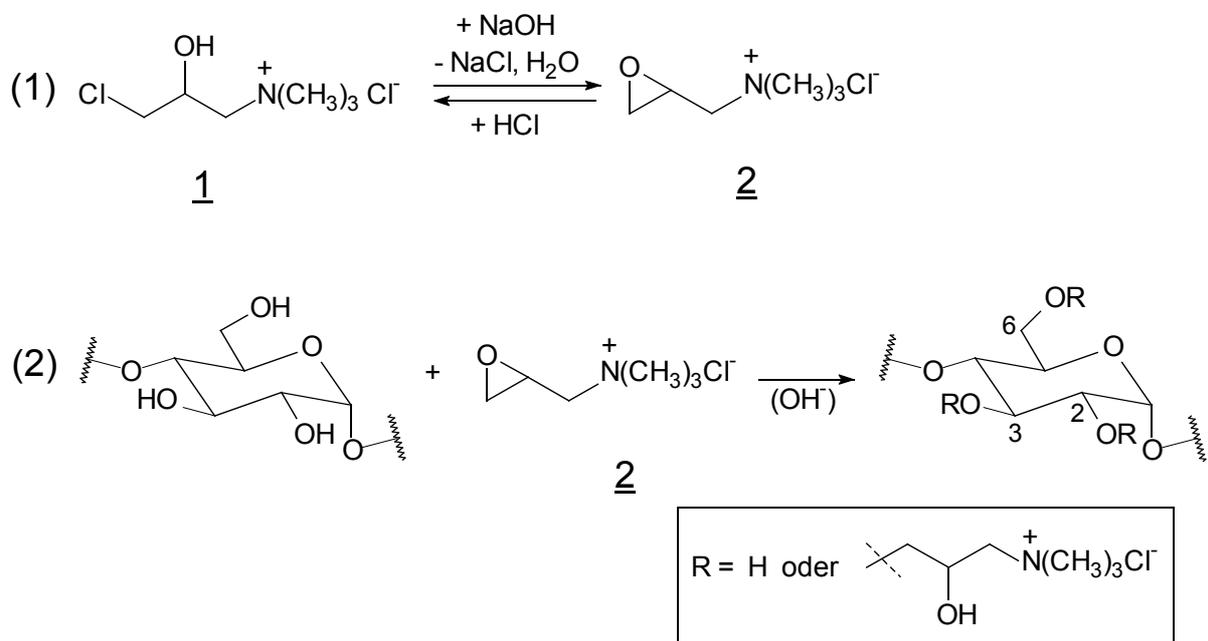


Abbildung 4.2-2: Schema der Synthese quaternärer Ammoniumalkylether von Stärke. Schritt (1): die Chlorhydrin-Form (1) des Kationifizierungsreagenzes wird durch Natrium-hydroxid in das „aktive“ Epoxid (2) umgewandelt. Schritt (2): Umsetzung der Stärke zu kationischen Stärkeethern.

Aus dem in wässriger Lösung stabilen Chlorhydrin 1 wird durch Zugabe einer Base (z.B. Natriumhydroxid) das reaktive Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid (Epoxyd 2) erzeugt. Jede Anhydroglucoseeinheit (AGU) der Polysaccharidketten kann an den Kohlenstoffatomen C-2, C-3 und C-6 (Positionen 2, 3 und 6, siehe Abbildung 4.2-2) derivatisiert werden. Der Substitutionsgrad DS (*engl. degree of substitution*) gibt die durchschnittliche Anzahl von OH-Gruppen pro Anhydroglucoseeinheit (AGU, anhydro glucose unit) in der Polymerkette an, die substituiert wurden. Die Häufigkeit der Substitution an den einzelnen Positionen wird durch den partiellen Substitutionsgrad x_{C_i} (mit $i = 2,3,6$) beschrieben. x_{C_i} kann Werte von 0 bis 1 annehmen. Sind alle möglichen C-Positionen substituiert, entspricht das dem maximalen möglichen Substitutionsgrad (DS) von drei.

4.2.2 Cellulose

Mit einem Anteil von ca. 90 % der weltweiten Biomasse ist Cellulose einer der wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe.¹ Cellulose selbst ist ein wasserunlösliches Polysaccharid der Glucose, das als isotaktisches β -(1,4)-Polyacetal der Cellobiose vorliegt. Jede Cellobiose besteht aus zwei β -1,4-verknüpften Glucose-Molekülen. In Cellulosen sind ca. 500 bis 5000 Glucoseeinheiten unverzweigt miteinander verknüpft, woraus durchschnittliche Molmassen von 50 000 bis 500 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ resultieren.

Die Struktur von Cellulose zeigt Abbildung 4.2-3.

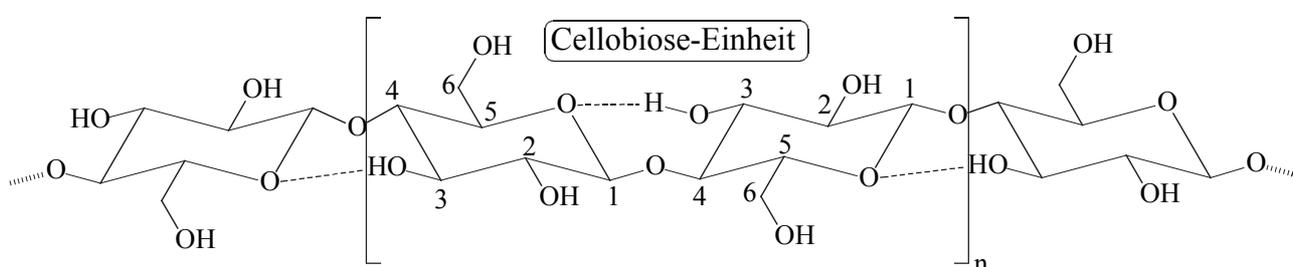


Abbildung 4.2-3: Ausschnitt aus einer Cellulosekette.

¹ [Zoeblein H 1985]

Die β -(1,4)-Verknüpfung der Glucosebausteine führt zu einer Konformation, die eine intermolekulare Annäherung und Wechselwirkungen begünstigt. Durch die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes durch Wasserstoffbrückenbindungen entsteht ein wasserunlöslicher Molekülverband. In diesem liegen neben kristallinen auch amorphe Bereiche vor. Daher quillt die wasserunlösliche Cellulose in Wasser partiell auf.

Cellulose kann durch polymeranaloge Umsetzungen in vielfältiger Weise derivatisiert werden. Durch Variation der Art der eingeführten Funktionalisierung, die in der Cellulosechemie als Substitution bezeichnet wird, und des Substitutionsgrades erhält man sehr unterschiedliche Eigenschaften der Cellulosederivate. Bei der Derivatisierung von Cellulose kann die Substitution des Wasserstoffes an OH-Gruppen an den Positionen C-2, C-3 und C-6 der Anhydroglucoseeinheit erfolgen. Hieraus ergeben sich vielfältige Applikationen.¹

In dieser Arbeit wurde ein wasserlösliches kationisches Cellulosederivat eingesetzt, das durch eine neuartige Synthesestrategie erhalten wurde.² Als Ausgangssubstanz diente Holzzellstoff mit ca. 600 AGU, der unter milden Reaktionsbedingungen in N,N-Dimethylacetamid/LiCl tosyliert wurde. Die erhaltene Tosylcellulose (Tosyl-DS: 0.98) konnte anschliessend regioselektiv mit N,N-Dimethyl-1,3-diaminopropan zu 6-Desoxy-6-(-3-(N,N-dimethylamino)-propylammonium)-cellulose tosylat umgesetzt werden. Die Umsetzung verläuft regioselektiv, da die Tosylgruppe ein aktivierender Substituent für die regioselektive Substitution an C-6 ist.³ Abbildung 4.2-4 zeigt das Schema der Kationifizierung, die Strukturformel des Cellulosederivats ist schematisch in Abbildung 4.2-5 dargestellt.

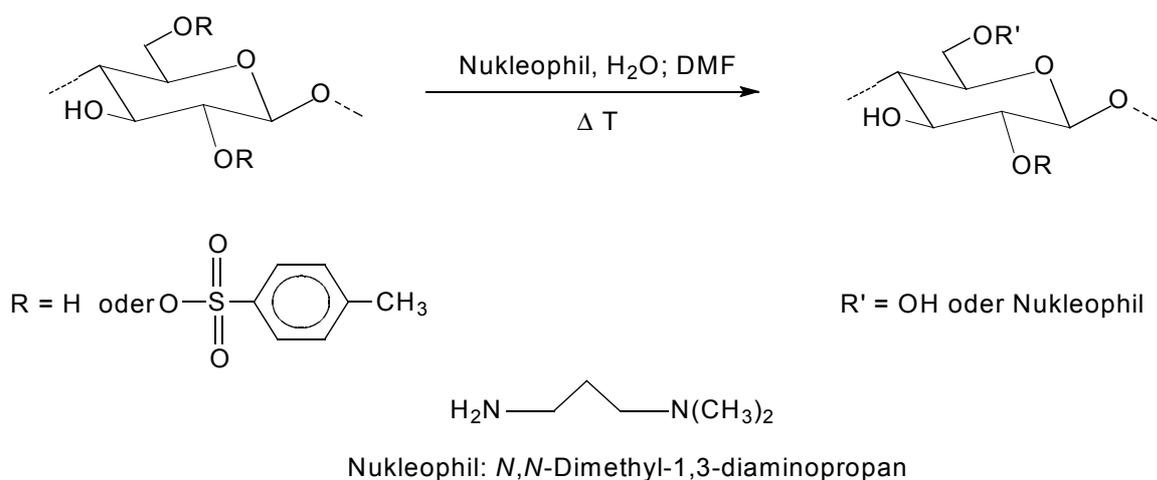


Abbildung 4.2-4: Schema der Synthese von 6-Desoxy-6-(-3-(N,N-dimethylamino)-propylammonium)-cellulose tosylat über nukleophile Substitution der Tosylatgruppe mit N,N-Dimethyl-1,3-diaminopropan

1 [Balsler K 1995]

2 [Koschalla A et al. 2000]

3 [Heinze T 2000]

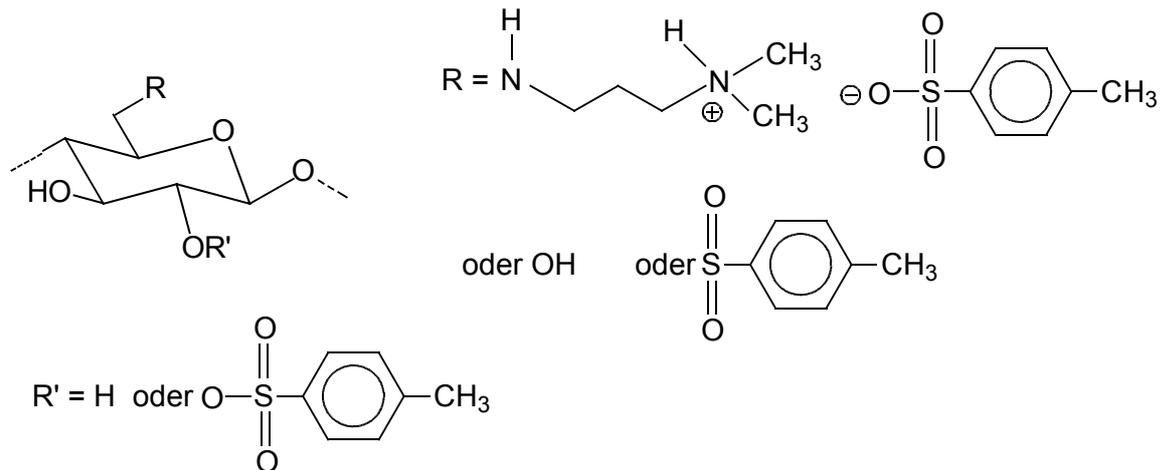


Abbildung 4.2-5: Schematische Struktur des 6-Desoxy-6-(-3-(N,N-dimethylamino)-propylammonium)-cellulose-tosylats.

Aminoalkylcellulosen werden in der Literatur auch als 2-Hydroxy-3-(trimethylammonio)-propylcelluloseether oder TMAHP-Cellulose bezeichnet. Bei niedrigen Polymerisationsgraden ($DP \approx 600$) sind sie bereits ab Substitutionsgraden von ca. 0.6 wasserlöslich. Mit zunehmendem DP erfordert eine gute Wasserlöslichkeit einen höheren Kationisierungsgrad.¹

4.3 Wirkungsprinzipien von Polymeren in Dispersionen

Auf die zwischen dispersen Teilchen wirkenden Grenzflächenkräfte, die in der Abwassertechnologie von prozessbestimmender Bedeutung sind, wurde bereits in Kapitel 3.4 in bezug auf die Kolloidstabilität (DLVO-Theorie) eingegangen. Dabei wurde erwähnt, dass eine Koagulation von Partikeln durch Zugabe von anorganischen Salzen (z.B. AlCl_3 , FeCl_3) infolge einer Doppelschichtkompression oder spezifischen Adsorption von Gegenionen ausgelöst werden kann. Die Flockungswirkung von Polyelektrolyten in mechanischen Fest/Flüssig-Trennprozessen beruht auf einer Reihe von Wechselwirkungen mit Grenzflächen der suspendierten Feststoffteilchen (Polymeradsorption), die im folgenden näher diskutiert werden.

¹ [Ott et al. 1989]

4.3.1 Lösungsstruktur von Polymeren

Die Steuerung der Dispersionsstabilität durch grenzflächenaktive Polymere hängt im hohen Masse von den Wechselwirkungen der Makromoleküle mit dem Lösungsmittel ab. Die Lösungsstruktur von Polymeren hängt von der Konzentration, polymerspezifischen Eigenschaften (Molmasse und deren Verteilung, innere Kettenbeweglichkeit) und lösungsmittelabhängigen Grössen, wie z.B. der Knäuelaufweitung, ab.¹ Polymere liegen in Lösung als statistische Knäuel mit Abmessungen bis zu maximal 0.3 µm vor.

Die Gestalt der Polymerknäuel ändert sich infolge Wärmebewegung ständig und kann daher nur durch statistische Mittelwerte beschrieben werden. Eine gebräuchliche Grösse zur Beschreibung der Moleküldimensionen ist der *Trägheitsradius* (R_G), der über die quadratisch gemittelten Abstände (r_i) der Massenpunkte (m_i) definiert ist (Gleichung 4-1).

$$R_G = \left(\frac{\sum m_i r_i^2}{\sum m_i} \right)^{1/2} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

Nach FLORY² hängt der Trägheitsradius folgendermassen von der Molmasse des Polymers ab (Gleichung 4-2):

$$R_G = k_R \cdot M^{\nu} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

Der Exponent ν beschreibt analog zum Exponenten a der $[\eta]$ - M -Beziehung (MARK-HOUWINK-Beziehung, siehe Kapitel 5.3.1) die Gestalt des Polymers in Lösung. So nimmt ν für kompakte starre Kugeln den Wert 0,33 an. Im Θ -Zustand ($\nu = 0.5$) liegt ein undurchspültes Knäuel vor, in dem die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und den Polymersegmenten energetisch gleichwertig mit den Segment-Segment-Wechselwirkungen sind. Für ein durchspültes (aufgeweitetes) Knäuel ergeben sich ν -Werte zwischen 0.5 und 1, wobei $\nu = 1$ den theoretisch maximalen Wert für ein Stäbchen darstellt.

1 [Kulicke W-M 1986]

2 [Flory P J 1969]

Nach der FLORY-FOX-Theorie¹ lassen sich die Konstanten der R_G -M- und der $[\eta]$ -M-Beziehung (k_R , k_η) ineinander umrechnen (Gleichung 4-3), so dass der Gyrationradius ausser durch statische Lichtstreuung auch über viskosimetrische Messungen des STAUDINGER-Indexes $[\eta]$ zugänglich ist.

$$k_R = \sqrt[3]{\frac{k_\eta}{\Phi}} \quad \text{Gleichung 4-3}$$

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 $2 \cdot 10 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-1}$ für Polyelektrolyte berechnet.²

Bei technischen Anwendungen liegen Polymere nicht im pseudoidealen Zustand vor, d.h. die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen sind grösser als die Segment-Segment-Wechselwirkungen. In diesem Zusammenhang spricht man von einem guten Lösungsmittel ($\nu > 0,5$; Knäuelaufweitung), während in schlechten Lösungsmitteln die Polymer-Polymer-Kontakte bevorzugt sind ($\nu < 0,5$; Knäuel zieht sich zusammen).

Bei Abwasserreinigungsprozessen werden Polyelektrolyte in Form einer wässrigen Gebrauchslösung meist in eine wässrige Suspension eingemischt. Daher kann der nachfolgende Adsorptionsvorgang als Adsorption der geladenen Makromoleküle aus einem sehr guten Lösungsmittel bezeichnet werden.

1 [Fox T G, Flory P J 1949]

2 [Yamakawa H 1971]

Im Gegensatz zu wasserlöslichen neutralen Polymeren ist bei Polyelektrolyten zu beachten, dass die Volumenbeanspruchung in partikelfreier Lösung und im adsorbierten Zustand durch Änderungen der Elektrolytkonzentration, des pH-Wertes und der Art der Coionen innerhalb weiter Grenzen variiert werden kann:¹

- 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 Ladungsdichten anionischer Polyelektrolyte sind 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 [Kulicke W-M 1986]

4.3.2 Polymeradsorption an Grenzflächen

Bei der Adsorption an der Partikeloberfläche gehen Polymerknäuel in eine geänderte Konformation über, die von der Konzentration und Struktur des Makromoleküls sowie den Wechselwirkungen im System Polymer-Substrat-Lösungsmittel abhängt.¹ Eine Adsorption an der Partikeloberfläche findet daher erst dann statt, wenn der Verlust an Konformationsentropie des ungeordneten Polymerknäuels durch den Gewinn an Adsorptionenthalpie überkompensiert wird. Die möglichen Konformationen adsorbierter Polymerketten gibt Abbildung 4.3-1 wider. Einzelne Segmente können flach auf der Oberfläche aufliegen (*trains*, Abb. 4.3-1A) oder in Form von Schlaufen und Schwänzen (*loops* und *tails*, Abb. 4.3-1B) in die Lösung ragen. Diese nicht adsorbierten Polymersegmente beeinflussen massgeblich die Dicke der Adsorbatschicht.

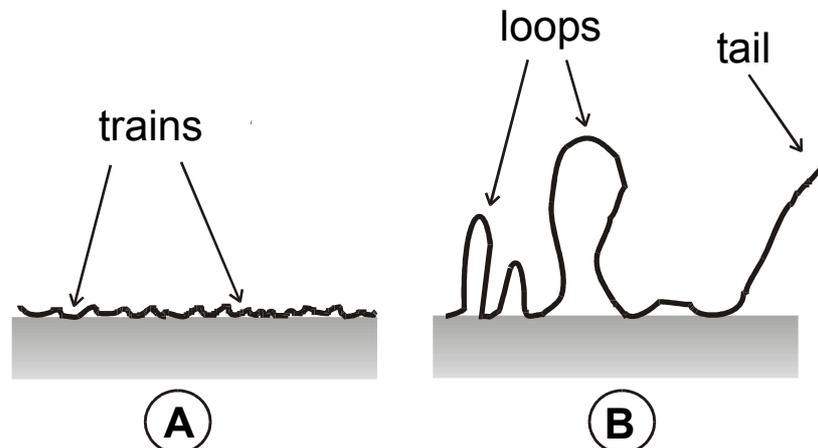


Abbildung 4.3-1: Schematische Darstellung eines adsorbierten Makromoleküls mit flachadsorbierten Segmentbereichen (*trains*), Schlaufen (*loops*) und Enden (*tails*).

Polyelektrolyte adsorbieren an Grenzflächen mit gegensinniger Ladung infolge von elektrostatischen Wechselwirkungen. Im Falle von Polyanionen erfordert die Anlagerung an negativ geladene Grenzflächen eine Adsorptionsvermittlung durch mehrwertige Kationen. Bei nichtionischen Polymeren verläuft die Adsorption über Dipol- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophoben Wechselwirkungen.² Diese Wechselwirkungen können auch bei der Adsorption kationischer und anionischer Polyelektrolyte zusätzlich zu den elektrostatischen wirken.³

1 [Heusch R, Reizlein K 1987]

2 [Vincent B 1974]

3 [Levine S, Friesen W I 1987]

Bei sehr geringen Polymer- und Partikelkonzentrationen haben die Polymerknäuel ausreichend Zeit, um nach der Anlagerung in eine flachere Gleichgewichtskonformation auf der Partikeloberfläche überzugehen, bevor Kollisionen mit benachbarten Teilchen zu einer Flockung führen. Mit steigender Polymer- und Partikelkonzentration oder bei erhöhter Kollisionsfrequenz durch hydrodynamische Kräfte (Strömung, Rühren) tritt die Flockung vor Einstellung der Gleichgewichtskonformation ein, so dass eine weitreichende Konformation erhalten bleibt. In technischen Prozessen, bei denen die Polymerzugabe unter Rühren erfolgt, wird aufgrund der orthokinetischen Bedingungen selten eine Gleichgewichtskonformation erreicht.¹

Kurzkettige Polykationen hoher Ladungsdichte tendieren zu einer hochaffinen, flachen Grenzflächenadsorption. Hochmolekulare Polykationen niedriger Ladungsdichte bilden aufgrund der geringeren Zahl von Haftstellen und des daraus resultierenden höheren Anteils an *loops* und *tails* eine ausgedehntere Adsorptionsschicht aus. Neben der Molmasse und der Ladungsdichte hängt die Ausdehnung der Adsorbathülle von weiteren polymerspezifischen (z.B. molekulare Struktur) und lösungsmittelabhängigen Faktoren (z.B. Ionenstärke und pH-Wert) ab.²

Trotz der geringen Adsorptionsenergie der einzelnen Bindungsstellen desorbieren Polyelektrolyte nur schwer oder überhaupt nicht von Oberflächen, da eine simultane Auflösung aller Haftstellen als sehr unwahrscheinlich gilt.² Dennoch lässt sich eine teilweise Desorption von Makromolekülen erreichen, indem ein fester haftendes, kleineres Verdrängermolekül zugesetzt oder die Lösungsmittelzusammensetzung geändert wird.

1 [Gregory J 1987]

2 [Silberberg A 1970]

4.3.3 Mechanismen der Polymerflockung

In wässrigen Suspensionen werden geladene Partikel durch die Dominanz der weitreichenden Abstossungskräfte über die nur bei geringen Teilchenabständen wirksamen London-Van-der-Waals-Kräfte stabilisiert. Die Destabilisierung durch Polymere verläuft nach unterschiedlichen Mechanismen, die sich nur in besonderen Fällen deutlich voneinander abgrenzen lassen. Entscheidend für den Flockungsablauf ist die Konformation der adsorbierten Polymere auf den Grenzflächen. Sie wird bei Polyelektrolyten durch ein Gleichgewicht von Adsorptionsenergie und gegenseitiger elektrostatischer Abstossung der Polymersegmente gemessen.

Die wichtigsten Destabilisierungsmechanismen bei Anwendung nur eines Flockungshilfsmittels (Monoflockung) sind die *Brückenbildung* und die *Ladungsmosaik-Haftung*, die in Abbildung 4.3-2 schematisch dargestellt sind.

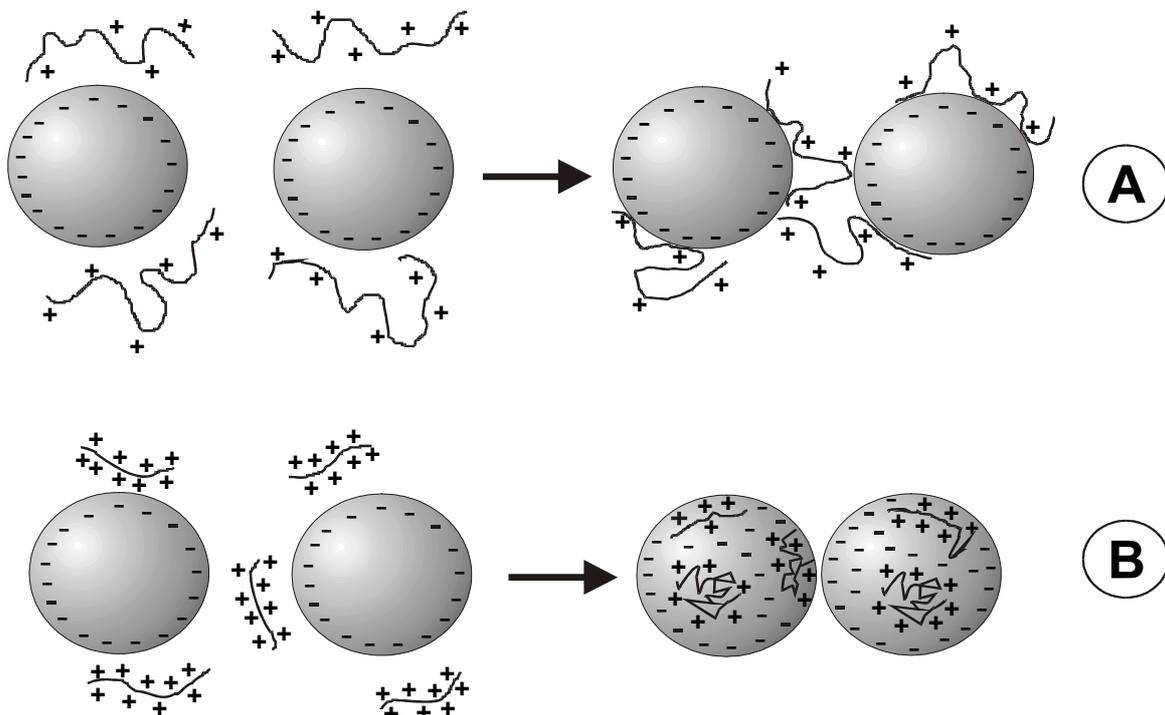


Abbildung 4.3-2: Schematische Darstellung der Mechanismen bei der Flockung von kolloidalen Partikeln durch Polyelektrolyte: (A) Brückenbildung, (B) Ladungsmosaik-Haftung

Polymere, die auf Grenzflächen eine ausgedehnte Adsorptionsschicht ausbilden, können Partikel durch Verbrückung miteinander verbinden (Abbildung 4.3-2 A). Voraussetzung für die Bildung von Polymerbrücken ist, dass die Reichweite der nichtadsorbierten Polymersegmente (*loops* und *tails*) grösser ist als der Abstand H_{\min} , über den die interpartikulären Abstossungskräfte der diffusen Doppelschichten wirken. Die Flockung kolloidaler Feststoffe durch nichtionische Polymere und Polyelektrolyte mit gleichsinniger Ladung verläuft nach diesem Mechanismus, der erstmals 1952 von Ruehrwein und Ward als Brückenbildungsmodell postuliert wurde.¹ Auch hochmolekulare Polyelektrolyte gegensinniger Ladung bewirken bei nicht zu hohen Ladungsgehalten überwiegend eine Partikelverbrückung.

Der zweite wichtige Flockungsmechanismus ist die Ladungsmosaik-Haftung (*charge patch neutralization*). Eine Mosaikhaftungsflockung (Abbildung 4.3-2 B) tritt auf, wenn Polyelektrolyte bei der Adsorption eine partielle Umladung von Partikeloberflächen hervorrufen. Dieses geschieht, wenn der Abstand der Ladungen im Polyelektrolyten geringer als der Ladungsabstand auf der Grenzfläche ist. Durch die höhere Ladungsdichte des Polyelektrolyten entstehen Bereiche mit Überschussladungen, so dass sich auf den Oberflächen Ladungsmosaiken aus positiven und negativen Sektoren ausbilden. Die elektrostatische Anziehung unbedeckter und polyelektrolytbedeckter Oberflächenbereiche benachbarter Partikel führt dann zu einer Partikelagglomeration.² Eine Mosaikhaftungsflockung wird idealerweise durch sehr kurzkettenige Polyelektrolyte hoher Ladungsdichte bewirkt, bei denen die Ausbildung weit in die flüssige Phase reichender *loops* und *tails* eingeschränkt ist. In der Regel wird bei einer Mosaikhaftungsflockung eine optimale Flockungswirkung am isoelektrischen Punkt der Grenzflächenladung ($\zeta = 0$) beobachtet, bei der etwa die Hälfte der Partikeloberfläche mit Polyelektrolyt bedeckt ist.³

Neben der Ladungsmosaik-Haftung und der Verbrückungsflockung existiert ein weiterer Flockungsmechanismus, der als *Ladungsneutralisation* (*charge neutralization*) bezeichnet wird. Eine Flockung durch Ladungsneutralisation wird durch hochmolekulare Polyelektrolyte mit hohen Ladungsanteilen hervorgerufen. Dabei bewirken flach adsorbierte Polymersegmente (*trains*) eine Verringerung der Partikeloberflächenladung, wodurch sich Teilchen soweit annähern können, dass anziehende Kräfte wirksam werden.

1 [Ruehrwein R A, Ward D W 1952]

2 [Gregory J 1969] [Gregory J 1973]

3 [Mabire F et al. 1984]

Partikel werden dabei, wie bei der Flockung mit Elektrolyten, durch Komprimierung der diffusen Doppelschicht destabilisiert, und zusätzlich über nichtadsorbierte Polymersegmente verbrückt. Untersuchungen über das Adsorptionsverhalten hochgeladener Polykationen vom Typ PTAC an Montmorillonitsuspensionen zeigten, dass hochmolekulare Polyacrylamide auch bei sehr hohen kationischen Ladungsanteilen ($\tau > 80 \%$) noch in gewisser Masse eine Verbrückung durch *tails* oder *loops* bewirken.¹

Bei der Ladungsneutralisation tritt eine optimale Flockung bereits bei Zetapotentialen unterhalb des isoelektrischen Punktes ein. Im Gegensatz dazu zeigt die Verbrückungsflockung eine maximale Effektivität bei nahezu unveränderten Zetapotentialen. Die Ladungsneutralisation ist sozusagen der Übergangsbereich zwischen Ladungsmosaikhaftung und Verbrückungsflockung. Sie ist bei der Flockung mit hochmolekularen und hochgeladenen Polyelektrolyten der vorherrschende Mechanismus.

Polymerverbrückte Flocken sind in der Regel voluminös, porös und relativ scherbeständig; die Zerstörung der Flocken durch erhöhte Scherbeanspruchung ist zumeist irreversibel. Flocken aus dem Ladungsmosaik-Mechanismus sind dagegen wesentlich kompakter und scherlabil; zerstörte Flocken bilden sich jedoch reversibel zurück.²

Neben der Anwendung nur eines Flockungshilfsmittels (Monoflockung) können auch zwei entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte in Kombination eingesetzt werden. Bei einer sogenannten Dualflockung können synergistische Effekte zu einer Steigerung der Flockungseffektivität bei reduziertem FHM-Verbrauch führen. In der Papierstoffindustrie kommen duale Polyelektrolytsysteme zur Papierflockung und als Retentionsmittel zur Anwendung.³ Hierbei werden kurzkettige Polykationen hoher Ladungsdichte in Kombination mit hochmolekularen Polyanionen eingesetzt. Der Flockungsmechanismus dieses Dualsystems verläuft über eine partielle Umladung der Feststoffoberflächen und nachfolgender Partikelverbrückung. Auch bei der Entwässerung von Hafenschlick konnte durch Anwendung mehrerer Polyelektrolyte die Effizienz im Vergleich zur Monoflockung gesteigert werden.⁴

1 [Wang T K et al. 1987]

2 [Ditter W et al. 1982]

3 [Gill R I S 1991] [Petzold G et al. 1996]

4 [Kulicke W M et al. 1993] [Parker S 1993]

4.3.4 Stabilisierung durch Polymere

Eine Stabilisierung kolloidaler Dispersionen durch Polymere resultiert zumeist aus elektrostatischen und sterischen Wechselwirkungen.¹ Eine *Ladungsstabilisierung* tritt z.B. durch Umladung der Partikeloberflächen ein. Für diesen Stabilisierungsmechanismus ist nicht unbedingt ein hoher Bedeckungsgrad erforderlich, es können auch partiell sehr stark umgeladene Bereiche zu einer elektrostatischen Abstossung führen. Eine *sterische Stabilisierung* wird im Idealfall durch einen hohen Bedeckungsgrad mit ungeladenen Polymeren bewirkt. Die adsorbierten Polymere bilden eine Art Schutzschicht auf der Oberfläche aus, die eine Annäherung von Partikeln auf Abstände, in denen Van-der-Waals-Kräfte wirksam werden können, verhindert (Abbildung 4.3-3).

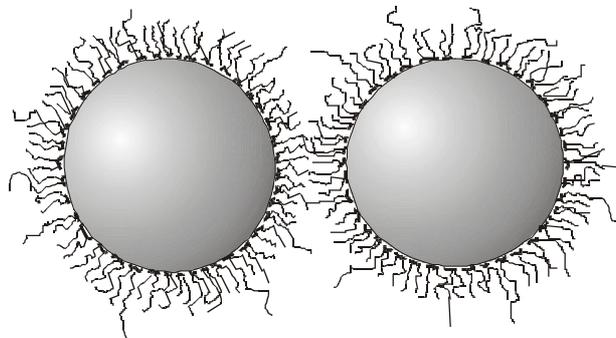


Abbildung 4.3-3: Schematische Darstellung der sterischen Stabilisierung kolloidaler Partikel durch adsorbierte Polymere.

Die Abstossung der Polymerschichten wird einerseits durch den entropischen Effekt der Volumenrestriktion verursacht, da bei Annäherung und Durchdringung der Adsorbatschichten die Zahl der möglichen Konformationen der adsorbierten Polymere verringert wird (Verlust an Konformationsentropie).² Neben der Entropieabstossung bewirkt andererseits die erhöhte Segmentdichte im Überlappungsbereich eine Verdrängung von Lösungsmittelmolekülen, was einer Entmischung von Polymersegmenten und Lösungsmittel gleichkommt und in einem guten Lösungsmittel thermodynamisch ungünstig ist (Enthalpieabstossung). Aus der ansteigenden Polymerkonzentration im Überlappungsbereich resultiert somit ein osmotischer Druck, der die Teilchen auseinanderdrängt.³ Im Falle von Polyelektrolyten treten zusätzlich zur sterischen Stabilisierung noch elektrostatische Wechselwirkungen auf.

1 [Russel W B 1993]

2 [Napper D H 1983]

3 [van Olphen H 1991] [Fuchs A, Killmann E 2001]

5 Experimentelle Methoden

In dieser Arbeit wurde die Flockungseffektivität von Polyelektrolyten unter Anwendung einer Druckfiltrationsmethode untersucht (Kapitel 5.1). Neben der Filtratabscheidung als Funktion der Zeit wurde auch die Resttrübung des Filtrats zur Bewertung der Trenneffektivität herangezogen. Zur Charakterisierung der technischen Trüben und Modellsuspensionen wurden die Partikelgrößen und -verteilungen mittels Laserdiffraktometrie und die Zetapotentiale durch Laser-Doppler-Anemometrie gemessen (Kapitel 5.2). Die Charakterisierung der Flockungshilfsmittel erfolgte mittels Viskosimetrie und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, wobei die Volumenbeanspruchung der Polyelektrolyte und die Anteile der ladungstragenden Comonomere in den FHM ermittelt wurden (Kapitel 5.3).

5.1 Druckfiltration mit der Flockungs- und Entwässerungsapparatur

Die Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA)¹ wurde entwickelt um den Pressvorgang in Siebbandfilterpressen unter Laborbedingungen zu simulieren.

Der Aufbau dieser Apparatur ist schematisch in Abbildung 5.1-1 gezeigt.

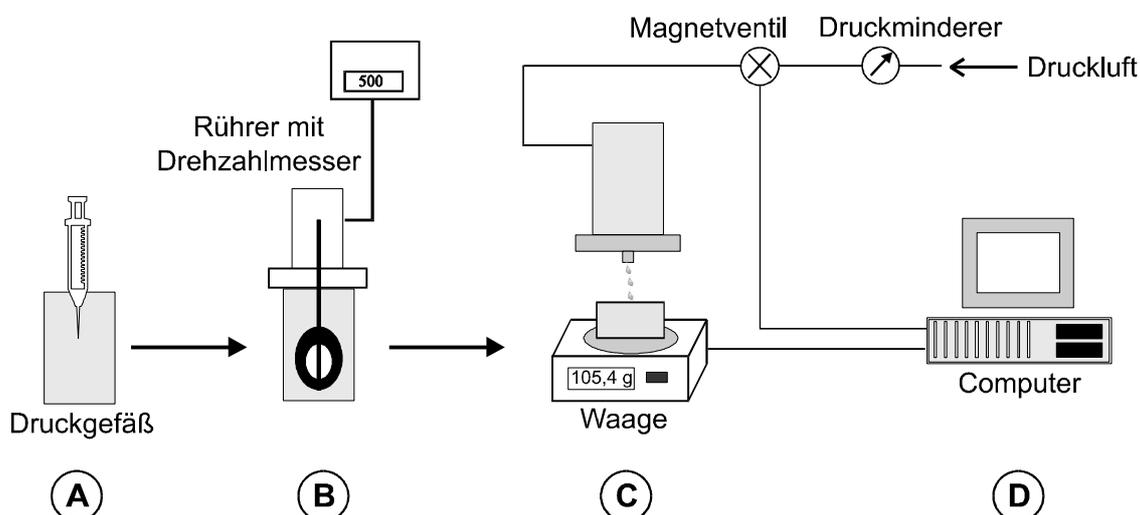


Abbildung 5.1-1: Schematischer Aufbau der Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA). Der Ablauf eines Entwässerungsversuchs gliedert sich in folgende Phasen: (A) Zugabe der Flockungshilfsmittel-Lösung, (B) Konditionierung unter Rühren, (C) Druckfiltration, (D) Datenauswertung.

¹ DE Patent 3.928.463 (9. Sept.1993) W-M Kulicke et al.

Im Druckbehälter der Apparatur wird die Flockungshilfsmittel-Lösung unter definierten Bedingungen (Rührerdrehzahl, Konditionierungszeit, Rührergeometrie) in die Schlamm-suspension eingerührt. Nach einer vorgegebenen Ruhezeit, in der eine verstärkte Agglomeration der Partikel erfolgt, wird der geflockte Schlamm unter Drucklufteinwirkung filtriert. Das Filtrat wird in einem auf einer Waage stehenden Gefäß aufgefangen und die Filtratmasse in Abhängigkeit von der Zeit durch die Auswerteeinheit registriert.

Das Ergebnis eines Entwässerungsversuchs kann als *Filtrationskurve* dargestellt werden, in der die prozentuale Filtratausbeute (Anteil des abgeschiedenen Filtrats an der Gesamtmasse der flüssigen Phase) in Abhängigkeit von der Filtrationszeit aufgetragen ist.

Um die optimale Polyelektrolytkonzentration aus einer Vielzahl von Filtrationskurven ermitteln zu können, wurde im Hinblick auf eine übersichtlichere Darstellung der Ergebnisse der sogenannte Entwässerungsindex (I_E) eingeführt. Der Entwässerungsindex ist eine dimensionslose Kenngröße zwischen 0 und 100, die sich aus dem Verhältnis des Integrals der Filtrationskurve zur Gesamtfläche des Diagramms (d.h. 100 % Filtratausbeute von $t = 0$ bis $t_{\max} = 180$ s) ergibt (siehe Abb.). Die Fläche unter der Filtrationskurve wird bei diesem Auswerteverfahren durch eine näherungsweise Integration unter Verwendung der Trapezregel gemessen.

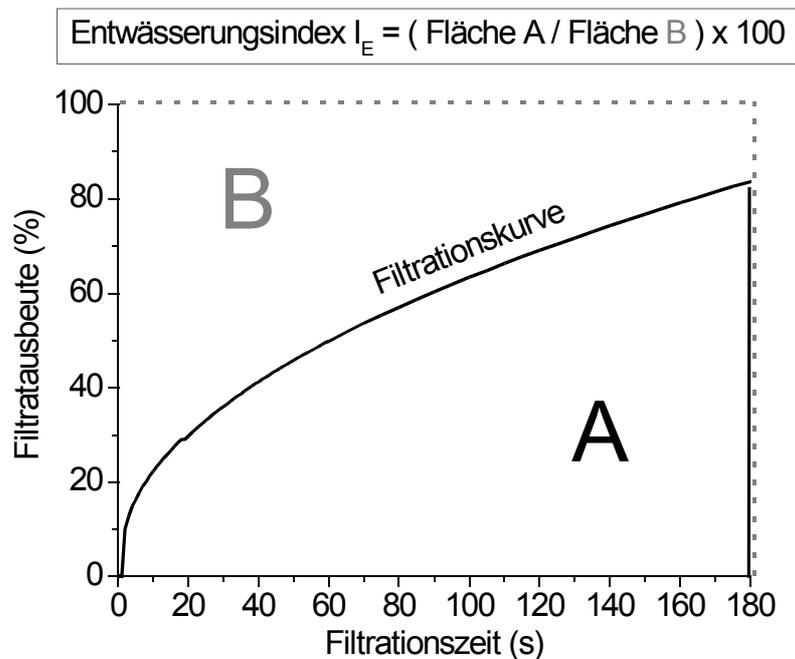


Abbildung 5.1-2: Filtrationskurve und Entwässerungsindex I_E .

Der Entwässerungsindex I_E dient als Parameter zur Beurteilung der Entwässerbarkeit von Suspensionen. Als weiteren Parameter für die Effektivität von Flockungshilfsmitteln wurde die Resttrübung des Filtrats mit einem Trübungsmessgerät (HACH 2100 AN TURBIDIMETER) gemessen. Das optische System dieses Gerätes besteht aus einer Wolframglühfadlampe, Linsen und Öffnungen zum Fokussieren des Lichts und vier Lichtdetektoren (Durchlichtdetektor, 90°-Streulichtdetektor, Vorwärts- und Rückwärts-Streulichtdetektoren). Die Trübungen werden in Nephelometrischen Trübungseinheiten (NTU) gemessen, der Messbereich ist auf Werte von 0.01 bis 9999 NTU begrenzt.

Durch die graphische Auftragung der I_E - und Trübungs-Werte gegen die FHM-Konzentration werden sogenannte *Entwässerungskurven* und *Trübungskurven* erhalten, die angeben, bei welchen FHM-Dosierungen sich gute Entwässerungen (hohe I_E -Werte) und eine maximale Filtratreinigung (minimale NTU-Werte) erzielen lassen (Abb. 5.1-3).

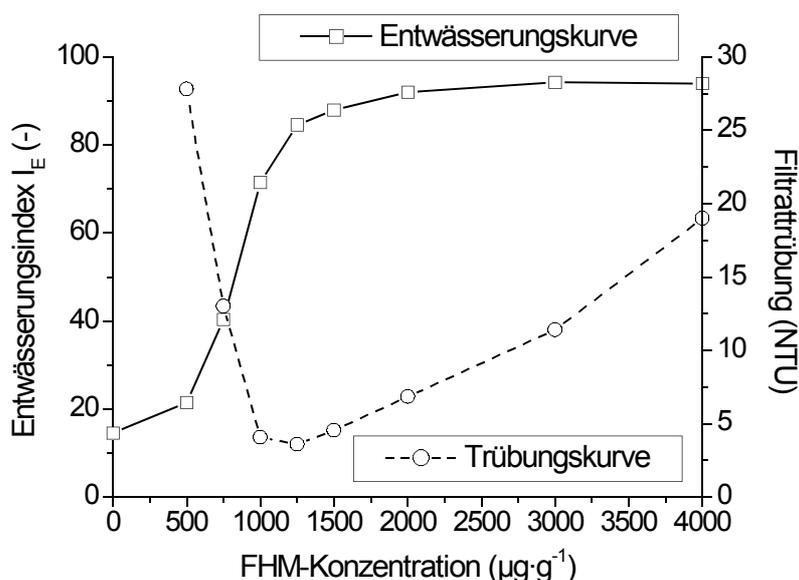


Abbildung 5.1-3: Auftragung des Entwässerungsindex I_E und der Filtrattrübung gegen die FHM-Konzentration.

Die Flockungshilfsmittelkonzentrationen werden in dieser Arbeit in Mikrogramm Polymer pro Gramm Suspensions-TR ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) angegeben, was äquivalent mit der technischen Konzentrationsangabe von Kilogramm FHM pro Tonne Feststoff ist.

5.2 Charakterisierung der Suspensionen

5.2.1 Partikelgrößenbestimmung mittels Laserdiffraktometrie

Die Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen der technischen Trüben und Modellsubstrate wurden mit Hilfe der Laserdiffraktometrie charakterisiert. Diese Messmethode basiert auf der Beugung von Laserlicht durch Partikel. In Abbildung 5.2-1 ist der Aufbau eines Laserbeugungsspektrometers schematisch dargestellt.

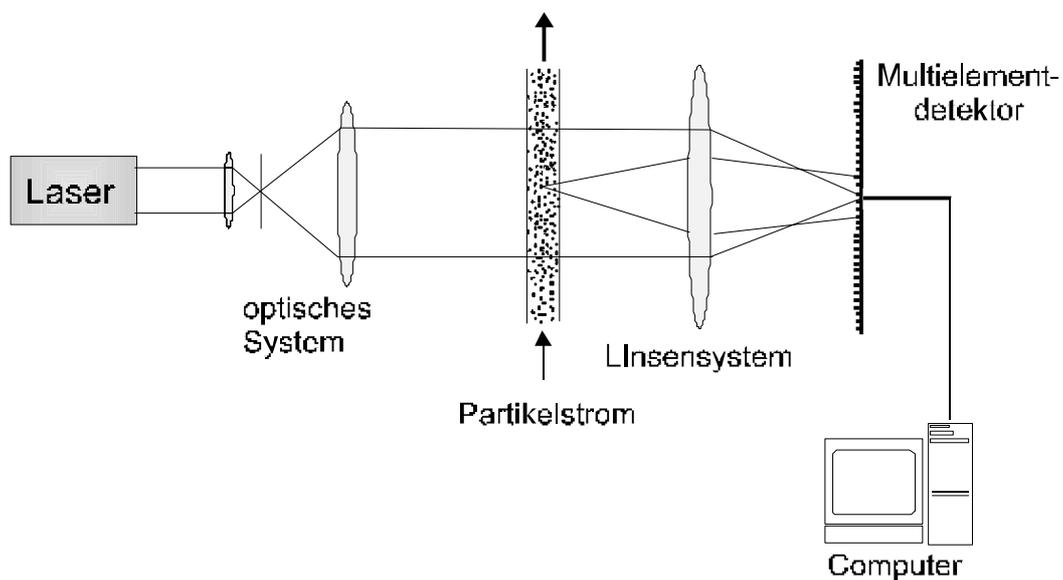


Abbildung 5.2-1: Schematischer Aufbau eines Laserbeugungsspektrometers.

Die zu vermessenden Teilchen, die in einem flüssigen Medium dispergiert vorliegen, werden als Partikelstrom durch das Gerät geführt, wo sie eine Beugung des eingestrahnten Laserlichts bewirken. Je nach Grösse und Form der Teilchen entstehen sehr unterschiedliche Beugungsbilder. Dabei streuen grössere Partikel unter geringeren Beugungswinkeln als kleine Partikel bei gleichzeitig höherer Intensität.

Durch das nachgeschaltete Linsensystem wird erreicht, dass Teilchen einer gemessenen Grössenklasse unabhängig von ihrer Position im Messraum ein identisches Beugungsmuster erzeugen. Das jeweilige Beugungsbild wird vom Multielement-Detektor, der in der Brennebene der Linse positioniert ist, als Lichtenergieverteilung registriert und an einen Computer weitergegeben.

In der Regel bietet eine integrierte Software die Möglichkeit, je nach Grössenbereich der Partikel die gemessenen Intensitätsverteilungen entweder nach der FRAUNHOFER- oder der MIE-Theorie mathematisch 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 λ liegt ($d \gg \lambda$). Bei Partikeldurchmessern, die wesentlich geringer als die Wellenlänge des Laserlichts sind, kann die Verteilungsfunktion mit Hilfe der RAYLEIGH-Näherung berechnet werden. Diese gilt strenggenommen nur für sehr kleine, sphärische Partikel ($d \ll \lambda$), die eine isotope Streustrahlung erzeugen. Die Intensität der Streustrahlung ist hierbei proportional zur sechsten Potenz des Partikeldurchmessers ($I \propto d^6$).

Zwischen dem FRAUNHOFER- und dem RAYLEIGH-Bereich ist die Streulichtintensität eine komplizierte Funktion des Partikeldurchmessers, des Detektionswinkels und des Brechungsindex der dispergierten Teilchen. In diesem Grössenbereich kommt die MIE-Theorie zur Anwendung, nach der bei Teilchen mit einem Durchmesser grösser als ca. $\lambda/6$ die Streulichtintensität proportional zur zweiten Potenz des Partikeldurchmessers ($I \propto d^2$) ist. Für eine Auswertung der registrierten Streustrahlung 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 Zetapotentialbestimmung mittels Laser-Doppler-Anemometrie

Die physikalische Stabilität von kolloiddispersen Systemen wird durch das Oberflächenpotential (NERNST-Potential Ψ_0) gemessen, das jedoch - wie bereits in Kapitel 3.3 ausgeführt - messtechnisch nicht zugänglich ist. Dagegen kann das Zetapotential (ζ) der dispergierten Teilchen, das mit der Oberflächenladungsdichte korreliert, mit Hilfe von elektrophoretischen Messungen ermittelt werden. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes werden die Partikel in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode beschleunigt und dabei die Wanderungsgeschwindigkeit (v) ermittelt. Der Quotient aus der gemessenen Teilchengeschwindigkeit (v) und der angelegten Feldstärke (E) wird als elektrophoretische Mobilität (μ_E) bezeichnet, die mit dem Zetapotential (ζ) über die HENRY-Gleichung (Gleichung 5-1) folgendermassen verknüpft ist:

$$\mu_E = \frac{v}{E} = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta}{3 \cdot \eta} \cdot f(\kappa \cdot a) \quad \text{Gleichung 5-1}$$

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

Für wässrige Systeme mit mittlerer Ionenstärke und 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 $f(\kappa a)$ dem Wert 1.5 an. Aus der Gleichung 5-1 ergibt sich dann nach SMOLUCHOWSKI¹ eine mathematisch einfachere Näherung (Gleichung 5-2), die in vielen Fällen zur Berechnung des Zetapotentials verwendet wird:

$$\mu_E = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{\eta} \quad \text{Gleichung 5-2}$$

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 in modernen Geräten wie dem Zetasizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK) angewendet, dessen Aufbau schematisch in Abbildung 5.2-2 dargestellt ist.

¹ [Smoluchowski M von 1921]

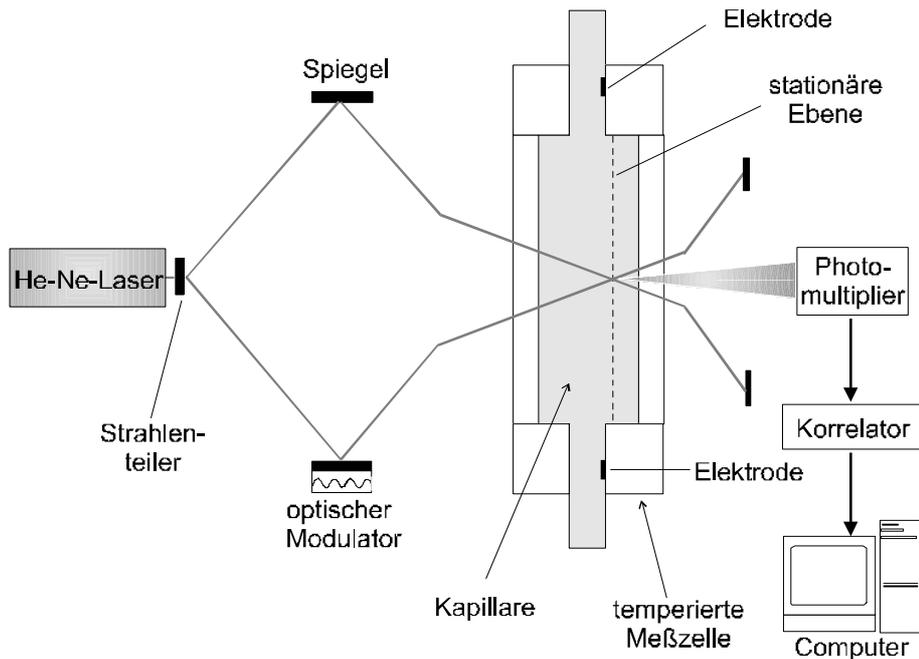


Abbildung 5.2-2: Schematischer Aufbau des Zetasizers 3000 (Malvern Instr.).

Die Partikelgeschwindigkeit im elektrischen Feld wird über eine optische Messanordnung gemessen, die auf dem Prinzip der Laser-Doppler-Anemometrie (LDA) basiert.

Das Messprinzip des ZetaSizers 3000 beruht darauf, dass das an den wandernden Partikeln gestreute Licht aufgrund des DOPPLER-Effektes eine Frequenzverschiebung ($\Delta\nu$) gegenüber der Frequenz des eingestrahlinten Laserlichts aufweist, aus der die Teilchengeschwindigkeit und damit das Zetapotential gemessen wird.

Von einem Helium-Neon-Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) wird ein Strahl erzeugt, der in zwei Strahlen aufgeteilt wird. Durch zwei Spiegel wird gewährleistet, dass sich diese beiden Strahlen genau in der sogenannten stationären Ebene der Messzelle (Kapillare) schneiden. Als stationäre Ebene wird hierbei der Wandabstand bezeichnet, bei dem die gemessene Partikelgeschwindigkeit nur von der Elektrophorese verursacht wird. In der Kapillare tritt nämlich ein zweiter elektrokinetischer Effekt, die Elektroosmose, auf. Dieser kommt dadurch zustande, dass sich an der Quarzglasoberfläche der Kapillarinnenseite ebenfalls eine elektrochemische Doppelschicht aufbaut, 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 wird.

Durch die gerichtete Bewegung im elektrischen Feld passieren die Teilchen das Schnittvolumen der sich überkreuzenden Strahlen in der stationären Ebene, wobei das gestreute Licht - wie bereits erwähnt - eine Frequenzverschiebung ($\Delta\nu$) gegenüber der Frequenz des eingestrahlten Laserlichtes zeigt. Dabei ist $\Delta\nu$ abhängig vom Brechungsindex des Mediums (n), dem Detektionswinkel (ϑ), der Wellenlänge des Laserlichtes (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) bzw. das Zetapotential (ζ) zu schliessen (Gleichung 5-3):

$$\mu_E = \frac{v}{E} = \frac{\Delta\nu \cdot \lambda}{2n \cdot E \cdot \sin(\vartheta/2)} \quad \text{Gleichung 5-3}^1$$

Da der Betrag der Frequenzverschiebung (z.B. einige 100 Hz) nur minimal gegenüber der Frequenz des eingestrahlten Laserlichtes (z.B. $5 \cdot 10^{14}$ Hz) ist, kann diese nicht direkt vom Photomultiplier detektiert werden. Die Messung einer solch geringen Frequenzverschiebung gelingt jedoch unter Verwendung sogenannter Optical Mixing-Techniken.²

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 benutzt, so dass sich die Bewegungsrichtung der Teilchen periodisch ändert.

1 [Nitzsche R, Simon F 1997]

2 [Sha'afi R I, Fernandez S M 1983]

5.3 Polymeranalytik

5.3.1 Viskosimetrie

Die Viskosimetrie ist ein apparativ einfach durchzuführendes Verfahren zur Charakterisierung von Polymeren in Lösung. Mit ihrer Hilfe 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-Gesetz (Gleichung 5-4), 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:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{Lsg}}{\eta_{Lsm}} = 2,5 \cdot \varphi + 1 = 2,5 \cdot \frac{V_{gel.Stoff}}{V_{Lsg}} + 1 \quad \text{Gleichung 5-4}$$

Die Theorie geht von Kugeln aus, die undurchdringlich für das Lösungsmittel sind. Da lineare langkettige Polymere in der Regel die Form eines statistischen Knäuels einnehmen, das vom Lösungsmittel durchspült wird, wird in Gleichung 5-5 ein hydrodynamisch äquivalentes Kugelvolumen ($V_{\ddot{a}q}$) bzw. Dichte ($\rho_{\ddot{a}q}$) eingeführt, woraus sich folgender Zusammenhang (Gleichung 5-5) ergibt:

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

mit m: Masse des Polymerknäuels und c: Polymerkonzentration.

Diese Gleichung gilt nur, wenn zwischen den gelösten Makromoleküle keine Wechselwirkungen vorliegen. Zusätzlich müssen die Messungen im NEWTONSchen Flie遥ereich (niedrige Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$) durchgeführt werden, um einen Einfluss von $\dot{\gamma}$ auf die Viskosität zu vermeiden.

Der STAUDINGER-Index $[\eta]$ ist als Grenzwert von η_{sp}/c für $c \rightarrow 0$ und $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ definiert:

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \text{Gleichung 5-6}$$

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

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad \text{Gleichung 5-7}$$

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 5-8) ist der STAUDINGER-Index $[\eta]$ mit der Molmasse (M) verknüpft:

$$[\eta] = K_\eta \cdot M^a \quad \text{Gleichung 5-8}$$

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. Beide Werte, die Konstante K_η und der Exponent a , müssen für ein gegebenes Polymer / Lösungsmittel-System experimentell gemessen werden.

Im Falle von Polyelektrolyten wird der durch die HUGGINS-Gleichung beschriebene lineare Zusammenhang zwischen η_{sp}/c und c nur in Lösungsmitteln mit ausreichend hoher Elektrolytkonzentration gefunden.

Bei zu geringen Salzgehalten kommt es zu einer Aufweitung des Polymerknäuels aufgrund der weitreichenden COULOMB-Kräfte zwischen den ladungstragenden Gruppen, wodurch im Diagramm η_{sp}/c gegen c ein Anstieg der η_{sp}/c -Werte bei sehr niedrigen Polymerkonzentrationen beobachtet wird. Dieser sogenannte Polyelektrolyteffekt kann durch Zugabe von niedermolekularen Elektrolyten unterdrückt werden.

5.3.2 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

In der Polymeranalytik wird die ^{13}C -NMR-Spektroskopie 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 Impulstechniken¹ ermöglichen z.T. eine bessere Signalzuordnung und Verstärkung intensitätsschwacher Peaks:

- Das APT-Experiment (*Attached Proton Test, APT*) ist eine Routinemethode zur Signalzuordnung von unterschiedlich substituierten C-Atomen. Bei diesem Experiment ergeben sich im ^{13}C -NMR-Spektrum für CH- und CH_3 -Gruppen Signale mit positiver Amplitude, während Signale mit negativer Amplitude quartären C-Atomen und CH_2 -Gruppen zuzuordnen sind.
- Durch die ^1H -Breitbandentkopplung (^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 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 Multiplett-Linien betragen. Unterschiedliche Relaxationen und Kern-Overhauser-Effekte der einzelnen Wasserstoff-Substituenten verursachen Abweichungen zwischen gemessenen und theoretischen Intensitätsverhältnissen bei den ^{13}C -Resonanzsignalen.

1 [Friebolin H 1992]

Da hochmolekulare Polymere eine hohe Viskositätsergiebigkeit aufweisen, die ein ungünstiges Signal-Rausch-Verhältnis bewirkt, mussten vor Aufnahme der Resonanzspektren die Molmassen der Proben durch Ultraschallabbau verringert werden.

Abbildung 6.1-1 zeigt exemplarisch das ^{13}C -NMR-Spektrum eines PTCA-Polyelektrolyten.

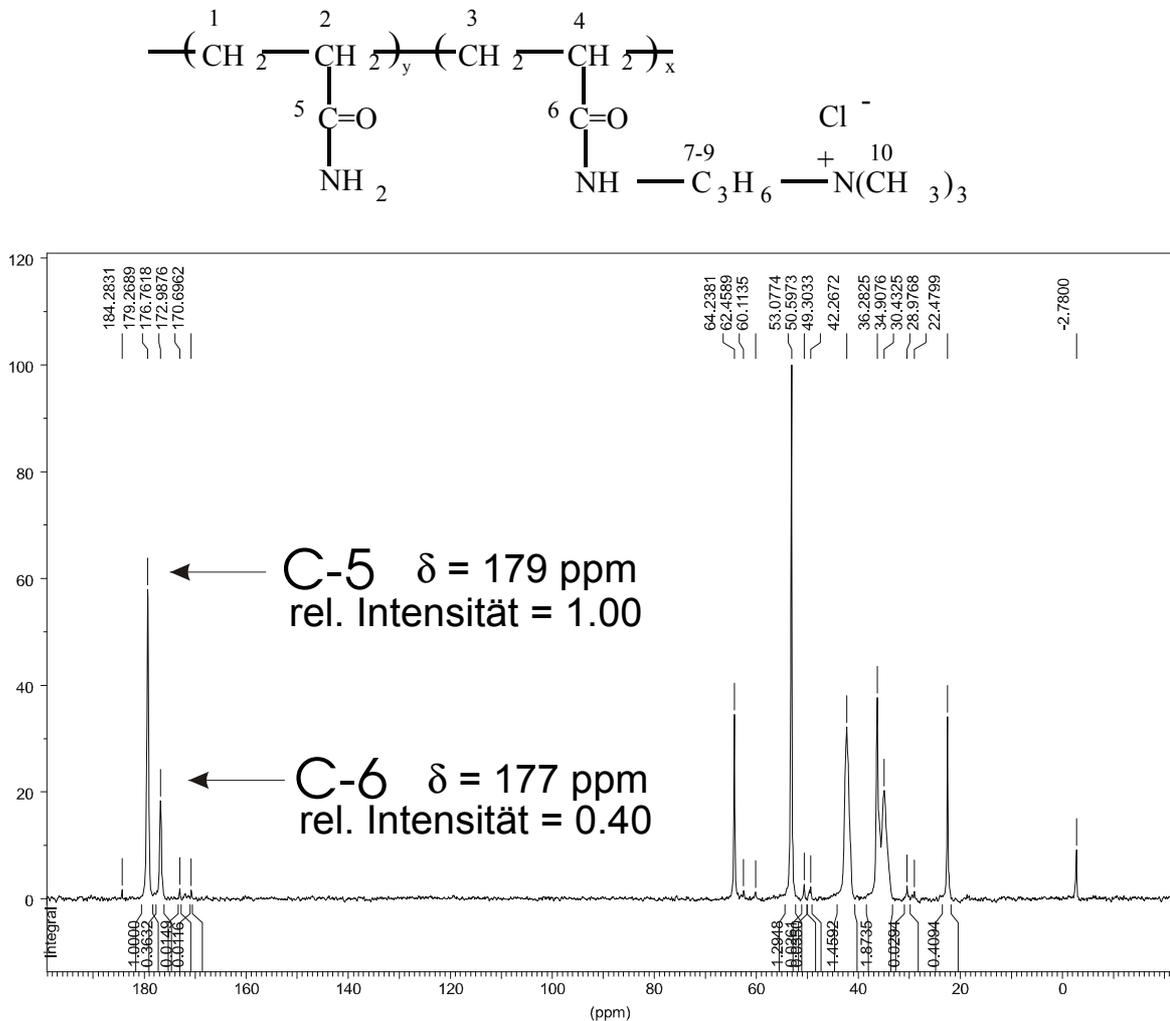


Abbildung 5.3-1: PTCA-Strukturformel mit Signalzuordnung und ^{13}C -NMR-Spektrum eines PTCA-Polyelektrolyten (K13) in D_2O / TSP, IGATED. (Bruker MSL 300)

Das Comonomerverhältnis lässt sich aus den relativen Signalintensitäten I_{rel} der Carbonyl-Kohlenstoffatome C-5 und C-6 ermitteln. Der Anteil des ladungstragenden Comonomers in der makromolekularen Kette x_{iG} (in mol-%) ist ein Mass für den Ladungsgehalt von Polyelektrolyten und errechnet sich über folgende Beziehung:

$$x_{iG} = \frac{I_{\text{relC-6}}}{(I_{\text{relC-5}} + I_{\text{relC-6}})} \cdot 100 \text{ [mol-\%]}$$

6 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vorgestellt und diskutiert. In Abschnitt 6.1 sind die Ergebnisse aus der Charakterisierung der verwendeten FHM, synthetische und auf Basis nachwachsender Rohstoffe, gezeigt. Abschnitt 6.2 behandelt die Untersuchungen an Hafenschlick und Kieswaschwässern, in Abschnitt 6.3 werden Flockungsuntersuchungen an pharmazeutischen Dragiersuspensionen und Modellsuspensionen vorgestellt.

6.1 Charakterisierung der eingesetzten Flockungshilfsmittel

6.1.1 Synthetische Flockungshilfsmittel

Für die Flockungs- und Entwässerungsuntersuchungen wurden kommerzielle hochmolekulare Polyelektrolyte auf Basis von Polyacrylamid der Firmen Stockhausen, Krefeld, und BASF AG, Ludwigshafen, eingesetzt.

Bei den hochmolekularen kationischen Flockungshilfsmitteln handelt es sich um Polyacrylamidcopolymeren vom Typ PTCA (*Polyacrylamid-co-(N-trimethylammoniumpropylchlorid)acrylamid*) und PTAC (*Polyacrylamid-co-N-trimethylammoniummethyl-acrylchlorid*). Als anionische FHM dienten bei diesen Untersuchungen Polyanionen vom Typ PAAM/AA (*Poly(acrylamid-co-Na-acrylat)*). Des Weiteren wurde ein Polykation von geringer Molmasse vom Typ Poly-DADMAC (*Poly(diallyldimethylammonium)chlorid*) der Fa. Stockhausen, Krefeld, verwendet.

Die Charakterisierung der synthetischen FHM erfolgte über die viskosimetrische Bestimmung der Molmasse und Ermittlung des ionischen Copolymeranteils mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie (IGATED). Vor Bestimmung der Copolymerzusammensetzung mussten die hochmolekularen FHM-Proben einem Ultraschallabbau unterzogen werden, da nur bei reduzierter Molmasse quantitativ auswertbare Spektren erhalten werden. Die prozentualen Anteile der ladungstragenden Copolymeren in den Polyelektrolyten werden im nachfolgenden als Anteil ionischer Gruppen X_{iG} (mol-%) oder im Falle von Polykationen als Kationizität τ (%) angegeben.

Die viskosimetrischen Messungen an Polykationen wurden bei 25°C in wässriger 1 M NaCl-Lösung durchgeführt, da für dieses Lösungsmittel Mark-Houwink-Beziehungen für unterschiedliche Copolymerzusammensetzungen vorliegen. Als Lösungsmittel für Polyanionen diente eine 0.5 M NaCl-Lösung.

Für die Berechnung des Viskositätsmittels der Molmasse (M_{η}) wurden folgende Mark-Houwing-Beziehungen herangezogen:

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

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

$$\text{PTCA mit } X_{iG} = 50 \text{ mol-}\% : \quad [\eta] = 1,40 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,69} \quad (3)$$

$$\text{PTAC mit } X_{iG} = 50 \text{ mol-}\%^2 : \quad [\eta] = 3,90 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,91} \quad (4)$$

$$\text{PDADMAC mit } 100 \text{ mol-}\%^3 : \quad [\eta] = 4,83 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,88} \quad (5)$$

$$\text{PAAM-AA mit } 24 \text{ mol-}\%^4 : \quad [\eta] = 6,03 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,83} \quad (6)$$

Auf PTCA-Polykationen mit $X_{iG} = 3 - 10 \text{ mol-}\%$ wurde Beziehung (1), bei $X_{iG} = 18 - 29 \text{ mol-}\%$ Beziehung (2) und bei $X_{iG} > 40 \text{ mol-}\%$ Beziehung (3) angewendet. Der Ladungsanteil des eingesetzten PTAC C2 ($X_{iG} = 51 \text{ mol-}\%$) stimmt mit Beziehung (4) überein, für das Polyanion A3 mit $X_{iG} = 30 \text{ mol-}\%$ wurde Beziehung (6) herangezogen.

In Tabelle 6.1-1 sind die polymeranalytischen Daten der synthetischen FHM zusammengestellt.

1 [Hashemzadeh A 1987]

2 [Griebel T, Kulicke W M 1992]

3 [Timofeja G J et al. 1990]

4 [Klein J et al. 1978]

Tabelle 6.1-1: Polymeranalytische Daten der synthetischen Flockungshilfsmittel.

	Typ	Anteil ionischer Gruppen X_{iG} [mol-%]	Staudinger Index $[\eta]$ [cm ³ · g ⁻¹]	Viskosimetrische Molmasse M_{η} [g · mol ⁻¹]
Kationische FHM				
Poly-DADMAC	PDADMAC	100	42	37 000
K1	PTCA	3	770	$5.6 \cdot 10^6$
K2	PTCA	20	780	$6.5 \cdot 10^6$
K3	PTCA	29	669	$5.0 \cdot 10^6$
K4	PTCA	40	700	$5.5 \cdot 10^6$
K11	PTCA	7	1027	$9.0 \cdot 10^6$
K12	PTCA	18	984	$8.9 \cdot 10^6$
K13	PTCA	29	951	$8.9 \cdot 10^6$
K14	PTCA	42	943	$8.8 \cdot 10^6$
C2	PTAC	51	707	$6.0 \cdot 10^6$
Anionische FHM				
A1	PAAM/AA	11	-	-
A2	PAAM/AA	20	-	-
A3	PAAM/AA	32	3050	$6.9 \cdot 10^6$

Poly-DADMAC ist ein Homopolymer ($X_{iG} = 100$ mol-%) mit einem geringen Gelknäuelvolumen $[\eta]$ in Lösung und einer geringen viskosimetrischen Molmasse von 37000 g·mol⁻¹. Die PTCA- und das PTAC-FHM sind hochmolekular, ihre Molmassen M_{η} liegen im Bereich von 5 bis 9 Mio g·mol⁻¹.

Anhand der viskosimetrischen Molmassen lassen sich die PTCA-FHM in homologe Molmassenreihen einteilen. Die Polykationen K1 bis K4, mit $M_{\eta} = 5.0 - 6.5$ Mio g·mol⁻¹, weisen kationische Ladungsanteile X_{iG} von 3 bis 41 mol-% auf und können zu einer homologen Ladungsreihe zusammengefasst werden. Die zweite homologe Ladungsreihe bilden die Polykationen K11 bis K14, mit Kationizitäten von 7 bis 42 %, deren viskosimetrischen Molmassen ($M_{\eta} = 8.8 - 9.0$ Mio g·mol⁻¹) sehr gut übereinstimmen (siehe Tabelle 6.1-1).

Das PTAC-FHM C2 wird auf der Anlage METHA III als hochmolekulares Polykation eingesetzt. Mit $M_n = 6.0 \text{ Mio g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\tau = 51 \%$ entsprechen die polymeranalytischen Daten des PTAC-FHMs C2 dem PTCA-Polykation K4. Dennoch lässt sich C2 nicht direkt mit diesem vergleichen, da PTAC-FHM eine andere chemische Struktur und generell höhere kationische Ladungsanteile ($\tau = 40 - 90\%$) als PTCA-FHM aufweisen.

Viskosimetrische Untersuchungen waren an den Polyanionen A1 und A2 aufgrund hoher Gelanteile nicht möglich. Bei Filtration der Stammlösungen (Porengrösse: $11 \mu\text{m}$) wurden unterschiedlich hohe Polymeranteile abgetrennt, die ermittelten Staudingerindices erwiesen sich als ungenügend reproduzierbar. Im Falle des Polyanions A3 liess sich die viskosimetrische Molmasse zu $6.9 \text{ Mio g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmen. Dieser Wert steht in guter Korrelation zu den Angaben des Herstellers¹, wonach die mittleren Molmassen der kationischen PTCA-FHM K1 bis K4 wie der eingesetzten anionischen PAAM/AA-FHM im Bereich von $6 \text{ Mio g}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegen sollen.

1 Produktinformation PRAESTOL der Fa. Stockhausen GmbH & Co. KG, Krefeld.

6.1.2 Flockungshilfsmittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Als FHM auf Basis nachwachsender Rohstoffe wurden in der vorliegenden Arbeit ein neuartig synthetisiertes, kationifiziertes Celluloseosylat¹ (6-Desoxy-6-(3-(N,N-dimethylamino)-propylammonium)-celluloseosylat) und ein kationifiziertes Stärkederivat² auf Basis von Kartoffelstärke eingesetzt.

Als Parameter für die kationischen Ladungsanteile wurden die durchschnittlichen kationischen Substitutionsgrade ($DS_{kat.}$) der Proben elementaranalytisch über den Stickstoffgehalt ermittelt. Die Anhydroglucoseeinheiten (AGU) in Polysacchariden können einen maximalen durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS) von $DS = 3$ aufweisen, wenn alle Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffatomen C-2, C-3 und C-6 substituiert worden sind. Die Elementaranalyse ergab für die kationische Tosylcellulose einen $DS_{kat.}$ von 0.49, die kationifizierte Stärke zeigte mit einem $DS_{kat.} = 0.51$ einen etwas geringeren Kationifizierungsgrad (Tab. 6.1-2).

Da für beide Proben keine Mark-Houwink-Beziehungen bekannt sind, über die eine viskosimetrische Bestimmung der Molmasse möglich wäre, wurde als Lösungsmittel für viskosimetrische Untersuchungen 1 M NaCl gewählt. Dadurch sollte zumindest eine Vergleichbarkeit der Gelknäuelvolumina bzw. Staudinger-Indices mit denen der synthetischen Polykationen gewährleistet sein. Für das Stärkederivat wurde ein Staudinger-Index von $[\eta] = 99 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ gemessen. Im Vergleich zu Poly-DADMAC besitzt diese Probe in 1 M NaCl ein doppelt so grosses Gelknäuelvolumen, das allerdings wesentlich geringer als bei den eingesetzten Polyacrylamiden ($[\eta] > \text{ca. } 700 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ist.

Tabelle 6.1-2: Polymeranalytische Daten der kationifizierten Stärke und Cellulose. Durchschnittlicher kationischer Substitutionsgrad $DS_{kat.}$, Staudinger Index $[\eta]$.

	$DS_{kat.}$	$[\eta]$ $[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$
Kationifizierte Stärke	0.51	99
Kationifizierte Cellulose	0.49	-

1 [Heinze T 2000]

2 [Gimmler N 1995]

Struktur-Eigenschafts-Untersuchungen an kationifizierten Cellulosederivaten zeigten, dass diese die Oberflächenspannung senken und somit auch als Tensid wirken.¹ Eine Bestimmung des Staudinger-Index der kationifizierten Cellulose war aufgrund starker Schaumbildung in deionisiertem Wasser und in 1 M NaCl nicht möglich. Als Ausgangssubstanz für das kationische Derivat diente eine Cellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) von 600. DP-Bestimmungen am Syntheseprodukt mittels GPC erbrachten keine reproduzierbaren Ergebnisse.² Aufgrund der Kationifizierungsbedingungen (16 – 24 h bei 100°C) muss für die kationische Cellulose von einem DP < 600 ausgegangen werden.

In einer publizierten Untersuchung an Aminoalklycellulosen (2-Hydroxy-3-(trimethylammonio)propylcelluloseetherchlorid) mit einem DP von 600 wurden in salzfreier Lösung ein ausgeprägter Polyelektrolyteffekt festgestellt, d.h. die reduzierte Viskosität nahm mit fallender Konzentration stark zu. Viskosimetrische Untersuchungen über die Abhängigkeit der Staudinger-Indices vom Substitutionsgrad ergaben für Aminoalklycellulosen mit einem DP = 600 Staudinger-Indices von $[\eta] = 165 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bei einem $\text{DS}_{\text{kat.}} = 0.6$ und $[\eta] = 155 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bei $\text{DS}_{\text{kat.}} = 1.2$ (in 5 %iger NaCl-Lösung).³ Die Abnahme des Knäuelvolumens bei zunehmenden Substitutionsgraden ($[\eta] = 110 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bei $\text{DS}_{\text{kat.}} = 2$) in Salzlösung wurde als Assoziation von Molekülen gedeutet, da die ermittelten Huggins-Konstanten k_H im Bereich von 0.5 bis 0.72 lagen.

1 [Koschalla A et al. 2000]

2 [mündliche Mitteilung von Herrn Dr. A. Koschalla, Universität Jena.]

3 [Ott et al. 1989]

6.2 Tonhaltige Trüben und Modellsuspensionen

In diesem Kapitel werden Untersuchungen an Hafenschlick und Kieswaschwässern sowie Modellsuspensionen vorgestellt. In Abschnitt 6.2.1 werden die stofflichen Eigenschaften und charakteristischen Parameter der unterschiedlichen Trüben miteinander verglichen. Abschnitt 6.2.2 behandelt Flockungsuntersuchungen an Hafenschlick, wobei die durch unterschiedliche Labormethoden und durch Versuche mit einer Kammerfilterpresse auf der Anlage METHA III erzielten Ergebnisse gegenübergestellt werden. Mono- und Dualflockungsuntersuchungen an Kieswaschwässern mit synthetischen Polyelektrolyten unterschiedlicher Ionizitäten und Molmassen sind in Abschnitt 6.2.3 vorgestellt. In Abschnitt 6.2.4 wird die Entwässerungseffektivität dreier hochmolekularer Polyacrylamide mit unterschiedlichen kationischen Ladungsanteilen an Hafenschlick und Kieswaschwässern verglichen. Anhand von Modellsuspensionen wird versucht, Unterschiede im Flockungsverhalten der Polyelektrolyte auf Trübenparameter zurückzuführen. Untersuchungen über die Entwässerungseffektivität kationischer Stärke- und Cellulosederivate an den Trüben Hafenschlick und Kieswaschwasser sind in Abschnitt 6.2.5 gezeigt. Eine Zusammenfassung der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse erfolgt in Abschnitt 6.2.6.

6.2.1 Stoffliche Charakterisierung der Suspensionen

Als technische Trüben wurden für die Untersuchungen zwei Kieswaschwässer (KW) aus unterschiedlichen Regionen (KW1 aus Hittfeld, Niedersachsen; KW2 aus Ottendorf, Sachsen) und unkonditionierte Hafenschlicksuspensionen aus der Hamburger Baggergut-aufbereitungsanlage METHA III verwendet. Zur Charakterisierung der technischen Suspensionen wurden, neben allgemeinen Kenngrößen (Tab. 6.2-1), auch die Partikelgrößenverteilungen mit einem Mastersizer S (Malvern, UK) gemessen. In Abb. 6.2-1 sind die Volumenverteilungen der technischen Suspensionen gezeigt.

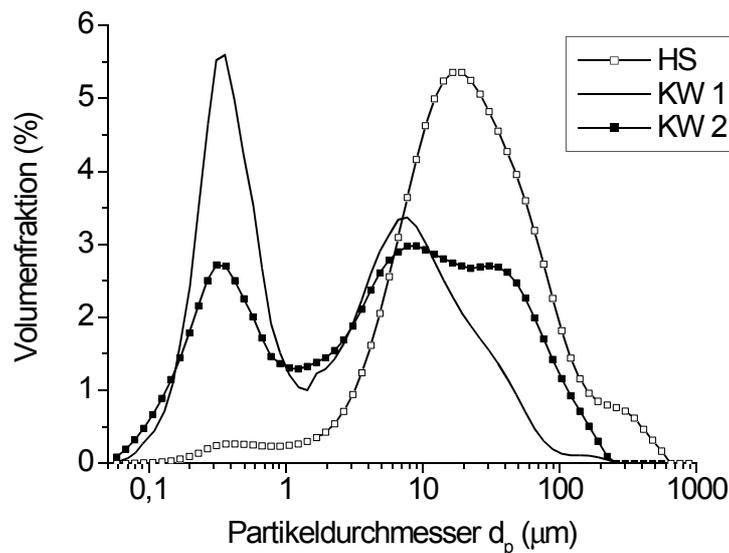


Abbildung 6.2-1: Partikelgrößenverteilungen von Hafenschlick (HS) und den Kieswaschwässern KW 1 und KW2.

Die technischen Suspensionen enthalten überwiegend tonige und schluffige Bestandteile mit mittleren Partikelgrößen $< 63 \mu\text{m}$. An Hafenschlick konnten innerhalb des Messbereichs ($0.05 - 1000 \mu\text{m}$) Partikel mit Durchmessern von 0.1 bis $600 \mu\text{m}$ detektiert werden, wobei Trübstoffe mit Partikeldurchmessern von ca. 4 bis $150 \mu\text{m}$ überwiegen. Im Gegensatz zur monomodalen Volumenverteilung des Hafenschlicks, sind die Verteilungen der untersuchten Kieswaschwässer bi- oder trimodal. Beide Kieswaschwässer weisen hohe prozentuale Anteile an Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ auf. Die Verteilungskurve von KW1 zeigt zwei Maxima bei 0.4 und $7.7 \mu\text{m}$, bei KW2 wird ein drittes Maximum bei ca. $35 \mu\text{m}$ beobachtet.

Kieswaschwasser KW2 wurde zusätzlich mikroskopisch mit Hilfe eines Transmissions-Elektronen-Mikroskops (TEM) untersucht, in den Abbildungen 6.2-2 und 6.2-3 sind TEM-Aufnahmen des getrockneten Feststoffanteils von KW2 gezeigt.

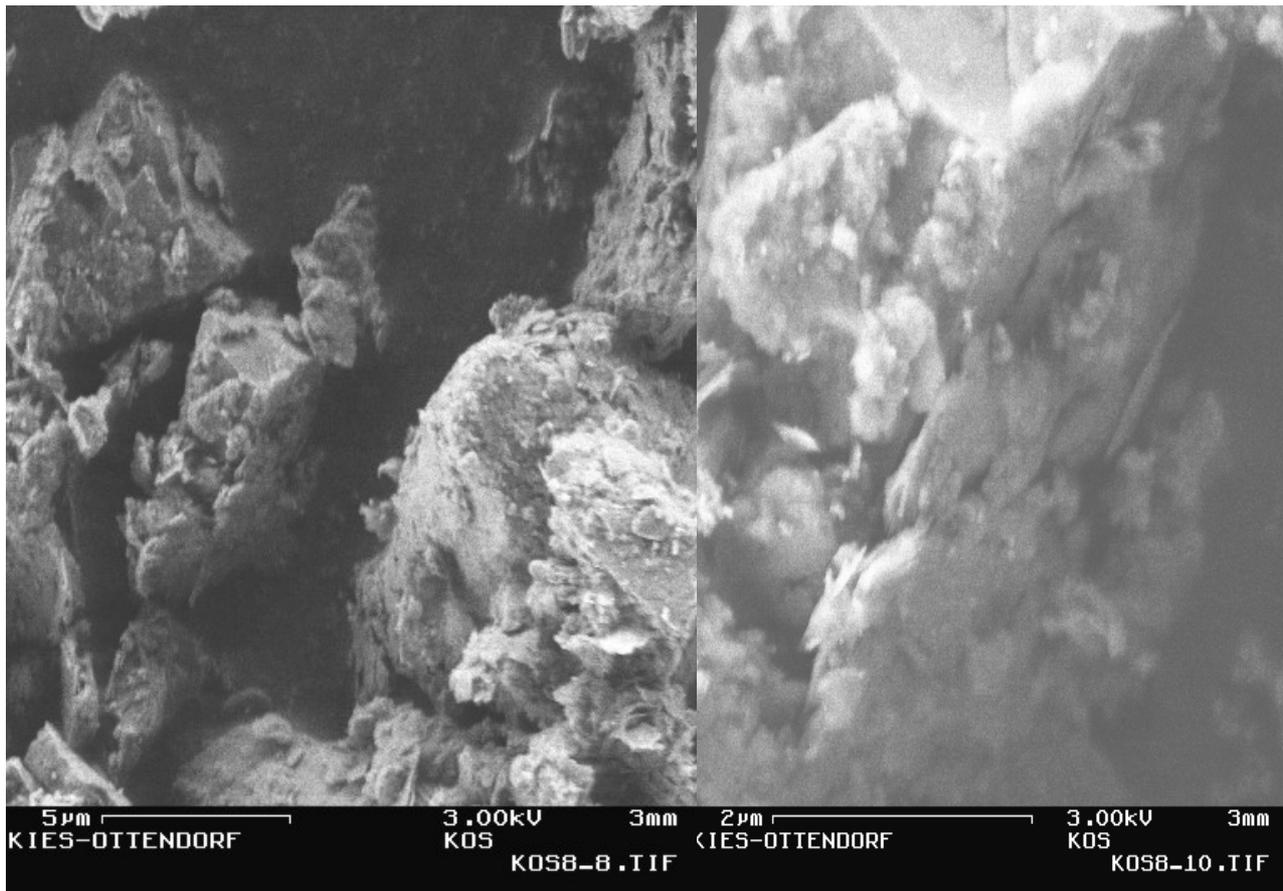


Abbildung 6.2-2: TEM-Aufnahme von Kieswaschwasser KW2.

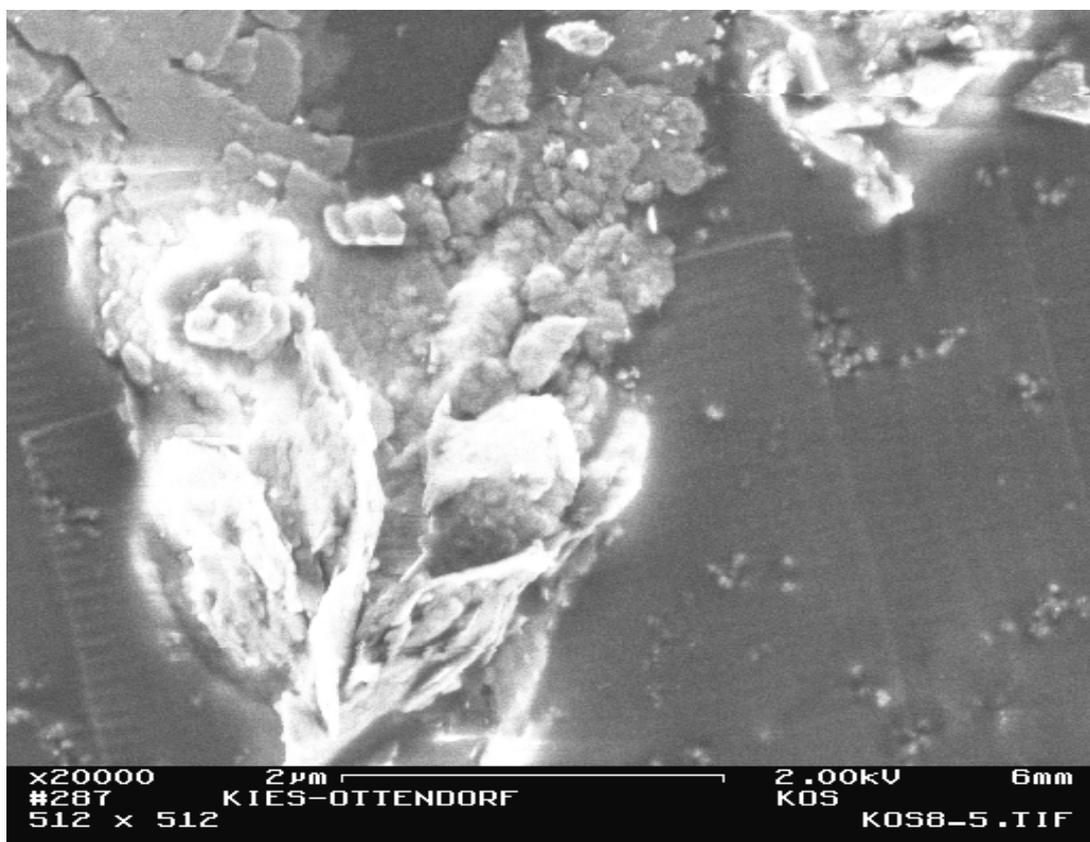


Abbildung 6.2-3: TEM-Aufnahme von Kieswaschwasser KW2.

In Abbildung 6.2-2 sind gröbere, kristalline Partikel der Schlufffraktion (2 – 63 μm) zu sehen, auf deren Oberflächen sich bei der Probentrocknung feinere Teilchen (< 2 μm) abgeschieden haben. Aufgrund der Probenpräparation liegen die Feinstpartikel auf den TEM-Aufnahmen aggregiert vor. Dennoch lassen sich unterschiedliche Partikelgeometrien der Tonfraktion (< 2 μm) erkennen (Abbildung 6.2-3), wobei die Mehrzahl der Feinstpartikel eine kugelähnliche Form aufweist.

Um den Einfluss verschiedener Parameter (wie Elektrolytgehalt, Partikelgrößen und -verteilungen) auf die FHM-Effektivität bei der Entwässerung der technischen Suspensionen zu untersuchen, wurden Modellsuspensionen für diese Systeme erstellt. Als Substrate für Modellsuspensionen wurden Kaolin und Titandioxid gewählt, da sich diese in ihren Teilchengrößen und Geometrien unterscheiden. Titandioxid (Fa. Merck) mit durchschnittlichen Partikelgrößen von $d_{50} = 0.5 \mu\text{m}$ dient als Beispiel für eine sphärische Feinstfraktion, während Kaolin (Fa. Merck) mit $d_{50} = 5.7 \mu\text{m}$ und plättchenförmigen Partikelgeometrien die gröbere Fraktion der technischen Suspensionen simuliert.

Da es sich bei den Substraten um kommerzielle Produkte handelt, die im technischen Aufbereitungsprozess (siehe Kapitel 2.1) bereits einer Flockung durch Polyelektrolyte ausgesetzt waren, wurden die Untersuchungen auf jeweils eine Produktionscharge eines Herstellers beschränkt. Die dabei erzielten Ergebnisse dienen dem qualitativen Vergleich gemessener Suspensionseigenschaften mit dem Flockungsverhalten ausgewählter FHM. Die Untersuchungen lassen sich daher nicht direkt mit publizierten Untersuchungen an Substraten anderer Herkunft vergleichen.

Die Modellsubstrate wurden in Wasser aufgeschlämmt und 30 Minuten ultraschallbehandelt, um Partikelaggregate aufzulösen. Durch Verwendung von deionisiertem Wasser und Leitungswasser wurde der Elektrolytgehalt der Suspensionen variiert. Als Mass für den Elektrolytgehalt diente der physikalische Parameter elektrische Leitfähigkeit (Lf), der gemäss DIN EN 27888 zur Bewertung des Gesamtgehalts an gelösten Salzen in Wässern herangezogen wird. In der Praxis wird zur Berechnung des Elektrolytgehalts folgende Beziehung angewendet: $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1} = 750 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$.¹

1 [Abwassertechnische Vereinigung e. V. 1983]

Die Stabilität von Suspensionen wird durch eine Reihe verschiedener Parameter gemessen. In der Praxis werden Abwassersuspensionen anhand charakteristischer Merkmale beurteilt. Zu den routinemässig untersuchten Eigenschaften zählen neben der elektrischen Leitfähigkeit, dem pH-Wert und der Partikelgrösse auch der Gehalt an organischer Substanz.

Die wesentlichen Kenndaten der in diesem Kapitel behandelten technischen Trüben und Modellsuspensionen sind in Tabelle 6.2-1 aufgeführt.

Tabelle 6.2-1: Kenndaten der technischen Trüben (HS: Hafenschlick; KW1: Kieswaschwasser aus Hittfeld; KW2: Kieswaschwasser aus Ottendorf) und der Kaolin- / Titandioxid-suspensionen in deionisiertem Wasser / Leitungswasser**.*

(TR: Trockenrückstand, DOC: gelöster, organisch gebundener Kohlenstoff, d_{50} : mittlerer Partikeldurchmesser, Lf: elektrische Leitfähigkeit, ZP: Zeta-Potential.)

	HS	KW1	KW2	Kaolin	Titandioxid
TR (%)	5.1	2.7	2.0	12.0	12.0
Glühverlust (%)	15	9	6	-	-
DOC ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	75.0	31.1	1.1	7.5	1.0
d_{50} (μm)	19.3	0.7	5.6	5.7	0.5
Lf ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1570	618	105	53* / 338**	94* / 278**
pH	7.4	7.8	5.0	4.8* / 6.7**	4.6* / 5.8**
ZP ζ (mV)	- 18.8 \pm 0.3	- 17.7 \pm 0.4	- 29.4 \pm 0.5	- 19.9 \pm 0.5**	- 8.3 \pm 1.7**

Die technischen Trüben (Kieswaschwässer und Hafenschlick) weisen Feststoffgehalte zwischen 2 und 5 % TR auf. Für die Modelltrüben wurde ein höherer TR von 12 % gewählt, da diese bei geringeren Feststoffanteilen eine höhere Filtrierbarkeit als die technischen Trüben zeigen. Durch den höheren Suspensions-TR konnte das Entwässerungsverhalten der Modellsuspensionen an die technischen Trüben angeglichen werden.

Als Parameter für die organischen Anteile der Trüben wurden der Glühverlust und der DOC gemessen. Hafenschlick (HS) weist im Vergleich zu den Kieswaschwässern (KW) und Modellsuspensionen den höchsten Glühverlust (GV = 15 %) und gelösten organischen Kohlenstoffanteil (DOC = 75 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) auf. Der Glühverlust (GV) ist ein Parameter für den Anteil thermisch unbeständiger Verbindungen an der Trockenmasse. Beim Ausglühen der Probe werden organische Verbindungen verbrannt, aber auch anorganische Bestandteile, wie Carbonate, verflüchtigt.

Tone verlieren zudem bei Temperaturen zwischen 105 und 500° C Kristallwasser. Bei Kaolin schwankt der Glühverlust je nach Herkunft zwischen 6 und 15 %. Ein aussagekräftigerer Parameter für organische Anteile als der GV ist daher der DOC (dissolved organic carbon), der gelöste organische Kohlenstoff. Er ist ein Mass für die Gesamtheit aller gelösten, organischen Verbindungen .

Typische DOC-Werte sind für Grundwasser 0.7 mg·l⁻¹, für Flüsse 2 - 10 mg·l⁻¹ und für Sümpfe / Moore 10 - 60 mg·l⁻¹.¹ Kieswaschwasser KW2 zeigt mit 1.1 mg·l⁻¹ den geringsten DOC der technischen Suspensionen. Der DOC von Kieswaschwasser KW1 liegt mit 31 mg·l⁻¹ zwischen den Werten von KW2 und Hafenschlick. An den Modellsuspensionen wurden DOC-Werte im Bereich von 1 - 7.5 mg·l⁻¹ gemessen, die auf eine unvollständige Abtrennung organischer Verbindungen, wie Huminstoffe, bei der Aufbereitung der Rohstoffe schliessen lassen. Die DOC-Werte der Suspensionen steigen in folgender Reihenfolge an: Titandioxid ≈ KW2 < Kaolin < KW1 < HS.

Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} suspendierter Partikel ist ein charakteristischer Parameter für den Vergleich von Trüben mit monomodalen Partikelgrössenverteilungen. Der d_{50} -Wert von Hafenschlick ($d_{50} = 19.3 \mu\text{m}$) stimmt mit der Verteilungskurve (Abb. 6.2-1) überein, die bei $d_p \approx 18 \mu\text{m}$ ein Maximum zeigt. Für die Charakterisierung von Trüben mit multimodalen Partikelgrössenverteilungen ist der d_{50} -Parameter nur bedingt geeignet, da er als Zahlenmittel keine Aussage über das Vorliegen unterschiedlicher Partikelspezies liefert. Die Verteilungskurve Kieswaschwassers KW1 zeigt einen hohen prozentualen Volumenanteil an Partikeln im Grössenbereich $d_p < 1 \mu\text{m}$, der mittlere Teilchendurchmesser von KW1 liegt bei 0.7 μm . Bei KW2 überwiegen volumenmässig Partikelgrössen $d_p > 1 \mu\text{m}$, der d_{50} -Wert beträgt 5.6 μm . Die Partikelgrössenverteilungen der Modellsubstrate Kaolin und Titandioxid sind monomodal; die durchschnittlichen Teilchendurchmesser entsprechen mit $d_{50} = 0.5 \mu\text{m}$ (Titandioxid) bzw. 5.7 μm (Kaolin) ungefähr den Grössenfraktionen in den Kieswaschwässern.

In der Abwassertechnik dient die elektrische Leitfähigkeit (Lf) wässriger Trüben als Parameter für den Gehalt an Verbindungen, die in Wasser unter elektrolytischer Dissoziation in Ionen zerfallen. In wässrigen Suspensionen hängt die elektrolytische Stromleitung von der Konzentration, dem Dissoziationsgrad, der Wertigkeit und Beweglichkeit gelöster anorganischer Ionen ab.

1 [Willmitzer H 1997]

Bei konstanter Temperatur ist die Leitfähigkeit eine Funktion der Elektrolytkonzentration und daher ein einfach zu bestimmender Parameter für die Menge, nicht aber Art der gelösten Salze. Die Leitfähigkeit von Süßwasser liegt zwischen 30 und 20 000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, Meerwasser weist Werte im Bereich von $L_f = 45\,000 - 55\,000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf.

Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Kieswaschwässer zeigen elektrische Leitfähigkeiten von 100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (KW2) und 620 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. (KW1). Hafenschlick weist einen wesentlich höheren L_f -Wert von 1570 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf, der im Vergleich zu den Kieswaschwässern auf einen höheren Elektrolytgehalt hindeutet. Die Leitfähigkeiten der Modellsuspensionen variieren je nach Suspensionsmittel zwischen durchschnittlich 50 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (deionisiertes Wasser) und 300 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Leitungswasser).

Die pH-Werte der Modellsuspensionen hängen vom Elektrolytgehalt ab. Bei höheren L_f -Werten steigt der pH der Modellsuspensionen von $\text{pH} \approx 4.7$ (deionisiertes Wasser) auf $\text{pH} = 5.8$ bzw. 6.7 (Leitungswasser) an. Die pH-Werte von KW1 und HS liegen mit $\text{pH} = 7.8$ bzw. 7.4 im neutralen Bereich. In KW2, der technischen Suspension mit der geringsten elektrischen Leitfähigkeit, wurde ein $\text{pH} = 5$ ermittelt.

Ein weiterer Parameter zur Charakterisierung von Suspensionen ist das Zetapotential. Das Zetapotential ist ein Mass für die elektrostatische Wechselwirkung zwischen einzelnen Partikeln und spielt besonders bei Teilchengrößen $< 30 \mu\text{m}$ eine grosse Rolle. Zetapotentialwerte von weniger als -20 mV oder mehr als +20 mV deuten auf eine starke Abstossung zwischen den Partikeln hin.¹ Im Bereich zwischen diesen Werten liegende Zetapotentiale erlauben es den Partikeln unter Umständen, sich genügend aneinander anzunähern, so dass es durch Van-der-Waals-Kräfte zur Agglomeratbildung bzw. Ausflockung kommt. Im isoelektrischen Punkt (IP), bei dem das Zetapotential Null ist, wirken keine abstossenden Coulomb-Kräfte mehr. Suspensionen zeigen daher am IP eine maximale Destabilisierung. Das Zetapotential von Trübstoffen wird durch ein Vielzahl von Faktoren beeinflusst; neben der Partikelgrösse (spezifischen Oberfläche) auch vom pH und Elektrolytgehalt des Dispersionsmittels.

Allgemein werden bei zunehmender Basizität durch die Deprotonierung ionisierbarer Oberflächengruppen geringer positive oder stärker negative Zetapotentiale gemessen. Bei ansteigender Elektrolytkonzentration und zunehmender Wertigkeit der Elektrolyte werden geladene Partikeloberflächen durch hydratisierte Ionen in der elektrochemischen Doppelschicht stärker abgeschirmt und das Zetapotential verringert.

1 [Huber O, Weigl J 1969]

Für die Messung des Zetapotentials war eine Verdünnung der Suspensionen mit Leitungswasser um den Faktor 100 notwendig. Die verdünnten Suspensionen wiesen pH-Werte im Bereich von $\text{pH} = 6$ und elektrische Leitfähigkeiten von durchschnittlich $L_f \approx 300 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf. Die so gemessenen Zetapotentiale der technischen Trüben KW1 und HS sowie der Kaolinsuspension lagen im Bereich von $\zeta = -18$ bis -19 mV. Kieswaschwasser KW2 hingegen zeigte mit $\zeta \approx -29$ mV ein deutlich negativeres Zetapotential. An der Titandioxidsuspension wurde ein geringer Zetapotentialwert von $\zeta \approx -8$ mV gemessen.

Für die Entwässerungsuntersuchungen mit der Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA) wurden die technischen Trüben auf konstante Feststoffgehalte eingestellt. Hierzu wurden die Kieswaschwässer aufkonzentriert, bzw. die Hafenschlicksuspensionen mit Leitungswasser verdünnt. Bei Durchführung der Versuche wurde ein weiterer Teil Leitungswasser zugesetzt, so dass die Suspensionen nach Zugabe der FHM-Lösung einen einheitliche TR von 3.0 % bzw. 5.0 % aufwiesen. Die Modellsubstrate wurden als 12 %ige Suspensionen in deionisiertem Wasser oder in Leitungswasser angesetzt, bei den Flockungs- und Entwässerungsuntersuchungen betrug der effektive Suspensions-TR 9.8 %.

6.2.2 Flockungsuntersuchungen an Hafenschlicksuspensionen

Das Flockungsverhalten von Polyelektrolyten und die Entwässerbarkeit geflockter Suspensionen kann mit Hilfe unterschiedlicher Labormethoden untersucht werden. Die Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf technische Fest/Flüssig-Trennprozesse, bei denen zumeist mechanische Entwässerungseinheiten, wie Zentrifugen, Siebband- oder Kammerfilterpressen Anwendung finden, erweist sich jedoch als problematisch, wenn die gewählte Labormethode nicht an die Bedingungen des technischen Prozesses angepasst ist. Um dieses zu verdeutlichen, wurde das Flockungsverhalten von Polyelektrolyten und die Entwässerbarkeit geflockter Hafenschlicksuspensionen (TR: 5.0 %) mit unterschiedlichen Labormethoden untersucht. Die Ergebnisse von Sedimentations- und Filtrationsversuchen unter Einwirkung der Schwerkraft werden mit denen von Druckfiltrationsuntersuchungen verglichen. Für diese Untersuchungen wurden anionische und kationische Polyelektrolyte gewählt, die auf der Anlage METHA III als Flockungshilfsmittel (FHM) zur Entwässerung der Feinschlickfraktion eingesetzt werden. Desweiteren wurden Druckfiltrationsuntersuchungen mit einer homologen Ladungsreihe kationischer FHM durchgeführt, bei denen der Einfluss mechanischer Beanspruchung auf die Entwässerung geflockter Suspensionen simuliert wurde. Anhand von Versuchen mit einer Membrankammerfilterpresse auf der Anlage METHA III wurde die Übertragbarkeit der Laborsimulation auf den technischen Entwässerungsprozess überprüft.

6.2.2.1 Adsorptionsverhalten der Flockungshilfsmittel

Die kolloidchemischen Eigenschaften von Tonmineralien, die den Hauptbestandteil der Schwebstoffe in Hafenschlicksuspensionen bilden, sind im wesentlichen auf negative Oberflächenladungen zurückzuführen, die eine Koagulation der Teilchen verhindern. Bei einigen Tonmineralien, z.B. Kaolinite und Smectite, treten zudem an den Bruchkanten der Tonmineralplättchen positive Ladungen auf. Der Anteil der positiven Kantenladungen lässt sich aufgrund der hohen negativen Schichtladungen nicht durch elektrokinetische Methoden quantifizieren. Bei elektrophoretischen Messungen, wie der Zetapotential-Bestimmung mittels Laser-Doppler-Anemometrie, werden daher immer Parameter für die gesamte Oberflächenladung gemessen.¹

1 [Lagaly G, Schulz O, Zimehl R 1997]

Abbildung 6.2-4 zeigt die Abhängigkeit der Zetapotentialwerte geflockter Hafenschlicksuspensionen von der Polyelektrolytkonzentration.

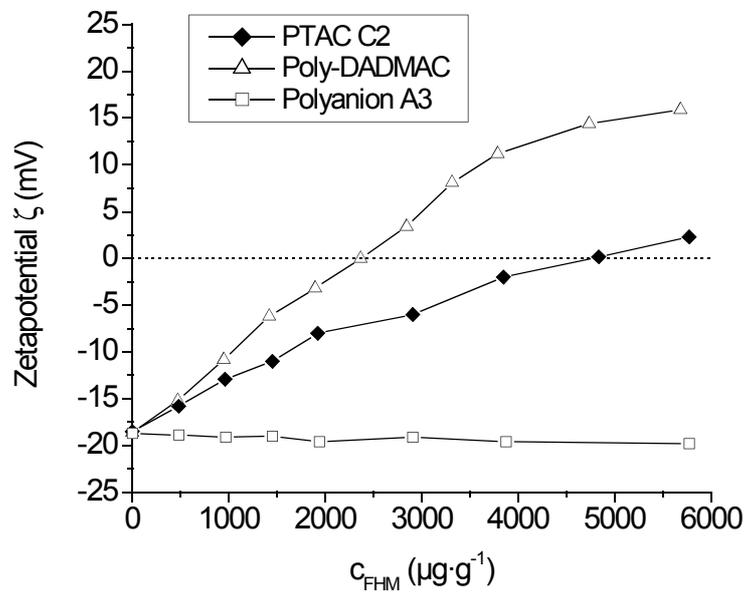


Abbildung 6.2-4: Zetapotentiale ζ von Hafenschlickpartikeln als Funktion der FHM-Konzentration, TR der Suspensionen: 0.02%.

Die Schlammpartikel unkonditionierter, d.h. ungeflockter Hafenschlicksuspensionen haben ein negatives Zetapotential von $\zeta = -18.5$ mV. Bei Zugabe von Poly-DADMAC, eines kurz-kettigen Polykations mit sehr hohen Ladungsanteilen ($\tau = 100\%$), werden in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration weniger negative Zetapotentiale gemessen (Abb. 6.2-4). Das Polykation adsorbiert flach auf der negativ geladenen Partikeloberfläche und bewirkt durch seine hohe kationische Ladungsdichte das Entstehen von Bereichen mit kationischer Überschussladung; ein Ladungsmosaik aus negativen und positiven Sektoren bildet sich auf der Oberfläche aus. Die elektrostatische Anziehung unbedeckter und polyelektrolytbedeckter Oberflächenbereiche benachbarter Partikel führt zu einer Agglomeration der Schlamnteilchen, die als Mosaikhaftungs-Flockung bezeichnet wird.¹ Am Ladungsnullpunkt des Zetapotentials kompensieren die Bereiche mit kationischer Überschussladung die negativen Sektoren der Partikeloberfläche. Für Flockungsprozesse, die nach einem Patch-Mechanismus (Ladungsmosaikhaftung) verlaufen, ist daher am isoelektrischen Punkt ($\zeta = 0$ mV) eine maximale Effektivität zu erwarten.

¹ [Gregory J 1973] [Mabire F 1984]

An Hafenschlick tritt der Ladungsnullpunkt des Zetapotentials bei Poly-DADMAC-Konzentrationen im Bereich von ca. $2400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ein. Bei höherer Dosierung erfolgt eine Umladung der Schlammpartikel, im Bereich von $5000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC steigt das Zetapotential auf positive Werte von ca. $+15 \text{ mV}$ an.

Die Zetapotentialkurve des hochmolekularen Polykations C2 zeigt ein flacheres Ansteigen der Potentialwerte mit der Polelektrolytkonzentration als Poly-DADMAC. Der isoelektrische Punkt wird bei einer C2-Konzentration von $4800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht. Im Gegensatz zu Poly-DADMAC mit $\tau = 100 \%$, das aufgrund hoher Ladungsdichte eine partielle Umladung der Oberfläche bewirkt, ist bei PTAC C2 ($\tau = 51 \%$) der Abstand zwischen den Ladungszentren im Polymer grösser als auf der Partikeloberfläche. Bei flacher Adsorption von Polymersegmenten bewirken diese eine Ladungsneutralisation, aber keine Umladung von Oberflächenbereichen. Der anwendungstechnisch relevante Konzentrationsbereich liegt bei der Entwässerung von Hafenschlick $< 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ C2. Im METHA-Prozess wird C2 bei Konzentrationen im Bereich von $1400 - 1600 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eingesetzt. Da das Zetapotential bei diesen Einsatzkonzentrationen weiterhin negative Werte zeigt ($\zeta \approx -8 \text{ mV}$ bei $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ C2), bewirkt C2 eine Flockung durch Ladungsneutralisation und Partikelverbrückung.

Bei anionischer Monoflockung adsorbieren Polyanionen an den positiven Bruchkanten der im Hafenschlick enthaltenen Tonminerale oder lagern sich über mehrwertige Kationen (z.B. Ca^{2+}) an die negativen äusseren Basisflächen an. Die pH-Werte von Hafenschlick und der zur Zetapotentialmessung eingesetzten Hafenschlicksuspension liegen oberhalb des pH-Bereichs in dem eine Umladung der Kristallränder ($\text{pH} \approx 5-6$) eintritt. Daher ist zu erwarten, dass bei anionischer Flockung von Hafenschlick die Polyelektrolytanlagerung zu einem wesentlichen Teil über mehrwertige Kationen erfolgt. Die Zetapotentiale von Hafenschlick zeigen bei anionischer Flockung nur eine geringe Abhängigkeit von der Polyanionkonzentration, bei Konditionierung mit FHM A3 steigt das Zetapotential geringfügig von $\zeta = -18.5 \text{ mV}$ auf Potentialwerte zwischen -19.0 und -19.7 mV an.

6.2.2.2 Sedimentationsversuche

Die Hafenschlicksuspensionen wurden unter definierten Bedingungen im Druckbehälter der Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA) unter Rühren mit Flockungshilfsmittel-Lösung versetzt und nach einminütiger Durchmischung in einen Messzylinder überführt. Der zeitliche Verlauf der Phasenseparation wurde durch Bestimmung der Sedimentvolumina aufgezeichnet, die Trübung des Überstandes wurde anhand konstanter Volumina aus der oberen Klarphase im Trübungsmessgerät gemessen. In Abbildung 6.2-5 ist der zeitliche Verlauf der Phasenseparation geflockter und ungeflockter Hafenschlicksuspensionen dargestellt.

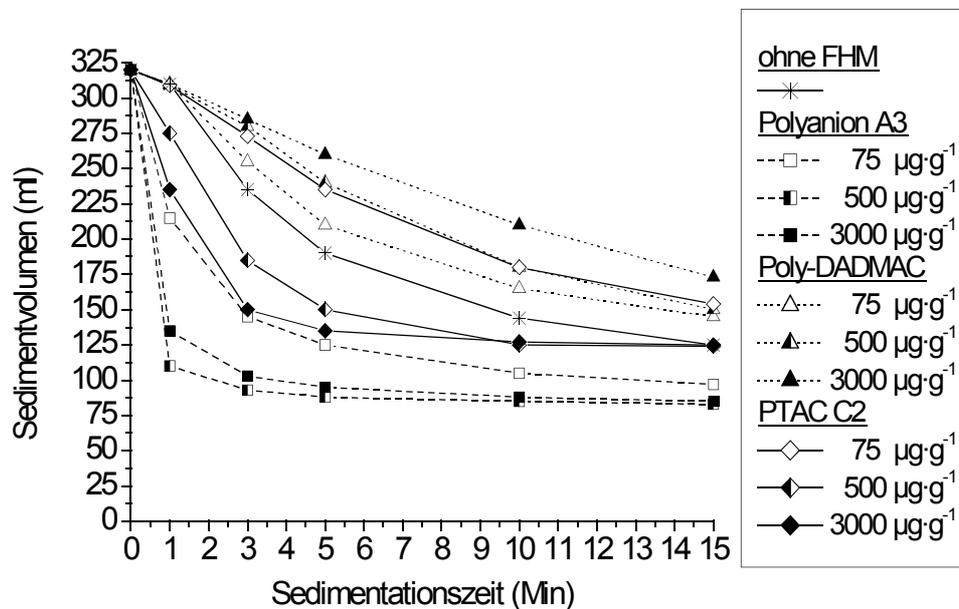


Abbildung 6.2-5: Sedimentvolumina von Hafenschlicksuspensionen (TR: 5.0 %) in Abhängigkeit von der Sedimentationszeit.

Auch ohne FHM-Zusatz wird an Hafenschlicksuspensionen eine Phasentrennung beobachtet, der Volumenanteil der Klarphase nimmt mit zunehmender Standzeit zu. Die ungeflockte Hafenschlicksuspension weist nach 15 minütiger Sedimentation ein Sedimentvolumen von 125 ml auf. Anhand des Verlaufs der Sedimentationskurve kann darauf geschlossen werden, dass innerhalb des Beobachtungszeitraums von 15 Minuten noch kein konstantes Sedimentendvolumen erreicht wird.

Während sich bei der ungeflockten Suspension erst nach 3 Minuten Sedimentationszeit ein Klarphasenvolumen von 85 ml ausgebildet hat, wird bei anionischer Monoflockung mit $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Polyanion A3 bereits nach 1 Minute ein Klarphasenvolumen von 210 ml erhalten. Bei geringerer Polyanionkonzentration ($75 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ A3) verläuft die Phasentrennung langsamer. Erst nach 10 minütiger Sedimentation wird ein Klarphasenvolumen von 215 ml registriert. Eine sehr hohe Konzentration wie $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ A3 erbringt bei Sedimentationszeiten < 10 Minuten einen etwas geringeren Klarphasenanteil als eine Dosierung von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Polyanion A3. Nach einminütiger Sedimentation hat sich ein Klarphasenvolumen von 185 ml gebildet.

Bei kationischer Monoflockung mit Poly-DADMAC werden geringere Klarphasenvolumina als bei der ungeflockten Suspension gemessen. Die Sedimentationskurven von Poly-DADMAC zeigen eine stetige Abnahme der Sedimenthöhen. Auch bei diesen Suspensionen ist der Sedimentationsprozess nach 15 Minuten noch nicht abgeschlossen. Bei Konzentrationen im Bereich von 75 bis $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC werden nach 15 Minuten Absetzzeit geringere Klarphasenvolumina als bei der ungeflockten Suspension gemessen.

Das hochmolekulare PTAC C2 zeigt bei einer Dosierung von $75 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ebenfalls einen geringeren Klarphasenanteil als die unkonditionierte Suspension, nach 15 Minuten Sedimentation wird mit 165 ml ein geringeres Klarphasenvolumen als bei der ungeflockten Suspensionen (195 ml) gemessen. Im Gegensatz zu Poly-DADMAC bewirken höhere C2-Konzentrationen eine raschere Zunahme des Klarphasenanteils. Bei einer FHM-Dosierung von $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ C2 beträgt das Klarphasenvolumen nach 3 Minuten Standzeit 170 ml, während ohne FHM-Zusatz ein Volumen von 85 ml gemessen wird.

Eine Bewertung der Trenneffektivität der Polyelektrolyte über die Sedimentations- bzw. Phasentrennungs-Geschwindigkeit würde ergeben, dass Polyanion A3 an Hafenschlick ein weitaus effektiveres Flockungshilfsmittel als PTAC C2 ist. Dennoch ist eine Beurteilung der Flockungseffektivität anhand der in Abbildung 6.2-5 exemplarisch für ausgewählte FHM-Konzentrationen gezeigten Sedimentationskurven nicht sinnvoll, da die Flockengrößen einen grossen Einfluss auf die Phasenseparation bzw. Geschwindigkeit der Klarphasenbildung ausüben. Hochmolekulare Polyanionen bilden kompakte, rasch sedimentierende Flocken aus, die allerdings eine geringe Stabilität aufweisen und unter Schwerkrafteinwirkung zu dicht gepackten Sedimenten komprimiert werden.

Bei kationischer Flockung entstehen grössere Flocken, die sich gegenseitig, wie im Fall von Poly-DADMAC, bei der Sedimentation behindern. Hochmolekulare Polykationen wie PTAC C2 bilden zudem sehr stabile Flocken aus, die durch Schwerkrafteinwirkung in geringerem Umfang komprimiert werden und dadurch ein etwas höheres Sedimentvolumen bewirken.

Ein weiterer Parameter für die Beurteilung der Trenneffektivität stellt die Resttrübung der Klarphase dar. In Abbildung 6.2-6 ist der zeitliche Verlauf der Klarphasentrübungen dargestellt.

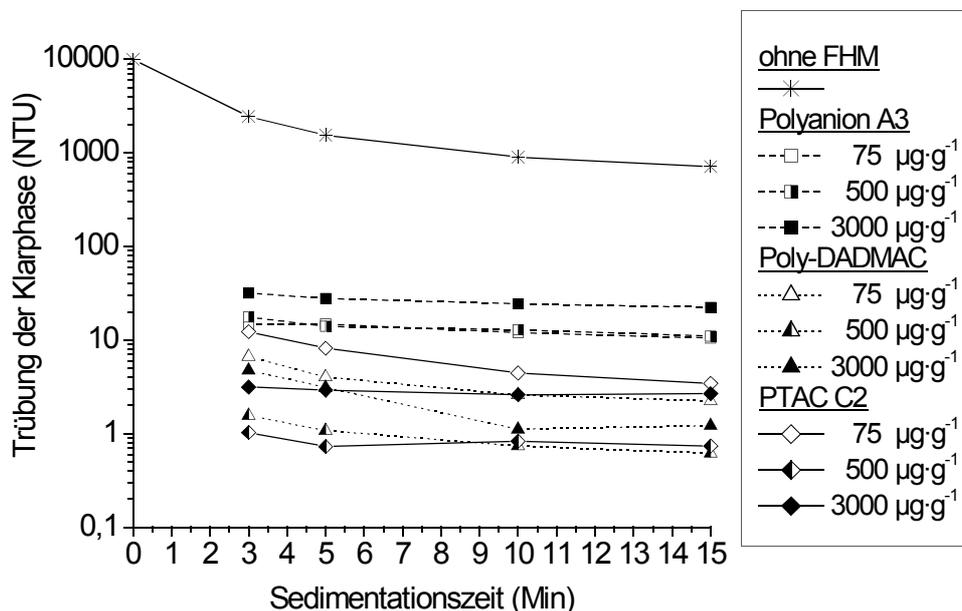


Abbildung 6.2-6: Trübung der Klarphase von Hafenschlicksuspensionen (TR: 5.0 %) in Abhängigkeit von der Sedimentationszeit.

Die Trübungskurven zeigen, dass sich bei allen Hafenschlicksuspensionen nach 10 bis 15 minütiger Sedimentation fast konstante Trübungswerte einstellen und eine maximale Reinigung der Klarphase erreicht ist. Nach 10 Minuten werden an den mit $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC oder PTAC C2 konditionierten Suspensionen geringe Resttrübungen von 0.6 – 0.7 NTU gemessen. Das anionische FHM A3 erweist sich bezüglich Klarphasenreinigung als weniger effektiv; bei Dosierungen von 75 und $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ A3 werden Trübungen von 11 NTU ermittelt. Alle Polyelektrolyte erbringen bei hoher Konzentration ($3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) höhere Trübungswerte als bei optimaler Dosierung.

Der Einfluss der Polyelektrolytkonzentration auf die Phasenseparation ist in den nachfolgenden Abbildungen gezeigt. In Abbildung 6.2-7 sind die Sedimentvolumina, in Abbildung 6.2-8 die Trübungen des Überstandes geflockter Hafenschlicksuspensionen nach 15 minütiger Sedimentation in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration aufgetragen. Bei der Interpretation dieser Kurven ist zu berücksichtigen, dass die Phasenseparation je nach FHM und Dosierung zum Teil nach 15 Minuten noch nicht abgeschlossen ist.

Während hochmolekulare Polyelektrolyte, wie A3 und C2, bei Dosierungen $\geq 500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ bereits nach 10 minütiger Sedimentation konstante Sedimentvolumina erbringen (Abb. 6.2-5), wird im Falle von Poly-DADMAC auch bei einer Dosierung von $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ nach 15 Minuten noch kein Sedimentendvolumen erreicht.

Bei anionischer Flockung erbringt FHM A3 bei Konzentrationen $\geq 500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dicht gepackte Sedimente (Abb. 6.2-7). Die Sedimentvolumina liegen im Bereich von 83 – 85 ml. Durch $500 - 3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PTAC C2 werden grossvolumigere Sedimente von 125 ml erhalten, die dem Sedimentvolumen der unkonditionierten Suspension nach 15 minütiger Sedimentation entsprechen. Da die Phasentrennung bei der ungeflockten Suspension und bei den mit Poly-DADMAC konditionierten Suspensionen nach 15 minütiger Standzeit noch nicht abgeschlossen ist, lassen die Sedimentkurven keine Aussagen über die Packbarkeit der Sedimente zu. Auffällig ist, dass bei hohen Poly-DADMAC-Konzentrationen der Klarphasenanteil abnimmt; im Konzentrationsbereich von $1000 - 3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ geht er um ca. 15 % zurück.

Die Sedimentkurven der hochmolekularen FHM A3 und C2 geben auch bei hohen FHM-Konzentrationen keinen Hinweis auf eine mögliche Überdosierung, im Konzentrationsbereich von $500 - 3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ bleiben die Sedimentvolumina konstant.

Im Gegensatz zu den Sedimentkurven, die bezüglich Phasentrennung bzw. Volumen des Überstandes auf eine hohe Trenneffektivität des Polyanions A3 schliessen lassen, aber keine Hinweise auf optimale Flockungsbereiche, zeigen die Trübungskurven in Abbildung 6.2-8 eine umgekehrte und zudem konzentrationsabhängige Trenneffektivität.

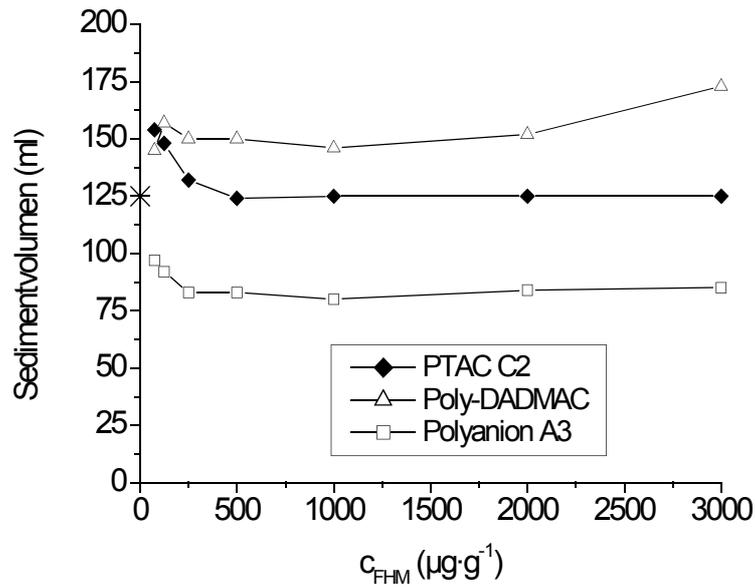


Abbildung 6.2-7: Sedimentvolumina von Hafenschlicksuspensionen (TR: 5.0 %) nach 15 Minuten Schwerkraftsedimentation in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration.

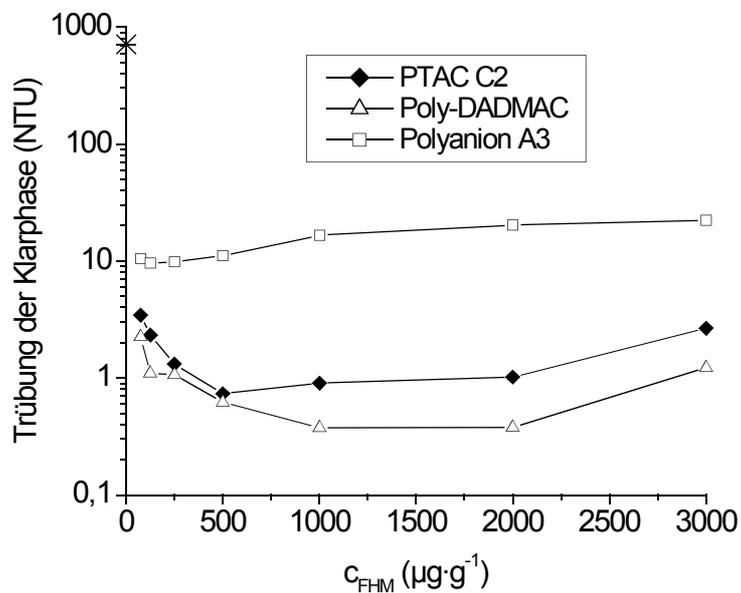


Abbildung 6.2-8: Trübungen des Überstands von Hafenschlicksuspensionen (TR: 5.0 %) nach 15 Minuten Schwerkraftsedimentation in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration.

Poly-DADMAC, das an Hafenschlick die geringste Absetzgeschwindigkeit zeigt, erweist sich bei der Abtrennung der Feinstanteile aus der Klarphase als überaus effektiv. Durch Poly-DADMAC wird eine bessere Klarphasenreinigung als durch die hochmolekularen FHM erzielt, minimale Trübungen von 0.36 NTU werden bei Konzentrationen von 1000 - 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC ermittelt. Das hochmolekulare PTAC C2 zeigt bei einer Dosierung von 500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ die höchste Reinigungseffektivität (0.76 NTU), während das anionische FHM A3 durchweg höhere Trübungswerte erbringt, die zum Teil eine Dekade über den Werten bei kationischer Flockung liegen.

Die Trübungskurven geben zudem einen Hinweis auf die optimalen Flockungsbereiche, da es bei FHM-Überdosierung zu einer Restabilisierung der Suspensionen kommt, die zu einem Ansteigen der Trübungswerte führt.

Durch Polyanion A3 wird eine maximale Reinigung der Klarphase (9.6 – 9.8 NTU) bei Konzentrationen von 125 - 250 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erzielt. Bei höheren Dosierungen steigen die Trübungswerte auf > 20 NTU an (22.4 NTU 3000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ A3). Das kationische PTAC C2 zeigt eine maximale Trenneffektivität im Konzentrationsbereich von 500 - 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Hier werden Trübungen von 0.76 bis 1.0 NTU gemessen. Bei höherer Konzentration (3000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) steigt die Resttrübung auf 2.7 NTU an. Anhand der Trübungskurven kann für Poly-DADMAC ein optimaler Flockungsbereich bei 1000 - 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ gemessen werden.

6.2.2.3 Filtrationsversuche

Die Hafenschlicksuspensionen wurden wie bei den Sedimentationsversuchen im Druckbehälter der Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA) unter Rühren (1 Minute bei 500 upm) mit Flockungshilfsmittel-Lösung konditioniert. Nach einer einminütigen Ruhezeit wurden die geflockten Suspensionen über einen Büchnertrichter (Hydrostatischer Druck: 6.4 cm) filtriert (*Schwerkraftfiltration*), bzw. unter Drucklufteinwirkung (3 bar) in der Flockungs- und Entwässerungsapparatur entwässert (*Druckfiltration*). Als Parameter für die Entwässerungseffektivität von Flockungshilfsmitteln diente bei der Schwerkraftfiltration die für 50 ml Filtratausbeute erforderliche Filtrationsdauer. Bei der Druckfiltration wird innerhalb eines Zeitraums von 180 s die abgeschiedene Filtratmasse in Abhängigkeit von der Filtrationszeit detektiert und der Entwässerungsindex I_E gemessen, der ein Kenngröße für die Entwässerbarkeit von Suspensionen ist.

Die Ergebnisse der Filtrationsuntersuchungen sind in den Abbildungen 6.2-9, 6.2-10 (Schwerkraftfiltration) und 6.2-11 (Druckfiltration) als Auftragung der Entwässerungsparameter in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration gezeigt.

Unkonditionierte Hafenschlicksuspensionen (TR: 5.0 %) sind schwer filtrierbar, bei Schwerkraftfiltration wird erst nach ca. 34 Minuten (> 2000 s) ein Filtratvolumen von 50 ml erhalten (Abb. 6.2-9). Schon geringe Zusätze an Flockungshilfsmitteln erhöhen die Filtrierbarkeit. Bereits bei FHM-Dosierungen von $125 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ liegen die Filtrationszeiten unter 300 s.

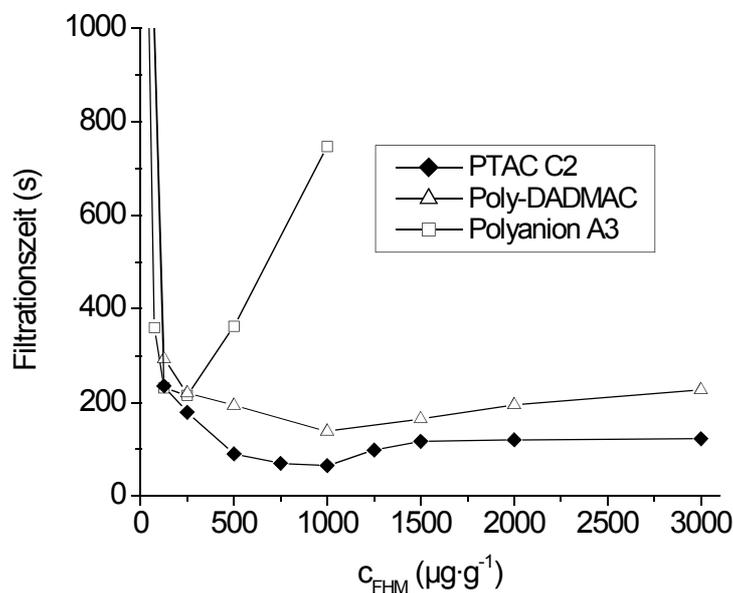


Abbildung 6.2-9: Filtrationszeit für 50 ml Filtratvolumen in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration bei Schwerkraftfiltration von Hafenschlick (TR: 5.0 %).

Die Filtrationszeitkurve des anionischen Polyelektrolyten A3 zeigt einen sehr engen optimalen Konzentrationsbereich. Bei anionischer Flockung wird bei einer Konzentration von $250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ A3 eine maximale Filtrationsgeschwindigkeit (50 ml / 215 s) gemessen; doch schon bei Verdoppelung der A3-Konzentration steigt die für 50 ml Filtratausbeute benötigte Filtrationszeit auf 360 s an. Ein Zusatz von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ A3 setzt die Filtrierbarkeit weiter herab; die Filtrationszeit erhöht sich auf ca. 750 s. Bei anionischer Monoflockung wird bei einer Polyanionkonzentration von $125 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine Filtrattrübung < 2 NTU gemessen (Abb. 6.2-10). Bei optimaler Dosierung bezüglich der Filtrationsgeschwindigkeit ($250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ A3) liegt die Trübung bei ca. 4.5 NTU. Im Bereich höherer A3-Konzentrationen, die eine starke Abnahme der Filtrierbarkeit bewirken, werden jedoch geringere Trübungswerte (< 4 NTU) gemessen.

Diese Beobachtung lässt sich auf die zusätzliche Reinigungswirkung schwerdurchlässiger Filterkuchen zurückführen. Durch hohe Polyanionzusätze steigt die Suspensionsviskosität an; die Polymerknäuel bilden eine Netzwerkstruktur aus und behindern so die Ausbildung eines homogenen, porösen Filterkuchens. Bei geringer Porosität verstopfen Feinstpartikel die feinen Kapillare im Filterkuchen und erhöhen bei gleichzeitig sehr geringer Filtratdurchlässigkeit die Feinststoffabtrennung.

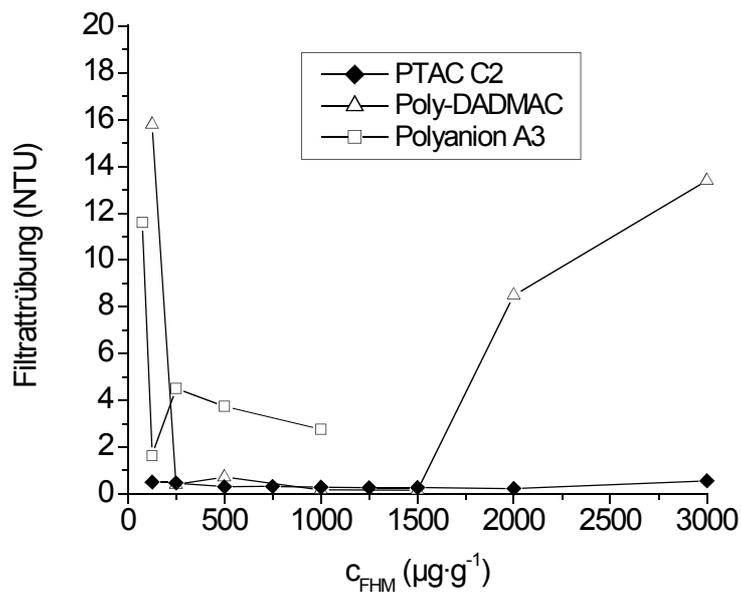


Abbildung 6.2-10: Filtrattrübung (NTU) in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration bei der Schwerkräftfiltration von Hafenschlick (TR: 5.0 %).

Die kationischen Polyelektrolyte bewirken eine bessere Filtrierbarkeit als das Polyanion A3 und bei Überdosierung eine weniger starke Abnahme der Filtrationsgeschwindigkeiten. PTAC C2 erweist sich bei der Schwerkräftfiltration als effektivstes der eingesetzten Flockungshilfsmittel. Bei Konzentrationen im Bereich von 500 - 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ C2 werden Filtrationszeiten unter 100 s gemessen. Auch bei sehr hoher Dosierung (3000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) erfolgt eine rasche Filtratgabe (50 ml / 122 s). Bei der Flockung von Hafenschlick mit PTAC C2 liegen die gemessenen Filtrattrübungen über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich zwischen 0.2 und 0.5 NTU.

Poly-DADMAC erbringt innerhalb eines weiten Konzentrationsbereichs ($250 - 3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) Filtrationszeiten $< 220 \text{ s}$; bei optimaler Dosierung im Bereich von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ wird eine maximale Filtrationsgeschwindigkeit ($50 \text{ ml} / 138 \text{ s}$) gemessen. Bei Konzentrationen von 1000 bis $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ bewirkt Poly-DADMAC eine maximale Filtratreinigung (0.16 NTU). Im Gegensatz zu PTAC C2, das auch bei hoher Dosierung konstant niedrige NTU-Werte erbringt, zeigt Poly-DADMAC bzgl. der Filtratreinigung einen engeren Flockungsbereich. Bei einer Konzentrationen von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC steigt die Filtrattrübung auf 8.5 NTU an.

Im Vergleich zur Schwerkraftfiltration sind bei der Druckfiltration höhere Polykation-Konzentrationen für maximale Filtrationsergebnisse erforderlich. Das hochmolekulare Polykation C2 zeigt auch bei der Druckfiltration eine höhere Entwässerungseffektivität als die übrigen FHM. Bei optimaler Dosierung von $1750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ wird ein I_E -Wert von 80 erzielt. Poly-DADMAC erbringt im Konzentrationsbereich von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ einen geringeren, maximalen I_E von ca. 60 (Abb. 6.2-11). Im Bereich geringer Dosierung ($< 1250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) werden durch Poly-DADMAC jedoch höhere I_E -Werte als durch das hochmolekulare Polykation C2 erhalten. Die Polykationen zeigen im untersuchten Konzentrationsbereich keine Abnahme der I_E -Werte, die auf eine Überdosierung schliessen lassen.

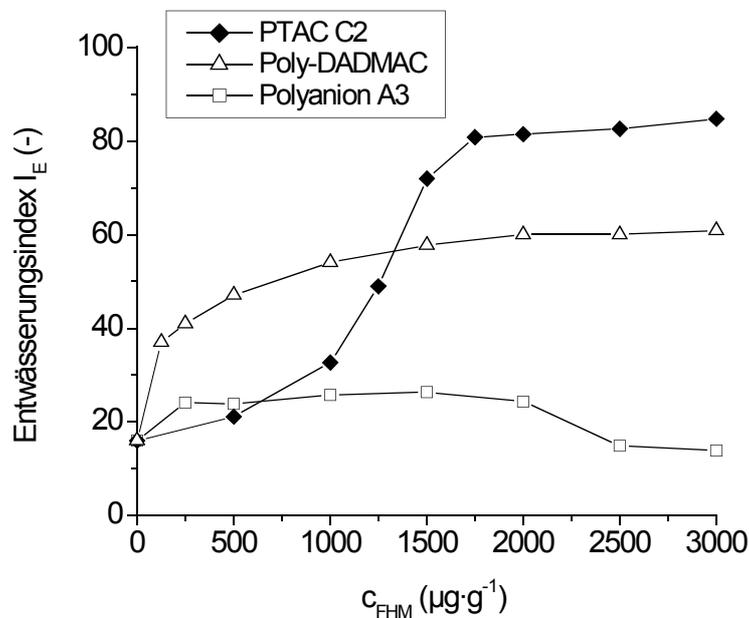


Abbildung 6.2-11: Entwässerungsindex I_E in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration bei der Druckfiltration von Hafenschlick (TR: 5.0 %).

Das Polyanion erweist sich bei der Druckfiltration weniger effektiv als bei der Schwerkraftfiltration. Eine Konditionierung mit Polyanion A3 bewirkt an Hafenschlick nur eine geringe Zunahme der Entwässerbarkeit. Der Entwässerungsindex steigt von $I_E = 16$ auf Werte von 24 bis 26 an ($c_{A3} = 250 - 1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Bei hoher Dosierung ($> 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ A3) geht das Entwässerungsergebnis auf das Niveau ungeflocktem Hafenschlicks zurück.

Die durch Druckfiltrationsuntersuchungen ermittelten optimalen Einsatzkonzentrationen der hochmolekularen Polyelektrolyte ($1750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ C2, $250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ A3) liegen im Bereich der technischen auf der Anlage METHA III angewendeten FHM-Konzentrationen.

Bei der grosstechnischen Entwässerung von Hafenschlick (siehe Kapitel 2.2) wird ein dreistufiges Flockungsverfahren angewendet. Den vereinigten Schlick- ($d_p < 63 \mu\text{m}$) und Feinschlicksuspensionen ($d_p < 20 \mu\text{m}$) wird zunächst Poly-DADMAC in geringer Dosierung (ca. $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) zugesetzt. Dadurch werden auf den Partikeloberflächen kationische Bereiche geschaffen, an die das im nachfolgenden Flockungsschritt zugesetzte hochmolekulare Polyanion anknüpfen kann. Die Polyanionzugaben liegen im Bereich von $350 - 400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ A3 und dienen der Voreindickung der Schlicksuspensionen. Durch die Kombination von kationischer und anionischer Flockung wird in Lamellenabscheidern eine Aufkonzentrierung der Suspensionen von ca. 4 % auf 20 % TR erreicht. Die voreingedickten Suspensionen werden vor der mechanischen Entwässerung einer dritten Flockung mit dem hochmolekularen Polykation C2 unterzogen. Durch Zusatz von $1400 - 1600 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ C2 werden grossvolumige Schlammflocken erzeugt, die eine für die maschinelle Entwässerung ausreichend hohe Flockenstabilität aufweisen.

Die Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA) ging Ende der 80er Jahre aus Untersuchungen über die Eignung unterschiedlicher Flockungshilfsmittel bei der Hafenschlickentwässerung hervor.¹ Sie ermöglicht die Simulation von Pressvorgängen in Siebbandfilterpressen, die auf der Anlage METHA III als maschinelle Entwässerungsaggregate eingesetzt werden, und diente als Labormethode zur Optimierung des Flockungsverfahrens auf der Pilotanlage zur Baggergutaufbereitung (METHA I).² Bei der Ermittlung optimaler FHM-Einsatzkonzentrationen für das mehrstufige Flockungsverfahren auf der Anlage METHA II zeigten Labor- und Betriebsergebnisse eine gute Übereinstimmung.³

1 [Kulicke W M et al. 1989]

2 [Parker S 1993]

3 [Kulicke W M et al. 1993]

Kationische Polyelektrolyte werden in der industriellen Abwasserreinigung in Kombination mit anorganischen Koagulationsmitteln (*Flockungsmittel*) oder, wenn möglich, ohne diese zur Fest/Flüssig-Trennung eingesetzt. Während nicht-ionische und anionische FHM an gemessenen Abwässern eine beschleunigte Sedimentation der Trübstoffe bewirken, gewährleisten oft nur hochmolekulare, kationische FHM eine ausreichende Flockenstabilität, die für mechanische Trennprozesse erforderlich ist. Der Einsatz kationischer Polyelektrolyte erweist sich jedoch aufgrund ihrer Fischtoxizität und schlechten biologischen Abbaubarkeit als problematisch.¹

Im Rahmen eines Forschungsprojektes der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe² wurde die Effektivität von auf Stärke basierenden FHM in der Fest/Flüssig-Trennung am System Hafenschlick untersucht.³ Neben Laboruntersuchungen wurden hierzu auch technische Entwässerungsversuche auf der Anlage METHA III durchgeführt. Als technisches Entwässerungsaggregat wurde eine Membrankammerfilterpresse (KFP) gewählt, weil der grosstechnische Entwässerungsprozess aus ökonomischen Erwägungen von Siebbandfilter- und Hochdruckpressen auf Membrankammerfilterpressen umgestellt wird. An dieser Versuchs-KFP konnte die Übertragbarkeit der Laborversuche auf technische Entwässerungsprozesse überprüft werden. Hierzu wurde die Entwässerungseffektivität einer homologen FHM-Reihe unterschiedlicher Kationizität im Labor und auf der Anlage METHA III untersucht.

Bei der Entwässerung in Kammerfilterpressen (KFP) sind geflockte Suspensionen einer höheren mechanischen Belastung als in Siebbandpressen ausgesetzt. Bei Beschickung der Kammern mit Schlicksuspension steigt der Druck in einer KFP auf 8 – 10 bar an. Im METHA-Prozess sind die geflockten Suspensionen vor Aufgabe auf die Siebbandpressen einer geringen mechanischen Belastung ausgesetzt. Die Entwässerung auf diesen Pressen erfolgt bei einem Pressdruck von 3 bar. Um die auf Siebbandfilterpressen ausgelegten FEA-Versuchsbedingungen an eine KFP anzupassen, wurde zur Simulation der höheren mechanischen Belastung die Rührzeit bei der Schlammkonditionierung variiert. Diese Stabilitätsuntersuchungen wurden, wie die Entwässerungsversuche bei geringer Flockenbeanspruchung (1 Minute Rührzeit), bei einheitlichen Rührgeschwindigkeiten von 500 upm und konstantem Pressdruck von 3 bar durchgeführt.

1 [Schumann H et al. 1997]

2 [Förderkennzeichen 96NR201-F]

3 [Oelmeyer G 2001]

Zunächst wurden unter mittels FEA die Entwässerungskurven (I_E in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration) einer homologen Reihe kationischer Polyelektrolyte bei Monoflockung und geringer mechanischer Beanspruchung an 5.0 %igen Hafenschlicksuspensionen (Abb. 6.2-12) aufgenommen. Als FHM wurden PTCA-Polyelektrolyte mit einheitlichen viskosimetrischen Molmassen von $M_\eta \approx 8.9 \text{ Mio g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und Kationizitäten von $\tau = 7, 29$ und 42% verwendet. PTAC C2, mit einer geringeren Molmasse ($M_\eta = 6 \text{ Mio g}\cdot\text{mol}^{-1}$) aber höheren Kationizität ($\tau = 51 \%$), diente als Referenzpolyelektrolyt, da er auf der Anlage METHA III eingesetzt wird.

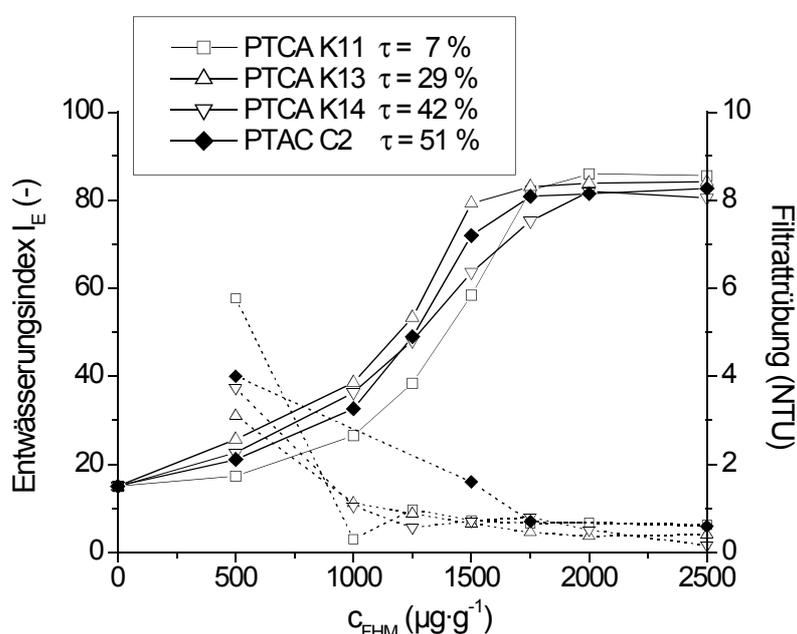


Abbildung 6.2-12: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrattrübung (...) in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration bei der Druckfiltration von Hafenschlick (TR: 5.0 %).

Die unter geringer mechanischer Beanspruchung aufgenommenen Entwässerungskurven der kationischen Polyelektrolyte (Abb. 6.2-12) zeigen nur geringe kationizitätsbedingte Unterschiede. Bei FHM-Konzentrationen $< 1750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ werden durch das schwachkationische PTCA K11 geringere I_E -Werte als durch die höhergeladenen FHM erhalten. Die Entwässerungseffektivität von PTCA K13 ($\tau = 29 \%$) lässt sich mit der von PTAC C2 ($\tau = 51 \%$) vergleichen; die Entwässerungskurven beider FHM nähern sich bei $1750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ein Plateauwert von $I_E \approx 82$. Die I_E -Werte von K14 ($\tau = 41 \%$) liegen zum Teil unter denen von K13 und C2. Bei einer Dosierung von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ wird durch K14 ebenfalls ein maximaler I_E von 82 erzielt.

Auch das schwachkationische K11 erreicht bei dieser Konzentration einen Plateauwert, der mit $I_E = 86$ jedoch über den maximalen Entwässerungsindex der hochkationischen FHM liegt. Die Trübungskurven zeigen keine signifikanten Unterschiede, bei optimalen Dosierungen im Bereich von $1750 - 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ werden Trübungswerte $< 1 \text{ NTU}$ gemessen.

Für die Stabilitätsuntersuchungen wurden eine einheitliche FHM-Konzentration von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ gewählt. Die Belastungskurven (I_E und Filtrattrübung in Abhängigkeit von der Rührdauer) sind in den nachfolgenden Abbildungen gezeigt.

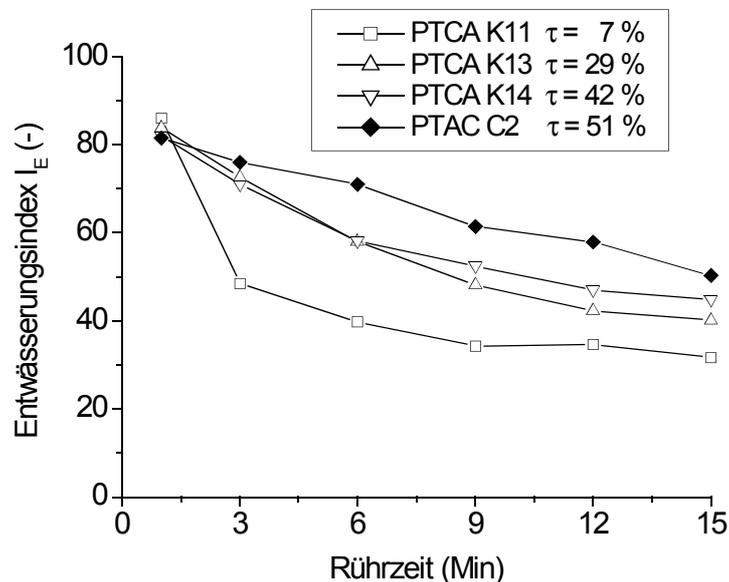


Abbildung 6.2-13: Entwässerungsindex I_E in Abhängigkeit von der Rührzeit bei der Druckfiltration von Hafenschlick ($TR: 5.0\%$). FHM-Konzentrationen: $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Mit zunehmender Rührbeanspruchung wird bei allen geflockten Suspensionen eine Abnahme der I_E -Werte beobachtet (Abb. 6.2-13). Das schwachkationische K11 ($\tau = 7\%$) zeigt schon bei einer kurzen Rührzeit von 3 Minuten eine um fast 50 % reduzierte Entwässerungseffektivität; der I_E fällt von 86 auf 48 ab. Nach 15 Minuten Rührzeit wird an der mit PTCA K11 geflockten Suspension ein Entwässerungsindex von 31 gemessen. Polyelektrolyte mit höheren kationischen Ladungsanteilen zeigen nach dreiminütiger Beanspruchung eine geringere Effektivitätsabnahme als K11; die I_E -Werte liegen zwischen 70 und 80.

Bei längeren Rührzeiten werden kationizitätsabhängige Unterschiede deutlich. PTAC C2 mit den höchsten kationischen Ladungsanteilen ($\tau = 51\%$) erbringt nach 15 Minuten noch einen $I_E = 50$, während an den mit PTCA K14 ($\tau = 42\%$) und K13 ($\tau = 29\%$) geflockten Suspensionen geringere Entwässerungsindices von 45 (K14) und 40 (K13) gemessen werden.

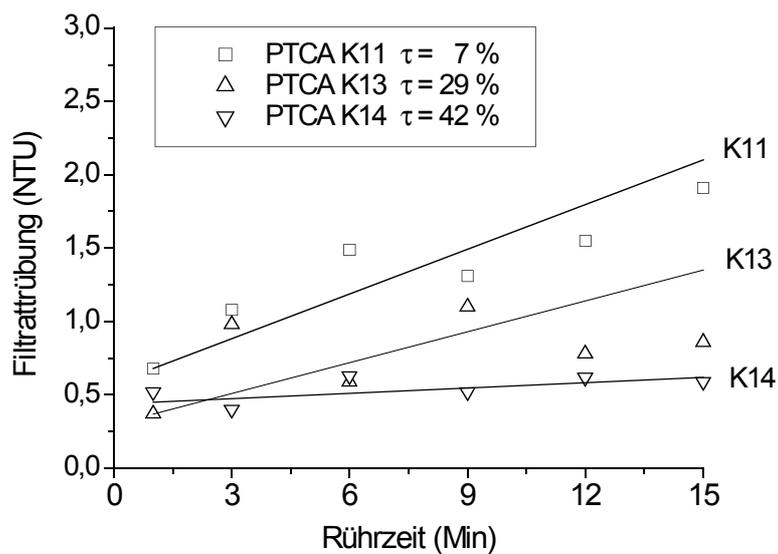


Abbildung 6.2-14: Filtrattrübungen in Abhängigkeit von der Rührzeit bei der Druckfiltration von Hafenschlick (TR: 5.0 %), FHM-Konzentrationen: $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Mit hochkationischen FHM geflockte Suspensionen reagieren bei längeren Rührzeiten weniger empfindlich auf die mechanische Beanspruchung. Dieses zeigen auch die Filtrattrübungen (Abb. 6.2-14). Bei Verwendung eines starkationischen PTCA mit $\tau > 40\%$ wird auch nach 15 minütiger Rührbeanspruchung kein Ansteigen der NTU-Werte beobachtet. Zudem zeigen die Trübungskurven, dass durch eine einminütige FHM-Konditionierung bei einer Rührgeschwindigkeit von 500 upm eine optimale Filtratreinigung erzielt wird.

Für die Versuche auf der Anlage METHA wurde eine Membrankammerfilterpresse der Firma NETZSCH Filtrationstechnik, bestehend aus zwei Membran/Kammerpaketen der Abmessungen 630 x 630 mm, eingesetzt. Die Kammern wiesen jeweils ein Volumen von 9.5 l bei einer Filterfläche von $2 \times 0.29 \text{ m}^2$ auf. Als Suspension wurde voreingedickter Hafenschlick (TR: 21 %) verwendet, der dem METHA-Prozess entnommen wurde.

Die Befüllung der Kammern erfolgte mittels einer Exzenterförderpumpe, an die eine Polymerpumpe angeschlossen war, durch die der Hafenschlick mit 0.2 %iger FHM-Lösung konditioniert wurde. Die Förderleistung beider Pumpen war drehzahlgesteuert. Durch Variation der Pumpendrehzahlen war es möglich, die FHM-Dosierung einzustellen. Die eingesetzten Schlick- und Polymermengen wurden anhand zeitabhängiger Messungen der Füllstände in den Vorlagebehältern gemessen, und das erhaltene Filtrat ausgelitert. Die Versuche wurden bei einem konstanten Drehzahlverhältnis von eins (Schlamm- und Polymerpumpendrehzahl jeweils 52 Hz) durchgeführt, wodurch die eingesetzten Polymerkonzentrationen bei durchschnittlich $1700 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ lagen. Die Kammern wurden 30 Minuten lang mit Schlick beschickt. Anschliessend erfolgte eine Nachpressung über die Membranen bei 15 bar.

Als Parameter für die Entwässerungseffektivität der FHM diente die erhaltene Filtratmenge und der Feststoffgehalt (TR) der Filterkuchen. In Abbildung 6.2-15 sind die Ergebnisse der Entwässerungsversuche gezeigt.

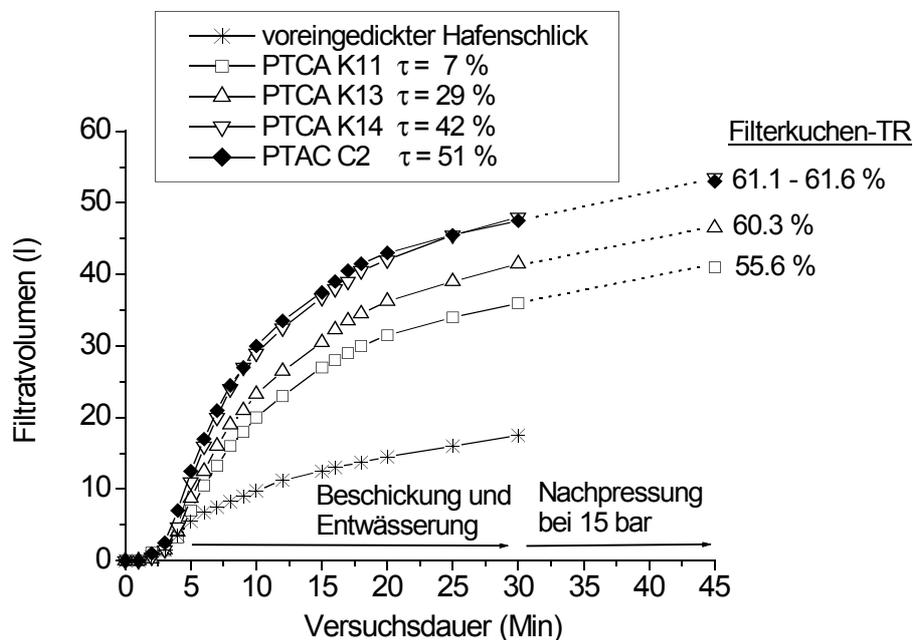


Abbildung 6.2-15: Filtratvolumina in Abhängigkeit von der Versuchsdauer bei der Entwässerung von Hafenschlick (TR: 21 %) mittels einer Membrankammerfilterpresse. Polyacrylamid-Konzentrationen: $\approx 1700 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Voreingedickter Hafenschlick, der bereits einer Flockung mit ca. $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC und $375 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Polyanion A3 unterworfen war, erwies sich auf der KFP als nicht entwässerbar. Nach 30 Minuten Entwässerung wurde ein geringes Filtratvolumen von 17.5 l erhalten. Auf eine Nachpressung dieses Schlick wurde zur Schonung des Membranpakets verzichtet, da sich kein Filterkuchen ausgebildet hatte.

Erst durch Konditionierung des voreingedickten Hafenschlicks mit hochmolekularen Polykationen wird eine mechanische Entwässerung möglich. Die dabei erhaltenen Filtratmengen und die erzielten Entwässerungsgrade (Filterkuchen-TR) nehmen mit ansteigender FHM-Kationizität zu. Hochgeladene FHM, wie K14 und C2, erweisen sich bei der Entwässerung von Hafenschlick als sehr effektiv, da durch sie beste Entwässerungsergebnisse (53 l Gesamtfiltrat, ca. 61 % Filterkuchen-TR) erreicht werden. PTCA K13, das mit $\tau = 29 \%$ ebenfalls eine hohe Kationizität aufweist, erbrachte bei diesen Versuchen eine geringere Filtratmenge, aber einen dem PTCA K14 vergleichbaren Filterkuchen-TR. Das schwachkationische K11 ($\tau = 7 \%$) zeigte bzgl. Filtratabgabe und erzieltm Entwässerungsgrad die geringste Entwässerungseffektivität.

Die Ergebnisse der auf der METHA durchgeführten KFP-Versuche zeigen eine kationizitätsabhängige Abstufung der FHM-Wirksamkeit, wie sie auch bei den Belastungsuntersuchungen im Labor festgestellt wurde. Dennoch ist es nicht möglich anzugeben, inwieweit die Laborsimulation den tatsächlichen Verhältnissen bei der maschinellen Entwässerung entspricht, da bei den Versuchen unterschiedliche Schlicksuspensionen verwendet wurden. Bei den Belastungsuntersuchungen mittels FEA wurde eine kationische Monoflockung an unbehandeltem Hafenschlick durchgeführt. Nach Rührzeiten ≥ 9 Minuten zeigten sich die auch im Grossversuch ermittelten Effektivitätsunterschiede der kationischen FHM. Da es sich jedoch bei dem KFP-Versuchen um voreingedickte Hafenschlicksuspensionen handelte, wurde die Entwässerungseffektivität der kationischen FHM-Komponente bei Dualflockung gemessen.

Die schlechte Entwässerbarkeit voreingedickter Hafenschlicksuspensionen auf der Kammerfilterpresse belegt die Notwendigkeit der Zugabe einer hochmolekularen kationischen Flockungskomponente. Bei Zusatz von ca. $1700 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ des schwachkationischen K11 erhöht sich die nach 30 Minuten erhaltene Filtratmenge von 17.5 l (ohne K11) auf 36 Liter. Wird statt K11 das starkkationische K14 zugesetzt, werden 48 l Filtrat erhalten. Bei den FEA-Untersuchungen wurden nach 15 Minuten Rührzeit Entwässerungsindices von $I_E = 16$ (ohne FHM), 32 ($2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K11) und 45 ($2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K14) gemessen. Bei mechanischer Belastung erweisen sich FHM wie K14 oder C2 als vorteilhaft, da ihre hohen kationischen Ladungsanteile eine Rekombination zerstörter Flocken ermöglichen.

6.2.3 Flockungsuntersuchungen an Kieswaschwässern

In diesem Abschnitt werden zunächst die charakteristischen Trübenparameter und kationische Monoflockungsuntersuchungen mit hochmolekularen Polypolyacrylamiden an Kieswaschwässern mit den Hafenschlickergebnissen verglichen. Anschliessend wird das Flockungsverhalten eines Polykations geringer Molmasse (Poly-DADMAC) und hochmolekularer Polyanionen bei Mono- und Dualflockung an Kieswaschwässern vorgestellt.

6.2.3.1 Kationische Monoflockung mit hochmolekularen PTCA

Die Kieswaschwässer KW1 und KW2 wurden mit den bereits an Hafenschlick eingesetzten PTCA-FHM geflockt, um das Entwässerungsverhalten dieser Polyelektrolyte an den unterschiedlichen Trüben zu vergleichen. Die Entwässerungskurven der FHM K11 – K14 an den Kieswaschwässern sind in den Abbildungen 6.2-16 und 6.2-17 gezeigt.

Starkkationische PTCA-FHM zeigen an den Kieswaschwässern unterschiedliche Entwässerungseffektivitäten. An KW1 wird durch alle FHM, unabhängig von den kationischen Ladungsanteilen, ein vergleichbares Entwässerungsergebnis erzielt (Abb. 6.2-16). Bei Dosierungen von ca. $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erbringen die PTCA-FHM an KW1 Entwässerungsindices von $I_E = 87 - 88$. Die Plateauwerte der Entwässerungskurven werden jedoch erst bei hohen FHM-Konzentrationen im Bereich von $6000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht. Die maximalen I_E -Werte zeigen eine Abhängigkeit von der FHM-Kationizität. Durch K11, mit $\tau = 7 \%$, wird ein $I_{E,\text{max}}$ von 94.5 erhalten; bei höheren kationischen Ladungsanteilen ($\tau = 18, 29$ und 42%) werden geringere maximale Entwässerungsindices ($I_{E,\text{max}} = 93.3, 92$ und 87.8) gemessen.

An Kieswaschwasser KW2 zeigen die FHM der PTCA-Ladungsreihe deutlich stärkere Effektivitätsunterschiede (Abb. 6.2-17). PTCA K11 und K12 mit $\tau < 20 \%$ erbringen bei Konzentrationen von ca. $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ I_E -Werte > 90 . Höhergeladene PTCA erweisen sich an dieser Suspension als weniger effektiv, da für K13 und K14 geringere Plateauwerte von 82 (K13) und 70 (K14) gemessen werden.

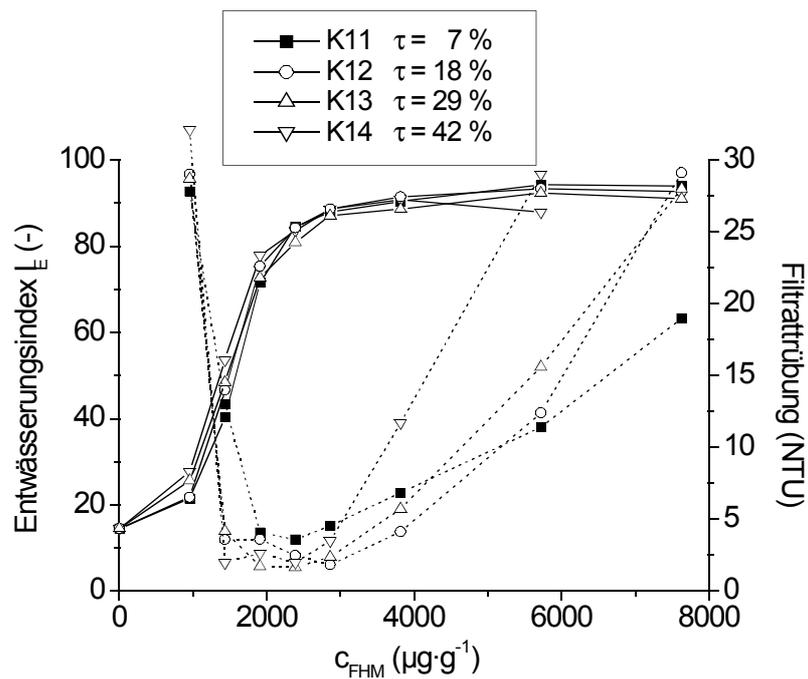


Abbildung 6.2-16: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrattrübung (...) in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration bei kationischer Monoflockung mit hochmolekularen PTCA an Kieswaschwasser KW1 (TR: 3.0 %).

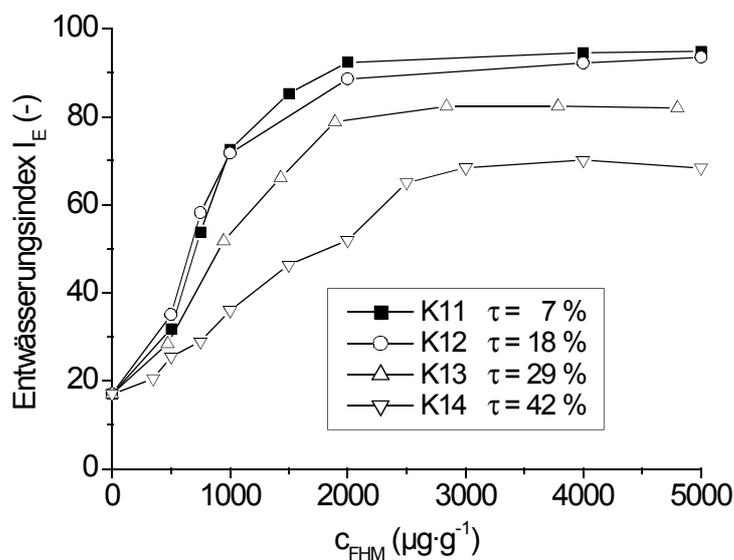


Abbildung 6.2-17: Entwässerungsindex I_E in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration bei kationischer Monoflockung mit hochmolekularen PTCA an Kieswaschwasser KW2 (TR: 3.0 %).

Bei den Druckfiltrationsuntersuchungen an Hafenschlick konnten keine ladungsabhängigen Unterschiede in der Wirksamkeit der PTCA-FHM festgestellt werden (Abb. 6.2-12). Im Konzentrationsbereich von $1750 - 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erreichten alle Entwässerungskurven maximale I_E -Werte. An Kieswaschwasser KW1, dessen Zetapotential dem von Hafenschlick entspricht, werden durch alle PTCA vergleichbare maximale Entwässerungsergebnisse erzielt, wofür allerdings im Vergleich zu HS höhere FHM-Dosierungen ($> 3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) notwendig sind. Kieswaschwasser KW2 zeigt bzgl. des FHM-Bedarfs Ähnlichkeit mit Hafenschlick, da an dieser Trübe wie an HS maximale Entwässerungsindices bei Konzentrationen im Bereich von $1750 - 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erhalten werden, obwohl KW2 ein stärker negatives Zetapotential aufweist.

Eine Gegenüberstellung der Trübeneigenschaften und der PTCA-Entwässerungskurven der hier untersuchten Systeme liefert keinen Hinweis darauf, dass organische Anteile oder Salzgehalte einen Einfluss auf den FHM-Bedarf ausüben. Bei den Trüben mit den höchsten (Hafenschlick) und geringsten (KW2) DOC- und Lf-Werten nähern sich die Entwässerungskurven im gleichen Konzentrationsbereich ihren Plateauwerten. An KW1 aus Hittfeld werden maximale Entwässerungsindices erst bei wesentlich höheren FHM-Konzentrationen erreicht; zudem treten an KW1 im Vergleich zu HS höhere Filtrattrübungen auf.

Eine maximale Filtratreinigung (< 5 NTU) wird an KW1 erst bei PTCA-Zusätzen von ca. $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ beobachtet (Abb. 6.2-16), während PTCA-FHM an HS schon bei Dosierungen von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ geringste NTU-Werte < 1 bewirken. Der an KW1 ermittelte höhere FHM-Bedarf zur Entwässerung und Filtratreinigung könnte auf den höheren Feinststoffanteil ($d_p < 1 \mu\text{m}$) zurückgeführt werden.

Die Trübungskurven zeigen zudem, dass durch hochkationische PTCA an KW1 wie HS eine bessere Filtratreinigung als durch schwachkationische erzielt wird. An Hafenschlick konnte innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs (bis $2500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) kein Ansteigen der Trübungswerte bei höheren FHM-Dosierungen festgestellt werden.

Die Suspension KW1 wurde aufgrund ihres höheren FHM-Bedarfs über einen grösseren Konzentrationsbereich untersucht. Die Trübungskurven von KW1 zeigen einen optimalen Flockungsbereich bei ca. $1500 - 3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PTCA. Bei höheren Konzentrationen steigen die Trübungswerte an. Das starkkationische K14 bewirkt eine stärkere Zunahme als die übrigen FHM.

Bei Dosierungen von $5700 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ wird an der mit K14 geflockten Suspension eine fast doppelt so hohe Trübung als bei Verwendung von K13 gemessen, im Vergleich zu K11 liegen die Trübungswerte sogar um den Faktor drei höher. Auch anhand der Entwässerungsindices lässt sich ein kationizitätsabhängiger Trend feststellen, der auf eine beginnende Restabilisierung bei hohen Dosierungen hindeutet. PTCA K11, K12 und K13 zeigen an KW1 maximale I_E -Werte bei Konzentrationen von $5700 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, durch K14 wird ein maximaler I_E bei $3800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht. Bei Steigerung der PTCA-Dosierung um $1900 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ wird eine leichte Abnahme des I_E beobachtet, die mit zunehmender FHM-Kationizität umso deutlicher hervortritt (K12: $I_{E,\text{max}} -0.7$, K13: $I_{E,\text{max}} -1.4$, K14: $I_{E,\text{max}} -3.2$).

6.2.3.2 Flockung mit Poly-DADMAC und Polyanionen

An Kieswaschwasser KW2 wurden Dualflockungsuntersuchungen mit einem Zweikomponentensystem (Dualsystem), bestehend aus einem kurzkettigen, hochgeladenen Polykation (Poly-DADMAC) und hochmolekularen anionischen Polyacrylamid-co-acrylaten (PAAM/AA) mit geringen bis mittleren Ladungsanteilen, durchgeführt. Ein solches Dualsystem wird beispielsweise in der Papierindustrie sehr effektiv bei der Entwässerung von Papierstoffsuspensionen und zur Retention der Füllstoffe eingesetzt.¹ Auch bei der Flockung von Kieswaschwässern und Kaolinsuspensionen wurden durch Einsatz dieses FHM-Systems eine gute Klärwirkung erzielt.² Bei diesen Sedimentationsuntersuchungen bewirkte nur die kationisch-anionische Reihenfolge in der FHM-Zugabe eine minimale Resttrübung der Klarphase (ca. 1 % der Ausgangstrübung nach 20 Minuten Sedimentation) und eine im Vergleich zur anionischen Monoflockung wesentlich höhere Sedimentationsgeschwindigkeit. Diese Zugabenreihenfolge entspricht dem auf der Anlage METHA angewendeten Konditionierungsverfahren zur Voreindickung von Hafenschlick, bei dem durch Poly-DADMAC kationische Anhaftungsstellen für das hochmolekulare Polyanion geschaffen werden. Bei Umkehrung der Zugabereihenfolge (Polyanion, gefolgt von Poly-DADMAC) wurde eine Verlangsamung des Sedimentationsprozesses beobachtet, der von den Autoren auf die Bildung eines Polyelektrolytkomplexes (Symplex) zurückgeführt und als Konditionierungsvariante für Sedimentationsprozesse nicht empfohlen wird.²

Vor Durchführung der Dualflockungsuntersuchungen wurde das Entwässerungsverhalten der Dualflockungskomponenten bei der Monoflockung an Kieswaschwasser KW2 untersucht.

In Abbildung 6.2-18 ist die Entwässerungskurve zusammen mit der Zetapotentialkurve von Poly-DADMAC an KW2 gezeigt. Bei Monoflockung des Kieswaschwassers aus Ottendorf mit Poly-DADMAC wird im Vergleich zu hochmolekularen Polyacrylamiden ein geringerer maximaler I_E -Wert ($I_{E,max} \approx 50$) bei höherer FHM-Dosierung ($5000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) gemessen. Die Zetapotentialkurve nähert sich bei dieser Poly-DADMAC-Konzentration dem isoelektrischen Punkt ($\zeta = 0 \text{ mV}$).

1 [Petzold G et al. 1995] [Petzold et al. 1996]

2 [Petzold G et al. 2001]

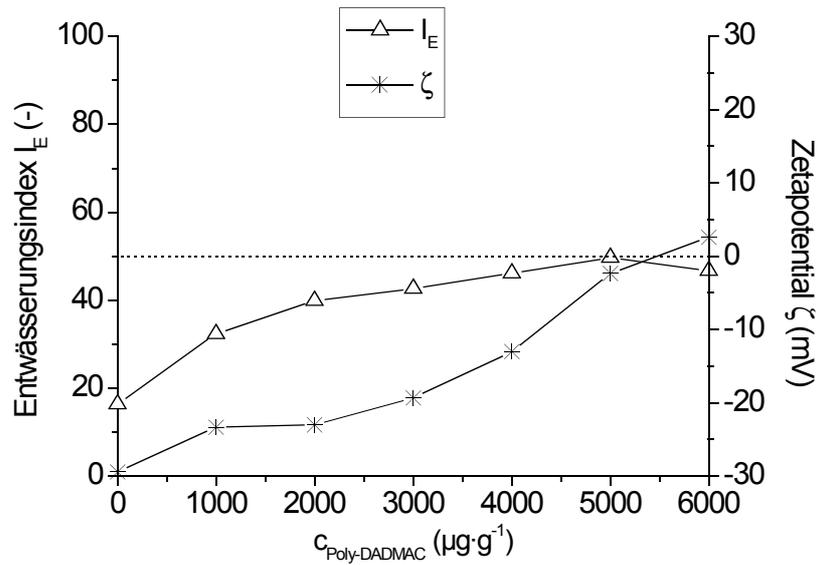


Abbildung 6.2-18: Entwässerungsindex I_E (Δ) und Zeta-potential ζ ($*$) in Abhängigkeit von der Poly-DADMAC-Konzentration bei kationischer Monoflockung an Kieswaschwasser KW2 (TR: 3.0 %).

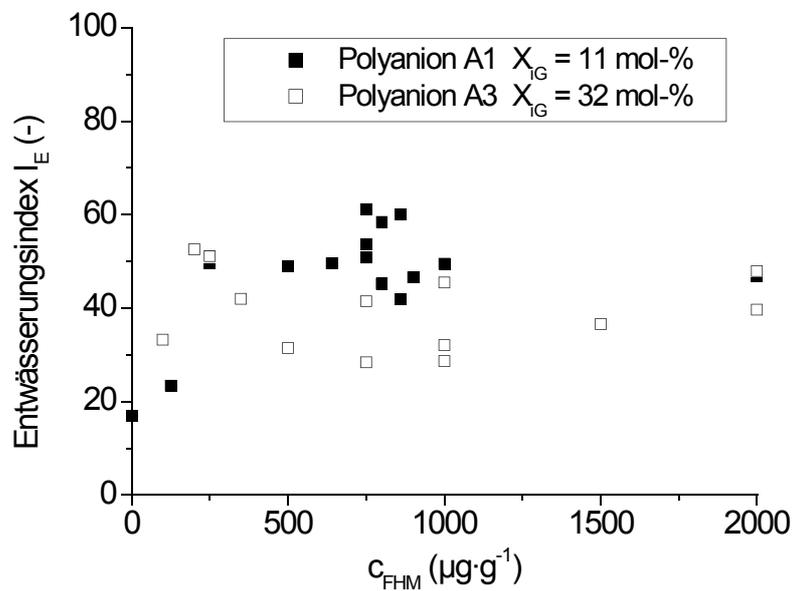


Abbildung 6.2-19: Entwässerungsindex I_E in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration bei anionischer Monoflockung an Kieswaschwasser KW2 (TR: 3.0 %).

Für anionische Monoflockungsuntersuchungen an KW2 wurden zwei hochmolekulare Polyacrylamid-co-acrylate mit unterschiedlichen anionischen Ladungsgehalten (X_{iG}) ausgewählt. Polyanion A1 ist mit $X_{iG} = 11$ mol-% schwachanionisch, FHM A3 mit $X_{iG} = 32$ mol-% ein mittel- bis starkationischer Polyelektrolyt. Laut Hersteller¹ sind besonders schwachanionische Polyelektrolyte zur Klärung anorganischer Trüben mit pH-Werten < 6 geeignet. Die Entwässerungskurven der Polyanionen A1 und A3 zeigt Abbildung 6.2-19.

Die unkonditionierte Kiestrübe zeigt bei der Druckfiltration eine Entwässerbarkeit wie ungeflockter Hafenschlick ($I_E \approx 16 - 18$). Im Vergleich zu diesem, bei dem sich die Filtrierbarkeit durch eine anionische Monoflockung mit A3 nur geringfügig erhöht ($I_E \approx 25$), nimmt die Entwässerbarkeit von Kieswaschwasser KW2 bei Zusatz anionischer Polyelektrolyte wesentlich stärker zu. Beide Polyacrylamid-co-acrylate (A1 und A3) erbringen bei Dosierungen von $250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Entwässerungsindices von $I_E \approx 50$, wofür bei kationischer Flockung mit Poly-DADMAC Konzentrationen $> 4500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ notwendig sind.

Die Druckfiltrationsergebnisse zeigen jedoch eine geringe Reproduzierbarkeit (Abb. 6.2-19). Bei Polyanionkonzentrationen von beispielsweise $750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ werden Entwässerungsindices zwischen 50 und 61 (A1) bzw. 28 und 42 (A3) ermittelt. Verantwortlich für die hohe Streuung der I_E -Werte, die bei kationischer Flockung nicht auftritt, ist der bei anionischer Flockung erhaltene Filterkuchen. Er weist eine ungleichmässige Struktur und gelartige Konsistenz auf. Da sich bei anionischer Flockung an KW2 kein gleichmässiger Filterkuchen ausbildet, und zudem Bereiche des Filters unbedeckt bleiben, d.h. auf denen sich kein Feststoff abgeschieden hat, werden je nach Filterbedeckung unterschiedliche Gesamtiltratmengen und Filtrationsgeschwindigkeiten gemessen.

Bei anionischer Flockung werden durch Verwendung des schwachgeladenen Polyanions A1 höhere I_E -Werte als durch A3 erzielt. Für Dualflockungsuntersuchungen wurde daher Polyanion A1 in Kombination mit Poly-DADMAC eingesetzt.

In Abbildung 6.2-20 sind die Ergebnisse von anionisch-kationischen Dualflockungsuntersuchungen als dreidimensionale Auftragung der Entwässerungsindices in Abhängigkeit von den FHM-Konzentrationen dargestellt.

1 [Firmenschrift Stockhausen GmbH & Co KG, Krefeld]

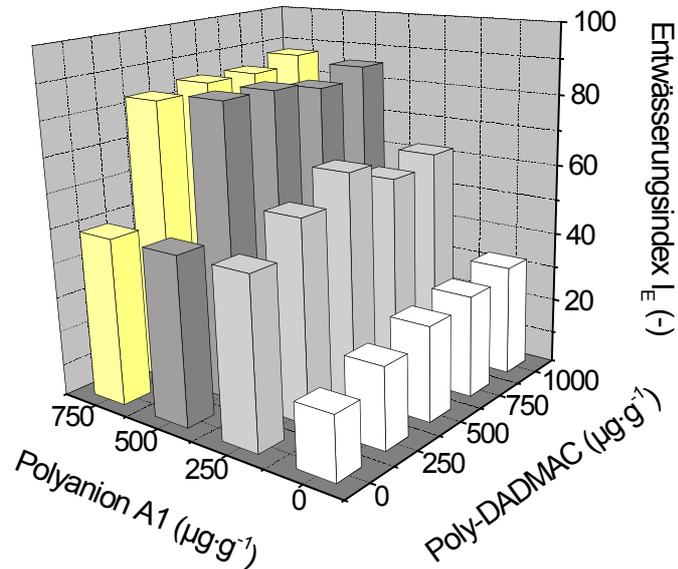


Abbildung 6.2-20: Entwässerungsindex I_E als Funktion der FHM-Konzentration bei anionisch-kationischer Dualflockung mit Poly-DADMAC und Poly(acrylamid-co-Na-acrylat) A1 an Kieswaschwasser KW2 ($TR = 3.0 \%$).

Bei anionisch-kationischer Dualflockung an KW2 werden Entwässerungsindices > 80 erhalten, wenn die Konzentrationen der eingesetzten Flockungskomponenten oberhalb gemessener Mindestkonzentrationen liegen. Eine optimale Konditionierung mit $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Polyanion A1 und $250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC erbringt einen $I_E = 85$. Durch höhere Polyanion- oder Polykationzusätze wird keine weitere Steigerung der Entwässerungsergebnisse erreicht. Im Vergleich zur kationischen Monoflockung mit K11, das sich an KW2 als sehr effektiv erwies, aber an diesem erst bei einer Dosierung von $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ einen I_E von 85 erbringt, kann der FHM-Verbrauch durch ein duales Flockungsregime mit Polyanion A1 und Poly-DADMAC um 50 % reduziert werden.

Der Polymerverbrauch liesse sich durch Verwendung eines höhergeladenen Polyanions als A1 weiter reduzieren. Druckfiltrationsuntersuchungen bei konstanter Dosierung der Flockungskomponenten (jeweils $250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Polyanion und Poly-DADMAC) ergaben, dass der Entwässerungsindex von 58 auf 75 ansteigt, wenn statt A1 das stärker anionische A3 eingesetzt wird. Bei höherer Polyanionkonzentration ($500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) werden unabhängig von den anionischen Ladungsanteilen der eingesetzten Polyelektrolyte vergleichbare I_E -Werte von 85 (A1) und 87 (A3) erhalten.

Eine anionisch-kationische Dualflockung an Kieswaschwasser KW1 erfordert höhere FHM-Konzentrationen als an KW2. An der Trübe KW1 wurde ein maximaler I_E von 92 bei Dosierungen von jeweils $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Polyanion und Poly-DADMAC erhalten. Auch an diesem Kieswaschwasser könnten durch ein optimiertes Dualverfahren die Polymerkosten gesenkt werden, da hochmolekulare PTCA erst bei Konzentrationen im Bereich von $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ einen $I_E \approx 90$ erbringen.

Im Gegensatz zu Sedimentationsuntersuchungen, bei denen sich die kationisch-anionische Flockungsvariante an Kiestrüben als überaus vorteilhaft erwiesen hat¹, werden bei der Druckfiltration unabhängig von der Zugabenreihenfolge bei optimaler Dosierung ähnliche Entwässerungsindices erzielt, wobei die I_E -Werte bei anionisch-kationischer Flockung etwas höher liegen. Bei einem Polyanion-Polykation-Verhältnis von 1:1 und einer FHM-Gesamtkonzentration von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ werden an KW2 je nach Variante Entwässerungsindices von $I_E = 85$ (anionisch-kationisch) und $I_E = 77$ (kationisch-anionisch) gemessen. Die Gesamtiltratmengen und Filtrationsgeschwindigkeiten, die beide im Entwässerungsindex berücksichtigt sind, zeigen keine starke Abhängigkeit von der Konditionierungsabfolge.

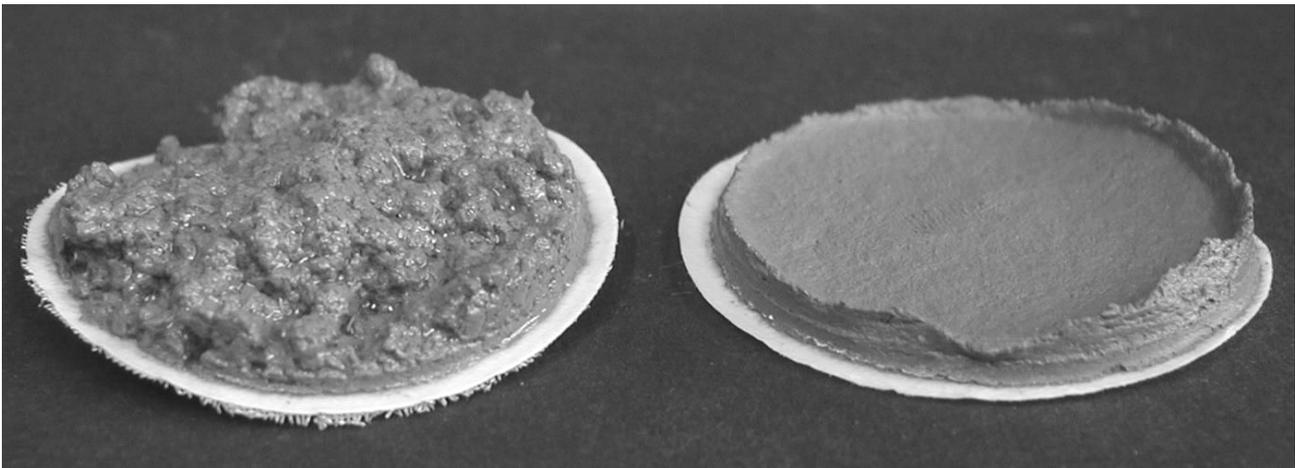


Abbildung 6.2-21: Filterkuchen aus kationisch-anionischer (links) und anionisch-kationischer (rechts) Dualflockung mit $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC und $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Polyanion A3 an Kieswaschwasser KW1 ($TR = 3.0 \%$).

Demgegenüber zeigen die Filterkuchen der Flockungsvarianten deutliche Unterschiede in ihrer Struktur und Restfeuchte. In Abbildung 6.2-21 sind Filterkuchen gezeigt, die bei Dualflockung an KW1 mit jeweils $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Polyanion A3 und Poly-DADMAC erhalten wurden. Bei kationisch-anionischer Dualflockung wird, wie bei anionischer Monoflockung, ein ungleichmässiger, gelartiger Filterkuchen erhalten (Abb. 6.2-21, links), der wenig für eine Entwässerung auf Filterpressen geeignet ist.

1 [Petzold G et al. 2001]

6.2.3.3 Flockung mit ultraschallabgebauten Polyelektrolyten

Durch Ultraschalldegradation wurden homologe Molmassenreihen von PTCA-FHM unterschiedlicher Kationizität erstellt. Diese Abbaumethode ermöglicht eine Reduzierung der Molmasse von Makromolekülen ohne dass Seitengruppen abgespalten werden. Die Degradation erfolgt dabei nicht statistisch, sondern durch Kettenbrüche nahe der Mitte der Makromoleküle.¹

An Kieswaschwasser KW2 wurde das Entwässerungsverhalten abgebauter PTCA-Proben der FHM K1 und K4 bei der Druckfiltration untersucht (Abb. 6.2-22 und 6.2-23). Eine reduzierte Molmasse erweist sich bei der Flockung von Kieswaschwasser KW2 als nicht vorteilhaft. Die ultraschallabgebauten Proben des hochkationischen PTCA K4 (Abb. 6.2-22) mit viskosimetrischen Molmassen M_η von $0.8 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $1.3 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ erbringen erst bei Dosierungen von ca. $8000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ I_E -Werte im Bereich von 70, während bei Verwendung des nichtabgebauten FHMs ($M_\eta = 5.5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ein $I_E = 71$ bei einer Konzentration von $1400 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ erhalten wird. Die Trübungskurven zeigen, dass bei höheren Molmassen eine bessere Filtratreinigung bei geringerer Dosierungen erzielt wird. Der optimale Flockungsbereich nichtabgebauten PTCA K4 liegt bezüglich Entwässerung und Filtratreinigung bei Konzentrationen von $1800 - 2000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, da bei höherer Dosierung die Filtrattrübung wieder ansteigt. Die abgebauten Proben zeigen innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs kein Flockungsoptimum. Bei Dosierungen von ca. $4000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ werden bereits minimale Trübungswerte erhalten, die geringen Entwässerungsindices von $I_E < 60$ zeigen jedoch, dass bei diesen FHM-Konzentrationen noch keine ausreichende Entwässerung erreicht wird.

1 [Kulicke W M, Otto M, Baar A 1993]

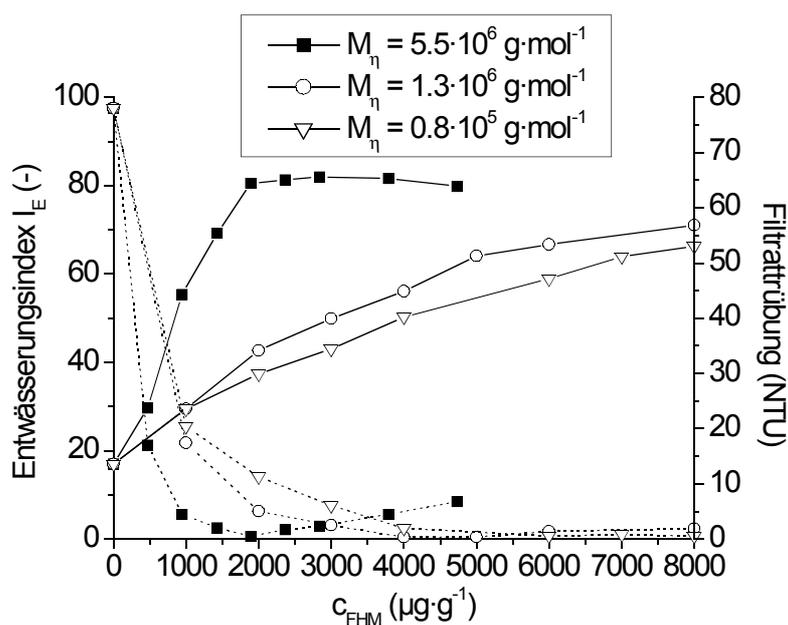


Abbildung 6.2-22: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrattrübung (...) in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration bei kationischer Monoflockung an Kieswaschwasser KW2 (TR: 3.0 %) mit PTAC K4-Proben ($\tau = 41$ %) unterschiedlicher Molmasse.

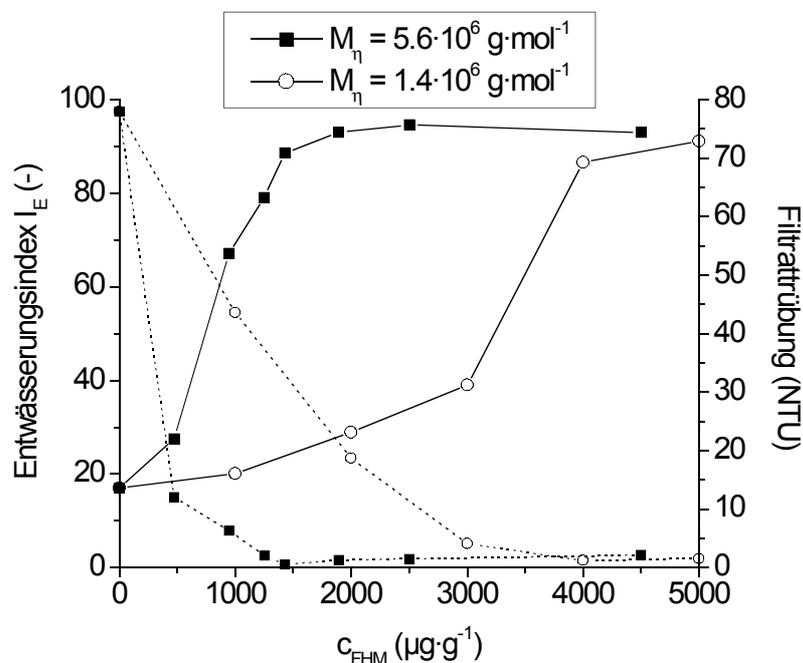


Abbildung 6.2-23: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrattrübung (...) in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration bei kationischer Monoflockung an Kieswaschwasser KW2 (TR: 3.0 %) mit PTAC K1-Proben ($\tau = 3$ %) unterschiedlicher Molmassen.

Ein höherer FHM-Bedarf bei einer Flockung mit Polyelektrolyten geringerer Molmasse wird auch im Falle des schwachkationischen PTCA K1 beobachtet (Abb. 6.2-23).

Der hochmolekulare Polyelektrolyt K1 mit $M_{\eta} = 5.6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ zeigt bereits bei einer Konzentration von $1400 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ eine hohe Entwässerungs- und Filtratreinigungswirkung ($I_E = 89$, $\text{NTU} = 0.5$). Bei reduzierter Molmasse ($M_{\eta} = 1.4 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) sind für vergleichbare Ergebnisse höhere K1-Konzentrationen notwendig; erst bei einer Dosierung von $4000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ wird ein I_E von 86 und eine Filtrattrübung von 1.2 NTU gemessen.

Bei Verwendung abgebauter PTCA-Proben mit viskosimetrischen Molmassen von ca. 1 Mio $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ kann durch höhere Dosierung die Flockungseffektivität höhermolekularer PTCAs ($M_{\eta} \approx 5.5 \text{ Mio g} \cdot \text{mol}^{-1}$) erreicht werden. Die ultraschallabgebauten Polyelektrolyte zeigen bei Konzentrationen $> 4000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ eine höhere Entwässerungseffektivität als Poly-DADMAC, das an KW2 einen maximalen Entwässerungsindex von 50 bei Konzentrationen im Bereich des isoelektrischen Punkts ($C_{\text{Poly-DADMAC}} \approx 5000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) erbringt (Abb. 6.2-18). Da die Entwässerungseffektivität der abgebauten Proben eine Konzentrationsabhängigkeit zeigt und höhere I_E -Werte als bei einer Mosaikhaftungsflockung erzielt werden, sollte auch die Flockungswirkung der starkkationischen K4-Polyelektrolyte zu einem Grossteil auf einer Partikelverbrückung durch nicht adsorbierte Polymersegmente (loops, tails) beruhen.

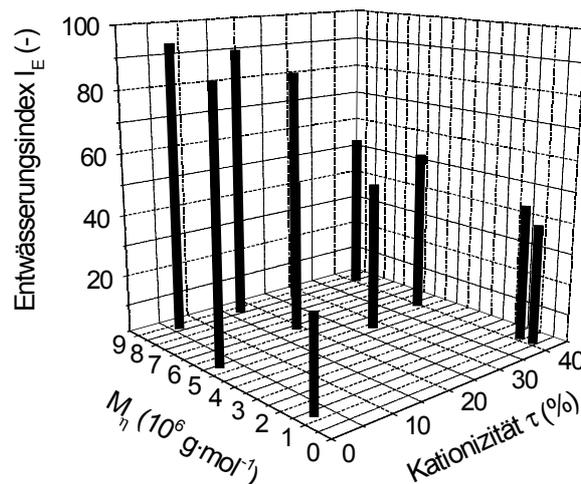


Abbildung 6.2-24: Entwässerungsindices in Abhängigkeit von der viskosimetrischen Molmasse und der Kationizität von PTCA-Polyelektrolyten bei der Flockung von KW2 (TR: 3.0 %) mit $2000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ PTCA.

Der Einfluss der Molmasse und der Kationizität von PTCA-Polyelektrolyten auf die Entwässerung von Kieswaschwasser KW2 aus Ottendorf ist in Abbildung 6.2-25 zusammenfassend dargestellt. Bei kationischer Monoflockung mit $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ PTCA an KW2 werden höchste Entwässerungsindices bei hohen Molmassen und einer geringen Kationizität erzielt.

6.2.4 Vergleichende Untersuchungen

Für die Flockungsuntersuchungen an Kieswaschwässern standen zwei technische Suspensionen zur Verfügung. Das erste Kieswaschwasser, KW1, entstammt einem Kieswerk in Hittfeld bei Hamburg, die zweite Kiestrübe, KW2, einer Kiesgrube in Ottendorf, Sachsen. Die beiden Kieswaschwässer unterschieden sich in verschiedenen Parametern, wie organischer Kohlenstoffgehalt, elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, mittlerer Partikeldurchmesser d_{50} und Zetapotential (Tab. 6.2-1). Am Kieswaschwasser aus Hittfeld (KW1) wurde ein höherer gelöster, organischer Kohlenstoffanteil (DOC) und eine höhere elektrische Leitfähigkeit (Lf), die als Parameter für den Elektrolytgehalt dient, als am Kieswaschwasser KW2 aus Ottendorf gemessen. Bei einem Vergleich der Kieswaschwässer mit Hafenschlick (HS) liegen die DOC- und Lf-Werte von KW1 zwischen HS und KW2, das den geringsten organischen Anteil und Elektrolytgehalt der technischen Suspensionen aufweist. Im Gegensatz zu HS, der überwiegend aus Partikeln im Grössenbereich von 4 – 400 μm ($d_{50} = 19.3 \mu\text{m}$) besteht, enthalten die Kieswaschwässer mehrere Partikelgrössenfraktionen. An KW1 wurde eine bimodale Partikelgrössenverteilung gemessen. Die Verteilungskurve (Abb. 6.2-1) zeigt Maxima bei $d_p = 0.4$ und $7.7 \mu\text{m}$, der mittlere Teilchendurchmesser beträgt $d_{50} = 0.7 \mu\text{m}$. Suspension KW2 weist einen grösseren Anteil von Partikeln $> 1 \mu\text{m}$ als KW1 auf; die Verteilungskurve zeigt zwei Maxima bei Partikeldurchmessern wie KW1 und zudem ein weiteres Maximum bei $30 \mu\text{m}$. Die Partikelgrössenverteilung der Trübe KW2 aus Ottendorf ist daher eher trimodal; der mittlere Teilchendurchmesser ist mit $d_{50} = 5.6 \mu\text{m}$ grösser als bei KW1 aus Hittfeld. An KW1 und HS wurden pH-Werte im Bereich von $\text{pH} = 7 - 8$ und Zetapotentiale von $\zeta \approx -18 \text{ mV}$ gemessen. KW2 dagegen zeigt einen saureren pH von 5 und ein negativeres Zetapotential von ca. -29 mV .

PTCA-Polyelektrolyte zeigten an den technischen Trüben je nach ihren kationischen Ladungsanteilen unterschiedliche Entwässerungseffektivitäten. An Hafenschlicksuspensionen (TR: 5.0 %) erwiesen sich hochkationische FHM bei geringer als auch hoher mechanischer Belastung als überaus effektiv. An Kieswaschwasser KW2 (TR: 3.0 %) wurde bei Druckfiltrationsuntersuchungen an geflockten Suspensionen, die einer geringen mechanischen Beanspruchung unterworfen waren, eine höhere Entwässerungseffektivität schwachkationischer PTCA festgestellt.

Um die Ergebnisse der an Hafenschlick durchgeführten Untersuchungen mit den an Kieswaschwässern vergleichen zu können, wurden Stabilitätsuntersuchungen bei einheitlichen Feststoffgehalten (TR: 3.0 %) durchgeführt. Für die Untersuchungen über den Einfluss der FHM-Kationizität τ auf das Flockungs- und Entwässerungsverhalten bei mechanischer Beanspruchung wurden Polyelektrolyte mit viskosimetrischen Molmassen im Bereich von 5.5 bis $6.5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und unterschiedlichen kationischen Ladungsanteilen eingesetzt: PTCA K1 ($M_\eta = 5.5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\tau = 3 \%$), PTCA K2 ($M_\eta = 6.5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\tau = 20 \%$) und PTCA K4 ($M_\eta = 5.6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\tau = 40 \%$).

Zunächst wurde die Entwässerungseffektivität bei geringer mechanischer Beanspruchung (einminütige Rührzeit bei 500 upm) gemessen, und anschliessend der Einfluss mechanischer Beanspruchung auf die geflockten Suspensionen durch Verlängerung der Rührzeiten bei konstanter Rührgeschwindigkeit von 500 upm simuliert.

6.2.4.1 Entwässerungsuntersuchungen an technischen Trüben

Entwässerungseffektivität bei geringer Rührbeanspruchung

Die Entwässerungskurven der PTCA-FHM (I_E -Werte in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration bei einminütiger Rührzeit) an Hafenschlick und den Kieswaschwässern bei einheitlichen Suspensionsfeststoffgehalten (TR = 3.0 %) sind in den nachfolgenden Abbildungen 6.2-26 bis 6.2-28 gezeigt.

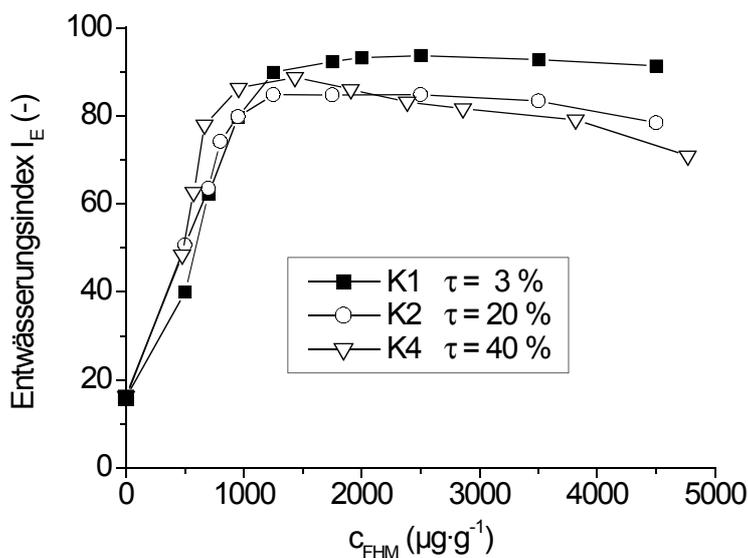


Abbildung 6.2-26: Entwässerungsindex I_E als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von Hafenschlick ($TR = 3.0\%$).

An Hafenschlick werden höchste maximale Entwässerungsergebnisse ($I_{E,\text{max}} = 94$) durch Einsatz des schwachgeladenen FHM K1 ($\tau = 3\%$) erzielt, wofür jedoch FHM-Konzentrationen $\geq 1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ notwendig sind. Während PTCA K1 auch im Bereich hoher Konzentrationen ($4500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) gleichbleibende I_E -Werte zeigt, nimmt die Entwässerbarkeit der mit den höher kationischen PTCA K2 und K4 geflochtenen Hafenschlicksuspensionen bei hohen Dosierungen ab. Für das hochgeladene K4 ($\tau = 40\%$) wird bei $1400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ein maximaler I_E von 89 gemessen. Mit ansteigender K4-Konzentration nimmt die Entwässerbarkeit ab. Bei einer Dosierung von $4800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ wird ein I_E von 71 erhalten. PTCA K2 zeigt an Hafenschlick ebenfalls eine geringere Effektivität als K1 ($I_{E,\text{max}} = 85$ bei 1250 bis $2500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) und eine Überdosierung bei $4800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($I_E = 78$).

Im Bereich geringer Konzentrationen ($< 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) zeigt K4 an Hafenschlick eine etwas höhere Wirksamkeit als K1. Im Vergleich zu den Untersuchungen mit den höhermolekularen PTCA K11 bis K14 an Hafenschlicksuspensionen ist der FHM-Bedarf zur Entwässerung bei Verwendung von PTCA K1 bis K4 geringer. Dieses kann auf die unterschiedlichen Feststoffgehalte der verwendeten Suspensionen zurückgeführt werden. Zudem ergaben vergleichende Untersuchungen mit PTCA-FHM unterschiedlicher Molmassen an Hafenschlick, dass zu hohe Molmassen keinen positiven Einfluss auf die Entwässerungseffektivität ausüben.¹

¹ [Oelmeyer G 2001]

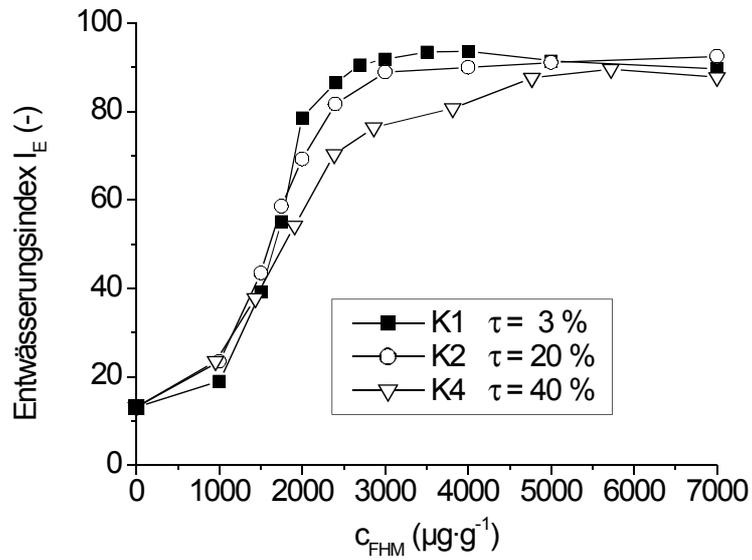


Abbildung 6.2-27: Entwässerungsindex I_E als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von Kieswaschwasser KW1 ($TR = 3.0\%$).

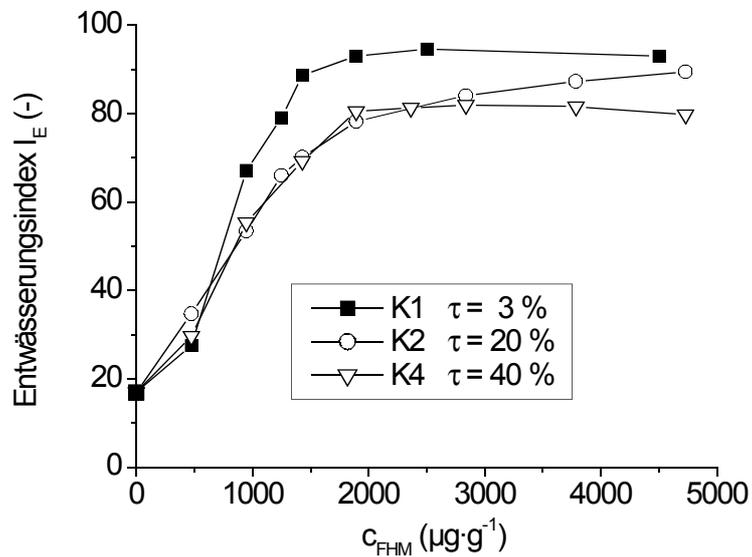


Abbildung 6.2-28: Entwässerungsindex I_E als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von Kieswaschwasser KW2 ($TR = 3.0\%$).

An den Kieswaschwässern werden durch das schwachkationische K1 maximale I_E -Werte von 95 bei Dosierungen von $3500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (KW1, Abb. 6.2-27) bzw. $2500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (KW2, Abb. 6.2-28) erzielt. Auch im Bereich geringer Konzentrationen erweist sich K1 effektiver als die höhergeladenen FHM. PTCA K2 zeigt an KW1 eine Entwässerungseffektivität wie K1, durch K4 wird erst bei sehr hoher Dosierung (ca. $5000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ein I_E von ca. 90 erreicht. An KW2 hingegen lässt sich die Wirksamkeit von K4 nicht durch höhere Zugaben steigern. Ein maximaler I_E von 82 wird bei Dosierungen von $2000 - 4800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erhalten. PTCA K2 zeigt im Konzentrationsbereich $< 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine Effektivität wie K4, erreicht jedoch bei höherer Dosierung ($4800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) einen I_E -Wert von 90. An den Kiestrüben wird innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs keine durch Überdosierung hervorgerufene Abnahme der I_E -Werte beobachtet

Entwässerungseffektivität bei zunehmender Rührbeanspruchung

Die nachfolgend gezeigten Belastungsuntersuchungen wurden bei geringeren als zur Erzielung maximaler Entwässerungsindices nötigen FHM-Konzentrationen durchgeführt, um deutliche Unterschiede in der Stabilität geflockter Suspensionen zu bestimmen.

Druckfiltrationsuntersuchungen unter Variation der Rührzeit ergaben, dass sich bei zu hoher FHM-Konzentration keine rührzeitabhängigen Unterschiede im Entwässerungsverhalten geflockter Trüben beobachten lassen. In Abbildung 6.2-29 ist dieses exemplarisch anhand ausgewählter Konzentrationen des starkkationischen PTCA K4 an Kieswaschwasser KW1 dargestellt.

An Kieswaschwasser KW1 wird bei einminütiger Rührzeit ein maximaler Entwässerungsindex von ca. 90 bei einer K4-Konzentration von $5700 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erzielt (Abb. 6.2-27); eine Dosierung von $3800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K4 erbringt an KW1 gleichfalls einen hohen $I_E > 80$. Werden nun die mit diesen Dosierungen geflockten KW1-Suspensionen einer Rührzeit von 30 Minuten ausgesetzt und anschliessend druckfiltriert, so liegen die erhaltenen Entwässerungsindices nur wenig unterhalb der bei geringer mechanischer Rührbeanspruchung ermittelten I_E -Werte. Erst bei geringerer Dosierung, wie z.B. $2400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K4, wird eine durch hohe mechanische Belastung hervorgerufene Flockenzerstörung und damit einhergehende Abnahme der Entwässerbarkeit deutlich.

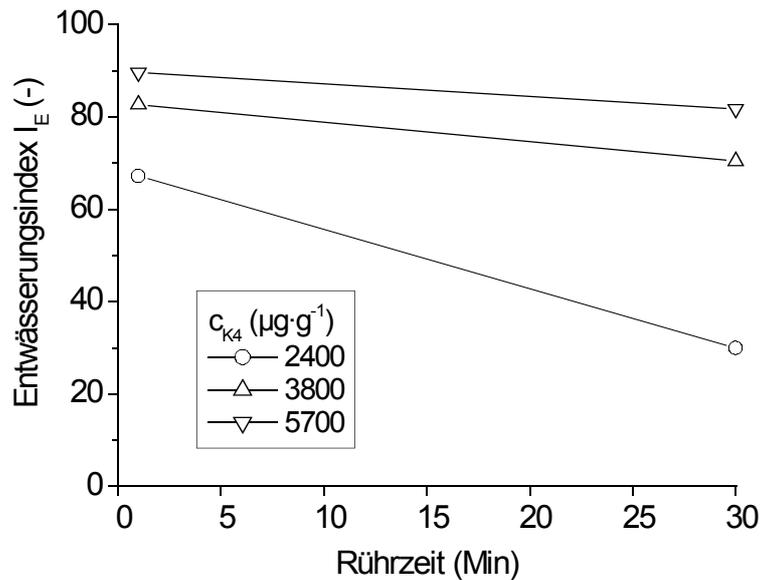


Abbildung 6.2-29: Entwässerungsindex I_E in Abhängigkeit von der Rührzeit bei verschiedenen K4-Konzentrationen an Kieswaschwasser KW1 (TR: 3.0 %).

An Kieswaschwasser KW2 zeigte sich, dass bei PTCA-Konzentrationen von $2500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ auch nach 30 minütiger Rührbeanspruchung Entwässerungsindices, wie an unbelasteten Suspensionen gemessen werden.

Für die Belastungsuntersuchungen an den technischen Trüben wurden daher PTCA-Konzentrationen gewählt, die unterhalb der Flockungsoptima der Entwässerungskurven liegen. Während die Stabilitätsuntersuchungen an Kieswaschwässern bei einheitlichen FHM-Dosierungen von $2400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (KW1) und $1250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (KW2) erfolgten, wurden an Hafenschlick die schwach- bis mittelkationischen PTCA K1 und K2 in etwas höherer Konzentration (950 bzw. $800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) als das starkkationische K4 ($700 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) eingesetzt. Die Belastungskurven (Entwässerungsindex I_E in Abhängigkeit von der Rührzeit) sind in den nachfolgenden Abbildungen gezeigt.

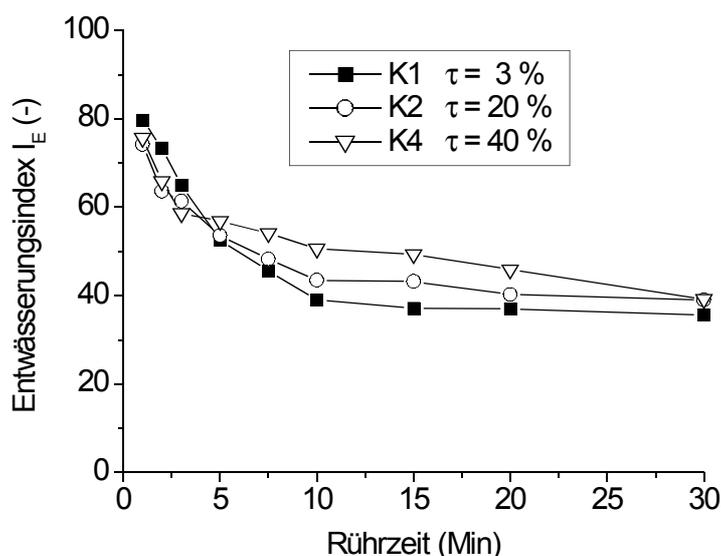


Abbildung 6.2-30: Entwässerungsindex I_E als Funktion der Rührzeit bei der Entwässerung von Hafenschlick ($TR = 3.0\%$). PTCA-Konzentrationen: $c_{K1} = 950 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $c_{K2} = 800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $c_{K4} = 700 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Bei zunehmender Rührbeanspruchung wird an allen PTCA-konditionierten Hafenschlicksuspensionen eine Abnahme der I_E -Werte beobachtet. Die mit K1 gefloccelte Suspension zeigt bei Verlängerung der Rührzeit von einer auf zehn Minuten eine Abnahme des I_E von 79 auf 39. PTCAs mit höheren kationischen Ladungsanteilen bewirken im Vergleich zum höherdosierten K1 eine etwas höhere Floccenstabilität. Nach 10 Minuten sind die I_E -Werte von ca. 75 auf 43 (K2) bzw. 50 (K4) abfallen und bleiben bis 15 Minuten Rührbeanspruchung auf einem konstanten Niveau. Nach 30 minütiger Rührdauer werden an den mit K2 und K4 konditionierten Suspensionen mit $I_E = 39$ etwas höhere I_E -Werte als an der mit K1 gefloccelten Suspension ($I_E = 35$) gemessen.

Die Belastungskurven zeigen, dass bei geringerer FHM-Kationizität der Plateauendwert des I_E nach kürzeren Rührzeiten erreicht wird: K1 ($\tau = 3\%$) nach 15 Minuten, K2 ($\tau = 20\%$) nach 20 Minuten und K4 ($\tau = 40\%$) nach ca. 30 Minuten. Deutliche kationizitätsabhängige Unterschiede in der Entwässerbarkeit der gefloccelten Hafenschlicksuspensionen werden bei Rührzeiten im Bereich von 10 bis 15 Minuten beobachtet. Die höhermolekularen PTCAs K11-14 erbrachten bei diesen Rührzeiten an Hafenschlicksuspensionen mit höheren Feststoffgehalten (5.0 statt 3.0 % TR) gleiche Entwässerungsindices (siehe Abb. 6.2-13).

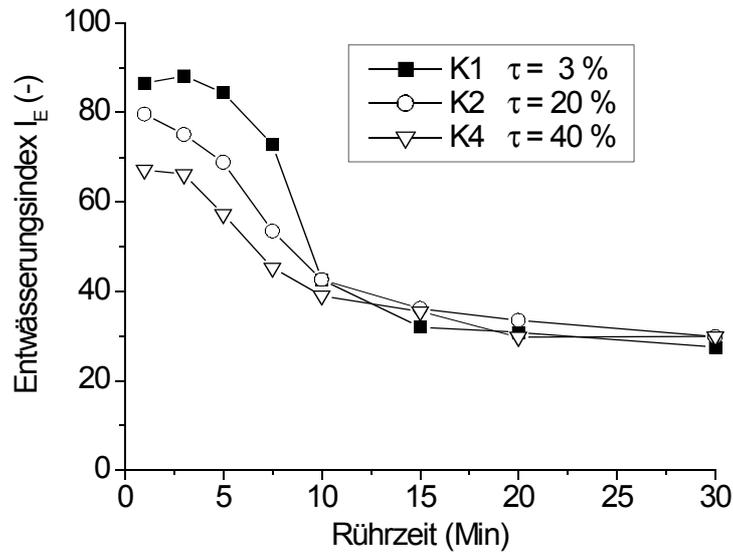


Abbildung 6.2-31: Entwässerungsindex I_E als Funktion der Rührzeit bei der Entwässerung von Kieswaschwasser KW1 (TR: 3.0 %).

PTCA-Konzentrationen = $2400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

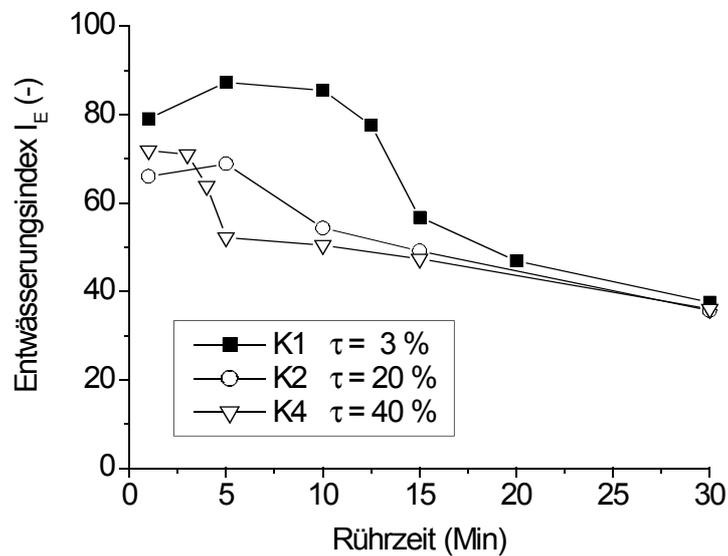


Abbildung 6.2-32: Entwässerungsindex I_E als Funktion der Rührzeit bei der Entwässerung von Kieswaschwasser KW2 (TR = 3.0 %).

PTCA-Konzentrationen = $1250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

An Kieswaschwasser KW1 aus Hittfeld (Abb. 6.2-31) zeigen alle PTCA im Rührzeitbereich bis 10 Minuten eine starke Abnahme der Entwässerungseffektivität. Bei Rührzeiten von ca. 15 Minuten liegen die I_E -Werte aller Suspensionen zwischen 32 und 36. Nach 30 Minuten Scherbeanspruchung werden Werte von ca. $I_E = 30$ (K2, K4) und $I_E = 27.5$ (K1) gemessen. Unterschiede in den Entwässerungseffektivitäten der PTCA lassen sich nur bei geringer Rührbeanspruchung feststellen. Bei Rührzeiten bis 5 Minuten bewirkt das schwachkationische K1 eine konstant hohe Entwässerbarkeit des Kieswaschwassers. Auch bei einer Rührzeit von 7.5 Minuten zeigt die mit K1 geflockte Suspension die geringste prozentuale Abnahme der I_E -Werte.

Noch deutlichere Unterschiede in der Entwässerungseffektivität bei Scherbeanspruchung zeigen sich am Kieswaschwasser KW2 aus Ottendorf (Abb. 6.2-32). An dieser Suspension erweist sich K1 als überaus effektiv. Bei Rührzeiten bis 12.5 Minuten werden durch das schwachkationische PTCA hohe Entwässerungsindices im Bereich von $I_E = 77 - 87$ erzielt. Bei Rührzeiten von 5 Minuten zeigen die schwach- bis mittelkationischen FHM K1 und K2 ihre höchste Wirksamkeit (maximale I_E -Werte). Das hochgeladene K4 erbringt bei Rührzeiten von 1 und 3 Minuten fast konstante I_E -Werte. Im Bereich von 4 bis 5 Minuten nimmt die Entwässerbarkeit des mit K4 geflockten Kieswaschwassers stark ab. Nach 30 minütiger Rührbeanspruchung werden durch alle PTCA an KW2 Entwässerungsindices von $I_E = 36 - 38$ erhalten.

An KW2 zeigen die verwendeten PTCA-FHM bei zunehmender Rührbeanspruchung eine im Vergleich zu Hafenschlick umgekehrte Effektivitätsreihenfolge. Während die Entwässerbarkeit geflockter Hafenschlicksuspensionen bei abnehmender FHM-Kationizität nach kürzeren Rührzeiten auf ein Minimum abgesunken ist, erweist sich an den Kieswaschwässern eine geringe Kationizität als vorteilhaft. Besonders an KW2 zeigt das schwachkationische PTCA K1 unter geringer Rührbeanspruchung (Entwässerungskurven, Abb. 6.2-28) eine sehr hohe Entwässerungseffektivität und bei zunehmender Rührbeanspruchung konstant hohe I_E -Werte bei Rührzeiten bis 12.5 Minuten.

Bei den Belastungsuntersuchungen an Hafenschlick wurde K1 ($950 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in höherer Dosierung als K4 ($700 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) eingesetzt. Die Entwässerbarkeit der mit diesen PTCA geflockten Suspensionen nahm bei Verlängerung der Rührdauer bereits innerhalb der ersten Minuten ab. Bei Rührzeiten zwischen 7.5 und 20 Minuten lagen die I_E -Werte des starkkationischen K4 über den Werten von K1, die sich bereits nach 10 Minuten Rühren dem minimalen Endwert näherten.

Flockungsprozesse, die durch FHM sehr geringer oder hoher Kationizität hervorgerufen werden, verlaufen entweder überwiegend nach einem Verbrückungsmechanismus (geringe τ) oder einer durch Ladungsneutralisation (hohe τ) begünstigten Partikelagglomeration. Die Entwässerungsuntersuchungen zeigen, dass bei einer hohen FHM-Kationizität geringere maximale Entwässerungsindices als bei geringer FHM-Kationizität gemessen werden. Andererseits ermöglicht eine hohe Kationizität eine bessere Flockenrückbildung nach mechanischer Beanspruchung, wie es an Hafenschlick beobachtet wird. Ein hoher maximaler Entwässerungsindex wird durch grossvolumige und gleichzeitig mechanisch stabile Flocken erzielt, wie sie bei einer Partikelverbrückung durch nicht adsorbierte Polymersegmente (loops, tails) hochmolekularer FHM entstehen. Hierzu sind Polyelektrolyte mit geringer Ladungsdichte besonders geeignet. Bei höheren Ladungsanteilen adsorbieren Polyelektrolyte auf den entgegengesetzt geladenen Partikeloberflächen in zunehmender flacher Konformation (trains). Die hierbei entstehenden Flocken sind kleiner und scherempfindlicher als bei der Verbrückungsflockung, können sich aber nach hoher mechanischer Beanspruchung (Flockenzerstörung) zurückbilden.¹

In den im folgenden gezeigten Untersuchungen wird der Frage nachgegangen, welche Trübenparameter dafür verantwortlich sind, dass das schwachkationische PTCA K1 bei Belastungsuntersuchungen an Kieswaschwässern eine höhere Entwässerungseffektivität als beispielsweise an Hafenschlick zeigt. Die Untersuchungen wurden im wesentlichen auf das schwachkationische K1 beschränkt, da die Flockung durch K1 und K4 von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst wird und sich die Ergebnisse der Rührzeituntersuchungen nicht ohne weiteres auf einen anderen Flockungsmechanismus übertragen oder verallgemeinern lassen.

PTCA K1 zeigte an Kieswaschwasser KW2 bei einer Dosierung von $1250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ auch nach 12.5 minütiger Rührbeanspruchung einen hohen Entwässerungsindex, wie er bei einer geringen Rührzeit von 1 Minute gemessen wurde. Die bei geringer mechanischer Beanspruchung (1 Minute Rührzeit) aufgenommene Entwässerungskurve von PTCA K1 an KW2 (Abb. 6.2-28) zeigt einen maximalen Entwässerungsindex bei einer Konzentration von $2500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Somit wird an dieser Kiestrübe durch K1 bei 50 % geringerer als zur Erzielung eines maximalen I_E -Wertes erforderlichen Dosierung eine hohe, über 11.5 Minuten konstante Entwässerbarkeit bewirkt.

1 [Eriksson L, Alm B 1992] [Bratby J 1980] [Gregory J 1987]

Konstant hohe I_E -Werte nach definierter mechanischer Belastung werden an geflockten Suspensionen bei hohen FHM-Dosierungen gemessen (Abb. 6.2-29). Die jeweilige hierfür erforderliche FHM-Mindestkonzentration ist jedoch für jedes Polyelektrolyt-Trüben-System charakteristisch. Am Beispiel von PTCA K4 und Hafenschlick soll das weitere Vorgehen und das den Untersuchungen zugrundeliegende Prinzip beschrieben werden. In Abbildung 6.2-33 sind Entwässerungskurven des hochkationischen PTCA K4 an Hafenschlick gezeigt, die nach Rührzeiten von 1 Minute und 30 Minuten aufgenommen wurden.

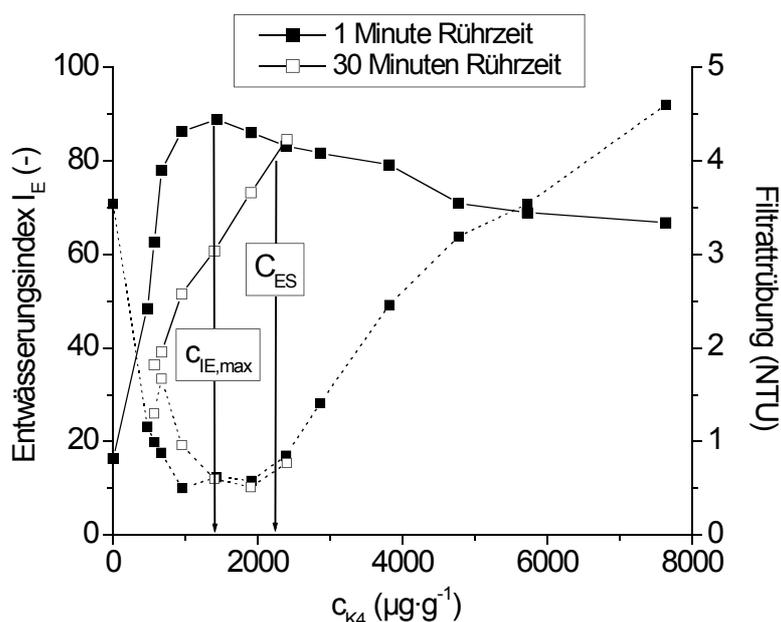


Abbildung 6.2-33: Entwässerungsindizes I_E (—) und Filtrattrübungen (...) bei der Druckfiltration von Hafenschlick (TR: 3.0 %) nach einminütigem Rühren und nach 30 Minuten Rührbeanspruchung. FHM: PTCA K4.

Die bei einminütiger Rührzeit aufgenommene Entwässerungskurve zeigt einen maximalen Entwässerungsindex $I_{E,max} = 89$ bei einer K4-Konzentration von $C_{I_E,max} = 1400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Geflockte Hafenschlicksuspensionen, die einer Rührzeit von 30 Minuten ausgesetzt waren, erbringen im unteren Konzentrationsbereich bei gleicher FHM-Dosierung geringere Entwässerungsindizes als Suspensionen, die nur einer geringen mechanischen Belastung unterworfen waren. Bei einer gemessenen Konzentration, im Falle von K4 an Hafenschlick im Bereich von $2400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, wird nach 30 minütiger Rührzeit ein I_E -Wert wie nach einer einminütigen erhalten. Diese FHM-Konzentration, bei der sich beide Kurven schneiden, wird als C_{ES} (C_{ES} = Konzentration für erhöhte Stabilität) bezeichnet.

Der Quotient (R) aus C_{ES} und $C_{IE,max}$ gibt an, in welchem Bereich der Entwässerungskurve eine erhöhte Scherstabilität auftritt. Im gezeigten Beispiel (K4/Hafenschlick) wäre das Verhältnis $R = 1.7$ bezogen auf eine 30 minütige Scherzeit.

Die konstant hohen I_E -Werte, die Rührzeiten < 30 Minuten erhalten werden, sind nicht auf eine FHM-Überdosierung zurückzuführen. Die Trübungskurven in Abbildung 6.2-33 zeigen, dass im Konzentrationsbereich der für K4 an Hafenschlick gemessenen C_{ES} erst eine etwas höhere Filtrattrübung auftritt, die auf eine beginnende Restabilisierung der Suspension und leichte Überdosierung schließen lässt. Eine deutliche Überdosierung zeigt sich bei höheren K4-Konzentrationen; hier wird eine starke Zunahme der Trübungswerte und gleichzeitig eine Abnahme der I_E -Werte beobachtet.

Bei geringeren Rührzeiten, von beispielsweise 15 Minuten, liegt die C_{ES} bei einer geringeren Konzentration als im gezeigten Beispiel, also innerhalb des optimalen Flockungsbereichs.

Da für die weiteren Untersuchungen kein Kieswaschwasser aus Ottendorf mehr zur Verfügung stand, wurde das an KW2 beobachtete Flockungsverhalten als Parameter für die vergleichenden Untersuchungen an den anderen Trüben verwendet. An diesen Suspensionen wurden die Konzentrationen des schwachkationischen PTCA K1 ermittelt, die erforderlich sind, um nach 12.5 minütiger Rührzeit einen Entwässerungsindex wie nach einminütigem Rühren zu erhalten (maximale Abweichung: $I_E \pm 2$), aber bei 15 minütiger Rührdauer eine geringere Entwässerbarkeit der Suspension ($I_E 15 \text{ Min} \leq I_E 12.5 \text{ Min} - 6$) zeigen. Die so gemessenen C_{ES} geben daher nur einen Konzentrationsbereich an, in dem diese erhöhte Scherstabilität auftritt, und lassen, wie die Konzentrationen $C_{IE,max}$ für maximale Entwässerungsergebnisse, nur qualitative Aussagen zu.

An KW1 wurde durch Scherexperimente für PTCA K1 eine C_{ES} von $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ gemessen, die unterhalb des Maximums der Entwässerungskurve ($C_{IE,max} \approx 3500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $R = 0.9$) liegt. An Hafenschlick zeigte sich diese Stabilität bei einer Dosierung von $2250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K1 oberhalb des Maximums ($C_{IE,max} \approx 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $R = 1.1$).

An diesen beiden Trüben wurden auch für das hochgeladene PTCA K4 die C_{ES} -Konzentrationen ermittelt. An Kieswaschwasser KW1 wird durch $3800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K4 eine Scherstabilität wie durch $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K1 erreicht, wobei mit $I_E = 81$ ein geringerer Entwässerungsindex als durch K1 ($I_E = 94$) erhalten wird. An Hafenschlick zeigt das hochgeladene K4 eine höhere Effektivität als K1, die für K4 gemessene C_{ES} liegt mit $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ bei wesentlich geringerer Konzentration (K1: $C_{ES} = 2250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

6.2.4.2 Entwässerungsuntersuchungen an Modellsuspensionen

Kaolin (Fa. Merck) wurde als Modellsubstrat für Hafenschlick und die gröbere Fraktion in Kieswaschwässern gewählt. Zur Simulation der Feinstfraktion in Kiestrüben diente Titan-dioxid (Fa. Merck). Die Substrate wurden in deionisiertem Wasser und in Leitungswasser dispergiert, wodurch sich die Modellsuspensionen im Elektrolytgehalt bzw. in ihren elektrischen Leitfähigkeiten unterschieden.

An den technischen Suspensionen, Hafenschlick und Kiestrüben, zeigten die PTCA-FHM kationizitätsabhängige Unterschiede in ihrer Wirksamkeit. Das schwachkationische FHM K1 erwies sich besonders am Kieswaschwasser KW2 als äusserst effektiv, da es auch unter Scherbeanspruchung höhere Entwässerungsergebnisse als höherkationische PTCA erbringt ($R = 0.5$). Starkkationische FHM, wie K4, werden dagegen bei der technischen Entwässerung von Hafenschlick eingesetzt und zeigen auch im Labor bei Belastungsuntersuchungen eine höhere Trenneffektivität als K1. An Hafenschlick beträgt das Verhältnis R für K4 ca. 0.6, für K1 wurde $R = 1.1$ ermittelt.

An KW2 wurde eine geringe elektrische Leitfähigkeit von $105 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ gemessen, die auf einen geringeren Elektrolytgehalt als bei Hafenschlick ($L_f = 1570 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) hindeutet. Um den Einfluss des Elektrolytgehalts auf die Entwässerungseffektivität der PTCA-FHM K1 und K4 zu untersuchen, wurden diese Polyelektrolyte zur Flockung von Kaolinsuspensionen mit elektrischen Leitfähigkeiten von 53 bzw. $383 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ eingesetzt. Die Entwässerungskurven zeigt Abbildung 6.2-34.

Die Entwässerungskurven des starkkationischen PTCA K4 zeigen an Kaolinsuspensionen unabhängig vom Elektrolytgehalt Maxima bei Dosierungen von ca. $750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Im Vergleich zur Kaolinsuspension in deionisiertem Wasser ($L_f = 53 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $I_{E,\text{max}} = 60$) werden durch K4 in Leitungswasser ($L_f = 383 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $I_{E,\text{max}} = 70$) höhere I_E -Werte erzielt. Bei höheren K4-Konzentrationen nehmen die Entwässerungsindices ab; in deionisiertem Wasser fällt bei $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K4 die Entwässerbarkeit auf das Niveau der unkonditionierten Suspension ($I_E \sim 40$) ab. Auch das schwachkationische K1 bewirkt bei Konzentrationen oberhalb seiner optimalen Dosierung eine verringerte Entwässerbarkeit der Kaolinsuspensionen. Die maximalen I_E -Werte von K1 ($I_{E,\text{max}} \approx 75$) sind höher als die durch K4 erzielten, werden aber erst bei höheren Konzentrationen ($1100 - 1250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) erreicht. Der Elektrolytgehalt zeigt keinen Einfluss auf das maximale Entwässerungsergebnis von K1. Im unteren Konzentrationsbereich ($< 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) werden in Leitungswasser etwas höhere I_E -Werte als in deionisiertem Wasser erhalten.

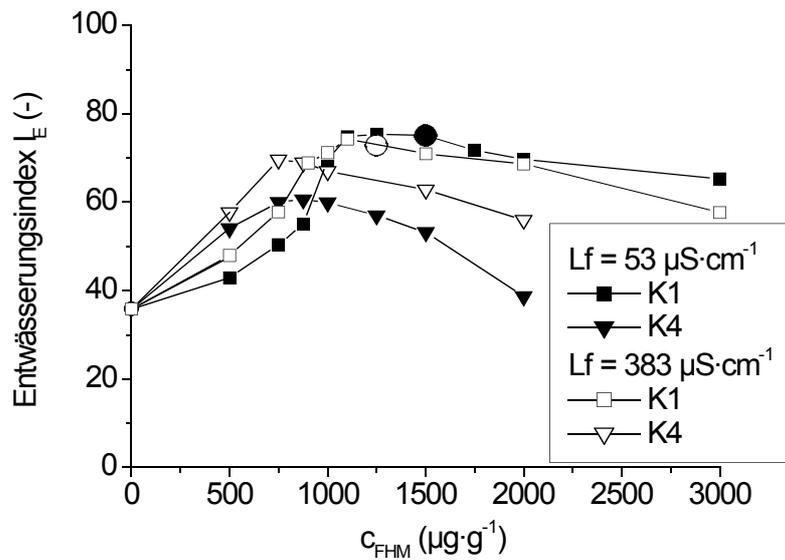


Abbildung 6.2-34: Entwässerungsindex I_E als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von Kaolinsuspensionen (TR: 9.8 %) mit unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeiten (L_f), C_{ES} : Kreise.

An Kaolinsuspensionen erzielt PTCA K1 bei der Druckfiltration eine höhere Entwässerung als PTCA K4. In einer publizierten Untersuchung über den Einfluss von PTCA-FHM auf das Sedimentationsverhalten 3 %-iger Kaolinsuspensionen wurde festgestellt, dass K1 und K2 ebenfalls eine um den Faktor 2 höhere Absetzgeschwindigkeit als K4 bewirken.¹ Dieser Befund wurde von den Autoren auf die höhere Verbrückungseffektivität schwachgeladener PTCA zurückgeführt. Im Falle des starkkationischen PTCA K4 wurden für das Flockungsgeschehen hohe Anteile von Ladungsneutralisation angenommen, die zu geringeren Sedimentationsgeschwindigkeiten führen.

Hohe maximale Entwässerungsindices bzw. hohe Sedimentationsgeschwindigkeiten sagen jedoch nichts über die Stabilität geflockter Suspensionen aus. An den Kaolinsuspensionen wurden für K1 C_{ES} ermittelt, die 150 – 250 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ über den $C_{IE,max}$ liegen. Das Verhältnis der Konzentrationen C_{ES} zu $C_{IE,max}$ entspricht mit $R = 1.1 - 1.2$ dem an Hafenschlick gemessenen ($R = 1.1$). Eine hohe Effektivität wie an KW2 ($R = 0.5$) zeigt PTCA K1 an Kaolinsuspensionen auch bei geringem Elektrolytgehalt nicht.

1 [Smith-Palmer T et al. 1994]

Zur Simulation von Kieswaschwässern, die im Gegensatz zu Hafenschlick neben einer Grobfraction ($d_p > 1 \mu\text{m}$) auch einen hohen kolloidalen Anteil ($d_p < 1 \mu\text{m}$) aufweisen (bi- oder multimodale Partikelgrößenverteilungen), wurden 1:1 Mischungen von Kaolin und Titandioxid bei unterschiedlichen Elektrolytgehalten verwendet. Beide Substrate unterscheiden sich in ihren durchschnittlichen Teilchengrößen und Partikelgeometrien; ihre Partikelgrößenverteilungen sind jeweils monomodal. Titandioxid mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von $d_{50} = 0.5 \mu\text{m}$ entspricht der kolloidalen Feinstfraction, Kaolin mit $d_{50} = 5.7 \mu\text{m}$ der größeren Fraction in Kiestrüben.

In Abbildung 6.2-35 sind die Entwässerungskurven von PTCA K1 an Suspensionen der Substrate Titandioxid und Kaolin sowie der 1:1-Mischung in deionisiertem Wasser gezeigt. Die C_{ES} von K1 sind in den Entwässerungskurven als ausgefüllte Symbole hervorgehoben.

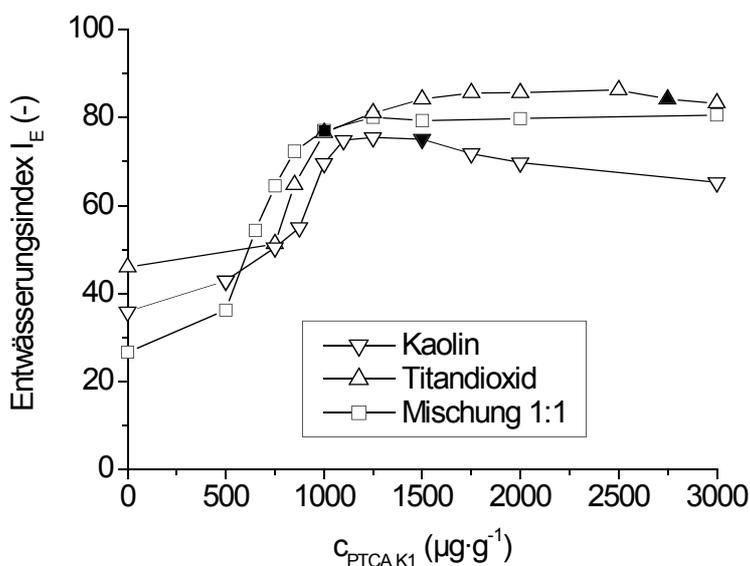


Abbildung 6.2-35: Entwässerungsindex I_E als Funktion der K1-Konzentration bei der Entwässerung von Modellsuspensionen in deionisiertem Wasser ($TR = 9.8 \%$), C_{ES} der Suspensionen: ausgefüllte Symbole.

Bei der Entwässerung von Titandioxidsuspensionen werden durch PTCA K1 höhere maximale I_E -Werte ($I_{E,max} = 86$) als Kaolinsuspensionen erzielt, doch sind hierfür höhere K1-Konzentrationen erforderlich ($C_{I_{E,max}} = 2500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Die C_{ES} liegt im Bereich sehr hohen Konzentrationen ($2750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), für K1 an Titandioxid in deionisiertem Wasser ist $R = 1.6$.

Die Entwässerungskurve der Kaolin-Titandioxid-Mischung (1:1) in deionisiertem Wasser ($L_f = 94 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{pH} = 4.6$) zeigt im Konzentrationsbereich von $650 - 850 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K1 höhere I_E -Werte als die Suspensionen der Substrate. Ein maximaler Entwässerungsindex von $I_{E,\text{max}} = 80$ wird bei einer Konzentration von $1250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K1 erhalten. Die C_{ES} von K1 an dieser Modellsuspension liegt bei $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, somit bei einer geringeren Konzentration als $C_{IE,\text{max}}$ ($R = 0.8$). Ein noch geringeres Verhältnis R wird für die 1:1-Mischung in Leitungswasser ($L_f = 340 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{pH} = 6.1$) gemessen. Bei höherem Elektrolytgehalt (Abb. 6.2-36) werden bei einer Dosierung von $750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K1 innerhalb eines Rührzeitbereichs von 11.5 Minuten konstante I_E -Werte erhalten, die allerdings geringer als der maximale Entwässerungsindex $I_{E,\text{max}}$ sind.

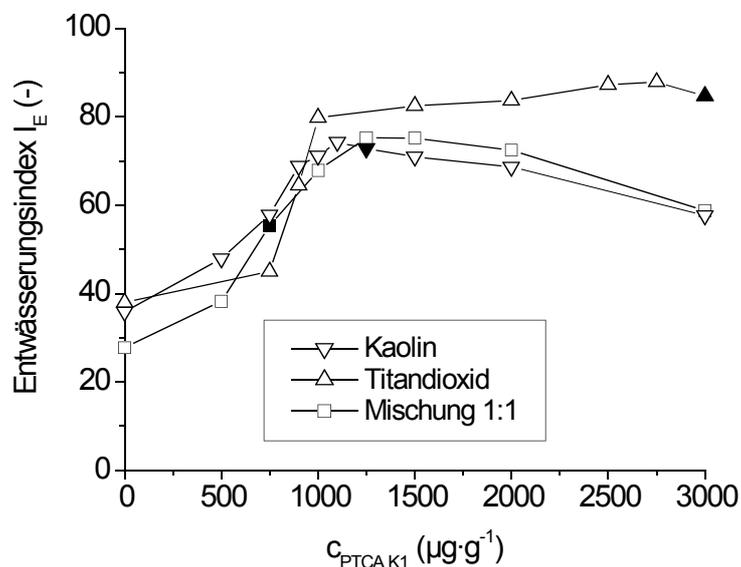


Abbildung 6.2-36: Entwässerungsindex I_E als Funktion der K1-Konzentration bei der Entwässerung von Modellsuspensionen in Leitungswasser ($TR = 9.8 \%$, C_{ES} : ausgefüllte Symbole).

Das hochkationische K4 zeigt an der 1:1-Mischung in Leitungswasser (Abb. 6.2-37) ein Flockungsverhalten wie an der Kaolinsuspension mit höherem Elektrolytgehalt (Abb. 6.2-34). Bei einer geringen Dosierung von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ wird durch PTCA K4 ein höherer I_E als durch K1 erzielt. Ein maximaler Entwässerungsindex von $I_{E,\text{max}} = 69$ tritt bei einer Konzentration von $750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K4 auf. Oberhalb dieser Konzentration bewirkt K4 eine geringere Entwässerbarkeit der 1:1-Modellsuspension. Eine C_{ES} liess sich für K4 wegen der starken Restabilisierung nicht ermitteln. Bei optimaler Dosierung von $750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K4 ($C_{IE,\text{max}}$) wird nach 12.5 minütiger Rührzeit ein Entwässerungsindex von $I_E = 55$ erhalten.

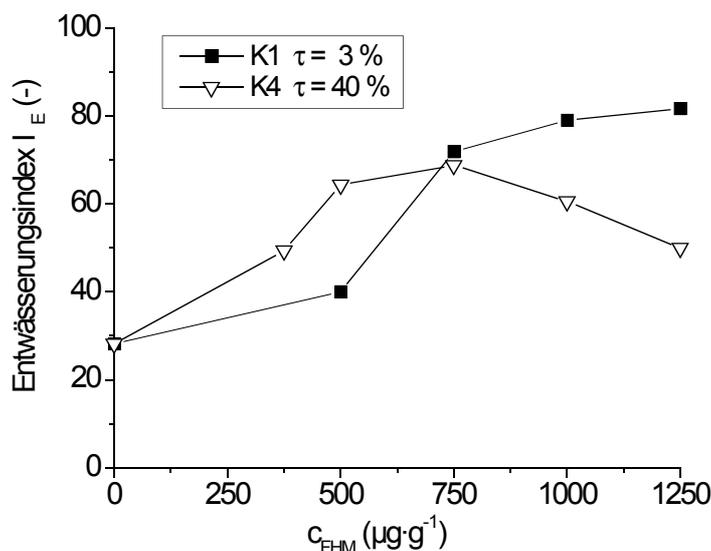


Abbildung 6.2-37: Entwässerungsindex I_E als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von 1:1 Titandioxid-Kaolin-Suspensionen in Leitungswasser (TR: 9.8 %).

Die Untersuchungen an den Modellsuspensionen wurden mit dem Ziel durchgeführt, die hohe, durch PTCA K1 an Kieswaschwasser KW2 hervorgerufene Scherstabilität auf Trübenparameter zurückzuführen (Tabelle 6.2-1).

Stark unterschiedliche Effektivitäten zeigt der schwachkationische Polyelektrolyt K1 an KW2 ($R = 0.5$) und Hafenschlick ($R = 1.1$). Diese technischen Trüben unterscheiden sich in ihren organischen Kohlenstoffgehalten (Hafenschlick: $\text{DOC} = 75 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; KW2: $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) und elektrischen Leitfähigkeiten (Hafenschlick: $L_f \approx 1600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; KW2: $L_f \approx 100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Die Kiestrübe KW1 nimmt bezüglich dieser Parameter eine Mittelstellung ein ($\text{DOC} = 31 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; $L_f = 620 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Weitere Unterschiede zeigen sich in den Zetapotentialen und pH-Werten, wobei KW1 in diesen Parametern mit Hafenschlick übereinstimmt (Hafenschlick und KW1: $\zeta \approx -18 \text{ mV}$, $\text{pH} \approx 7.6$; KW2: $\zeta \approx -29 \text{ mV}$, $\text{pH} = 5.0$).

Die durchschnittlichen Partikeldurchmesser der technischen Trüben steigen in folgender Reihenfolge an: KW1 ($d_{50} = 0.7 \mu\text{m}$) < KW2 ($d_{50} = 5.6 \mu\text{m}$) < Hafenschlick ($d_{50} = 19.3 \mu\text{m}$).

In Tabelle 6.2-2 sind die für PTCA K1 an den technischen Trüben und Modellsuspensionen gemessenen Konzentrationen C_{ES} und $C_{\text{IE,max}}$ sowie deren Verhältnis R aufgeführt.

Tabelle 6.2-2: Gegenüberstellung der an den Suspensionen bei unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeiten (L_f) ermittelten K1-Konzentrationen für konstante I_E -Werte bei Rührzeiten von 1 bis 12.5 Minuten (C_{ES}), K1-Konzentrationen für maximale Entwässerungsindices ($C_{IE,max}$) und Verhältnis $C_{ES} / C_{IE,max}$ (R).

Suspension	L_f ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	C_{ES} ($\mu g \cdot g^{-1}$)	$C_{IE,max}$ ($\mu g \cdot g^{-1}$)	R
Titandioxid in deionisiertem Wasser	94	2750	1750	1.6
Titandioxid in Leitungswasser	278	3000	2000	1.5
Kaolin in deionisiertem Wasser	53	1500	1250	1.2
Kaolin in Leitungswasser	338	1250	1100	1.1
Hafenschlick	1570	2250	2000	1.1
Kieswaschwasser KW1	618	3000	3500	0.9
1:1 Mischung in deionisiertem Wasser	94	1000	1250	0.8
1:1 Mischung in Leitungswasser	340	750	1250	0.6
Kieswaschwasser KW2	105	1250	2500	0.5

Ein geringer organischer Kohlenstoffgehalt von $DOC \approx 1.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, wie er an KW2 und der Titandioxidsuspension ermittelt wurde, sollte nicht die Ursache für eine erhöhte Scherstabilität sein, da PTCA K1 an diesen Suspensionen bei vergleichbarer elektrischer Leitfähigkeit sehr unterschiedliche Effektivitäten zeigt (KW2: $R = 0.5$; Titandioxidsuspensionen: $R = 1.6$).

Bei höheren Elektrolytgehalten (L_f -Werten) nahm die Entwässerungseffektivität des starkkationischen PTCA K4 an Kaolinsuspensionen zu (Abb. 6.2-34). Ein höherer Salzgehalt verringert die Ausdehnung der diffusen Ionenschicht um die Trübstoffpartikel und deren Abstand von einander so weit, dass er leichter von Makromolekülen überspannt werden kann.¹ Im Falle von K1 bewirkte ein höherer Salzgehalt der Kaolinsuspensionen keine höheren I_E -Werte, dennoch wurde die C_{ES} bei einer geringeren Dosierung ermittelt. Dieses zeigte sich auch an den Kaolin-Titandioxid-Mischungen, nicht aber an Titandioxidsuspensionen. An der technischen Trübe mit der geringsten elektrischen Leitfähigkeit (KW2) erwies sich K1 bezüglich der Scherstabilität als sehr effektiv ($R = 0.5$), während bei höheren Salzgehalten (KW1, Hafenschlick) die C_{ES} näher am Maximum der Entwässerungskurven gemessen wurde ($R = 0.9 - 1.1$). K1 weist mit $\tau = 3 \%$ nur sehr geringe kationische Ladungsanteile auf. Eine höhere Ionenstärke sollte demnach keine starke Änderung in der Lösungskonformation oder im Adsorptionsverhalten hervorrufen.

¹ [Lagaly G, Schulz O, Zimehl R 1997]

Bei einem Vergleich der R-Werte mit den Zetapotentialen fällt auf, dass PTCA K1 an der Suspension mit dem negativsten Zetapotential ($\zeta = -29$ mV, KW2) bereits bei geringer Dosierung eine hohe Scherstabilität hervorruft ($R = 0.5$), und dass an Titandioxidsuspensionen mit einem schwach negativen Zetapotential von $\zeta = -8$ mV die C_{ES} im Bereich sehr hoher Konzentrationen liegt ($R = 1.5$). Andererseits liegen die C_{ES} - $C_{IE,max}$ -Verhältnisse der 1:1-Mischungen der Substrate Kaolin ($\zeta = -20$ mV) und Titandioxid im Bereich von $R = 0.6 - 0.8$. Auch die optimalen K1-Dosierungen ($C_{IE,max}$) lassen keine Abhängigkeit von den Zetapotentialen erkennen, da der FHM-Bedarf zur Flockung von Trüben mit vergleichbaren Zetapotentialen im Bereich von $\zeta = -17$ bis -20 mV (Hafenschlick, Kieswaschwasser KW1 und Kaolinsuspensionen) über einen weiten Konzentrationsbereich ($C_{IE,max} = 1100 - 3500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K1) variiert. Für die Entwässerung der Kiestrübe KW1 sind höhere FHM-Konzentrationen einzusetzen als an Hafenschlick oder KW2. Titandioxidsuspensionen zeigen bei der Flockung mit K1 ebenfalls einen höheren FHM-Bedarf als Kaolinsuspensionen. Die höheren FHM-Verbräuche korrelieren mit den durchschnittlichen Partikelgrößen der Trüben, da KW1 und Titandioxidsuspensionen den höchsten Feinanteil ($d_p < 1 \mu\text{m}$) der untersuchten Trüben aufweisen. Mit abnehmender Partikelgröße steigt die spezifische Oberfläche und damit einhergehend der FHM-Bedarf an, da eine optimale Flockung erst bei einem gemessenen Bedeckungsgrad der Partikeloberfläche eintritt¹ oder eine ausreichende Anzahl wechselwirkender Kontaktstellen (loops, tails sowie unbedeckte Oberflächenbereiche) vorhanden ist.²

Die hohe Effektivität des schwachkationischen PTCA K1 an Kieswaschwässern lässt sich, wie die Untersuchungen an 1:1-Modellsuspensionen zeigten, im wesentlichen auf das Vorliegen unterschiedlicher Partikelspezies in diesen Trüben zurückführen. Die Partikelgrößenverteilungen der Kieswaschwässer sind bi- oder multimodal; in diesen Trüben liegen Teilchen unterschiedlicher Größen vor.

Zur Simulation von Kieswaschwässern wurden, ohne Berücksichtigung weiterer Störstoffe wie z.B. Huminsäuren, Mischungen aus Kaolin und Titandioxid im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Beide Substrate weisen monomodale Verteilungen im Größenbereich der unterschiedlichen Feststofffraktionen in Kieswaschwässern auf. Zudem unterscheiden sich beide Substrate in ihren Partikelgeometrien. Der Einfluss unterschiedlicher Teilchenformen (sphärisch, plättchenförmig) auf die Flockungseffektivität von PTCA K1 lässt sich anhand der durchgeführten Experimente nicht beurteilen.

1 [Smellie R H, LaMer V K 1958] [Hogg R J 1984]

2 [Deason D M 1987]

Die in Tabelle 6.2-2 aufgeführten Verhältnisse von C_{ES} zu $C_{IE,max}$ (R) belegen, dass an Trüben mit einer weitgehend monomodalen Partikelgrößenverteilung (Hafenschlick, Kaolin, Titandioxid) $R > 1$ ist, und bei Vorliegen unterschiedlicher Partikelspezies (Kieswaschwässer, Mischungen der Substrate) das FHM K1 schon bei geringen Konzentrationen eine hohe Scherstabilität ($R = 0.5 - 0.9$) bewirkt.

Basierend auf der Theorie der Heterocoagulation¹, die Koagulationsvorgänge in Mischungen ungleicher Partikel beschreibt, wird die polymerinduzierte Flockung von Partikeln ungleicher Größe auch als Heteroflockung² bezeichnet.

Die Effektivität polymerer FHM bei der Verbrückungsflockung wird durch die Ausdehnung D nichtadsorbierter Polyelektrolytsegmente (tails, loops) in die Lösung und durch die minimale Annäherungsdistanz H_{min} der Trübstoffpartikel gemessen.³ Eine Verbrückungsflockung ist nur möglich, wenn sich Partikel soweit nähern können, dass der Mindestabstand H_{min} von freien Polymersegmenten überbrückt werden kann ($D/H_{min} \geq 1$). H_{min} wird bei vergleichbaren Partikelgrößen wesentlich durch elektrostatische Wechselwirkungen (gegenseitige Abstossung der elektrischen Doppelschichten) gemessen. Bei hohen Ionenstärken komprimiert der Gegenionenüberschuss die diffuse Ionenschicht, H_{min} nimmt ab, und eine Annäherung der Partikel wird begünstigt. Die vertikale Polymerausdehnung D ist bei Polyelektrolyten mit geringen Ladungsanteilen aufgrund langer loops and tails am grössten, während bei hohen Kationizitäten eine zunehmend flache Oberflächenadsorption (trains) eintritt. Die Entwässerungsuntersuchungen an Suspensionen mit monomodaler Größenverteilungen zeigen, dass hochkationische FHM, wie K4, bei höheren Ionenstärken eine bessere Flockung bewirken, weil H_{min} abnimmt.

So wurden durch K4 an diesen Trüben bei zunehmender Ionenstärke höhere I_E -Werte erhalten (Kaolin in deionisiertem Wasser: $I_{E,max} = 60 <$ Kaolin in Leitungswasser: $I_{E,max} = 70 <$ Hafenschlick: $I_{E,max} = 89$). Das schwachkationische K1 zeigte an diesen Trüben unabhängig vom Elektrolytgehalt eine hohe Wirksamkeit (Kaolin in deionisiertem Wasser und Leitungswasser: $I_{E,max} = 75$, Hafenschlick: $I_{E,max} = 89$).

Die minimale Annäherungsdistanz H_{min} steigt bei zunehmend unterschiedlichen Partikeldurchmessern an, weil zusätzliche hydrodynamische (viskose) Wechselwirkungen eine Annäherung der Teilchen behindern.² Bei einem Partikelgrößenverhältnis von 10:1 kann H_{min} im Bereich von 1 μm liegen.⁴

1 [Derjaguin B V 1954]

2 [Gregory J 1987]

3 [Deason D M 1987]

4 [Adler P M 1981]

Eine Flockung ist jedoch nur möglich, wenn nichtadsorbierte Polymersegmente H_{\min} überbrücken können. Bei geringer Kationizität und höherer Molmasse bilden Polyelektrolyte eine dickere Adsorptionsschicht auf den Oberflächen aus¹, die vertikale Ausdehnung der Polymerschlaufen, über die im wesentlichen die Partikelverbrückung erfolgt, nimmt zu. Bei einer Verbrückungsflockung hängt die Stabilität der Flocken von der Zahl der Polymerbrücken.² Doch nicht nur die Anzahl ausreichend dimensionierter Schlaufen, auch ihre vertikale Ausdehnung in die Lösung beeinflussen die Flockenstabilität, da längere Polymerbrücken zwischen den Partikeln durch ihr viskoses Verhalten bei mechanischer Beanspruchung eine Dissipation der eingetragenen Energie ermöglichen.³

PTCA K1 zeigte die höchste Effektivität an Kieswaschwasser KW2 ($R = 0.5$) und an der 1:1-Mischung in Leitungswasser ($R = 0.6$). An den Modellsuspensionen in deionisiertem Wasser wurden höhere Werte für R als in Leitungswasser gemessen, weil bei geringen Ionenstärken die minimale Annäherungsdistanz H_{\min} grösser und die Polyelektrolytadsorption auf den Oberflächen geringer ist⁴, wodurch weniger Polymerschlaufen zur Verbrückung beitragen können. Zudem sind Modellsuspensionen bei höheren Salzgehalten weniger stabil, da die geringere H_{\min} eine Koagulation der Partikel begünstigt. Die Entwässerungskurve von K1 an der Mischung in Leitungswasser entspricht mehr der an Kaolin ($d_{50} = 5.7 \mu\text{m}$) ermittelten Kurve als der an Titandioxid ($d_{50} = 0.5 \mu\text{m}$) erhaltenen. Bei geringerer Ionenstärke hingegen zeigt die Kurve der Mischung einen ähnlichen Verlauf (höhere I_E -Werte, keine Abnahme bei hoher Dosierung von $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) wie die der Titandioxidsuspension. PTCA K1 zeigte an KW2 eine höhere Effektivität als an KW1 ($R = 0.9$). Die Partikelgrößenverteilung von KW1 ist bimodal, im Größenbereich $d_p > 1 \mu\text{m}$ überwiegen Partikeldurchmesser von $7.7 \mu\text{m}$. Der Anteil grösserer Teilchen ist gering. An KW2 wird eine zusätzliche Schulter der Verteilungskurve bei $35 \mu\text{m}$ beobachtet. Somit könnten mehrere in einem weiten Größenbereich vorliegende Partikelfraktionen die Effektivität schwachkationischer und hochmolekularer Polyelektrolyte steigern.

Bei Trüben mit weitgehend monomodalen Partikelgrößenverteilungen bewirkte K1 eine wesentlich geringere Flockenstabilität. Hier waren vergleichsweise höhere Polyelektrolytkonzentrationen einzusetzen ($R = 1.1 - 1.7$).

1 [Wang T K et al. 1987]

2 [Bratby J 1980]

3 [Eriksson L, Alm B 1992] [Mühle K, Domasch K 1990]

4 [Lagaly G, Schulz O, Zimehl R 1997]

Bei der Flockung von Partikeln unterschiedlicher Grösse (Heteroflockung) wird die Annäherung durch hydrodynamische Wechselwirkungen behindert. In diesem Fall kann H_{\min} nur von den am weitesten in die Lösung ragenden Polymersegmenten überbrückt werden. Bei Partikeln einheitlicher Grösse ist H_{\min} geringer; auch weniger ausgedehnte Schlaufen bilden interpartikuläre Brücken aus. Somit nimmt die durchschnittliche Länge der Brücken ab. Da kürzere Polymerbrücken scherlabiler sind muss eine geringere durchschnittliche Brückenlänge durch eine höhere Zahl von Brücken ausgeglichen werden, wofür höhere K1-Konzentrationen erforderlich sind.

Hochgeladene Polyelektrolyte zeigen ein anderes Adsorptionsverhalten als K1, ihre Flockungswirkung beruht zum einem Grossteil auf einer Ladungsneutralisation. In elektrolytarmen Suspensionen zeigen sie aufgrund der gegenseitigen Abstossung ihrer Ladungen eine aufgeweitete Knäuelkonformation. Auf Partikeloberflächen adsorbieren sie jedoch überwiegend in einer flachen Konformation (trains) und bilden keine ausgedehnten Polymerschlaufen aus. Eine Verbrückung bewirken sie nur bei höheren Salzgehalten, wenn H_{\min} soweit abgenommen hat, dass auch nichtadsorbierte Polymersegmente den Abstand zwischen den Partikeln überspannen können. Die hohen Ladungsanteile von K4 neutralisieren zusätzlich die Ladung der Oberflächen, so dass sich die Partikel soweit nähern können, dass auch weniger weit in die Lösung ragende Polymersegmente eine Verbrückung bewirken. Nach hoher Scherbeanspruchung (Zerstörung der Polymerbrücken und der Flocken) ermöglichen die auf den Oberflächen adsorbierten Polymersegmente eine Flockenrückbildung durch erneute Verbrückung oder lediglich einer Verringerung der diffusen Ionenschicht bzw. H_{\min} , wodurch weitere Wechselwirkungskräfte (Van der Waals, hydrophobe) zu einer Partikelagglomeration beitragen können.

PTCA K4 zeigte an Kieswaschwässern und Modellsuspensionen bei einminütiger Rührbeanspruchung eine geringere Wirksamkeit als Polyelektrolyte geringerer Kationizität, da das hochgeladene Polykation in flacherer Konformation auf den Oberflächen adsorbiert. Bei Rührzeituntersuchungen an Hafenschlick, der kaum kolloidale Partikel enthält, erbrachte das in geringerer Dosierung ($700 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) eingesetzte K4 bei Rührzeiten bis 20 Minuten höhere I_E -Werte als K1 ($950 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Für das hochgeladene K4 wurde an Hafenschlicksuspensionen ein Verhältnis von $R = 0.5$ gemessen. An der Kiestrube KW1 wurde für K4 eine C_{ES} von $3800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ermittelt, die unterhalb der $C_{IE,max.}$ ($\approx 5000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) liegt.

Da kein weiteres Kieswaschwasser KW2 für Belastungsuntersuchungen zur Verfügung stand, wurde eine 1:1 Titandioxid-Kaolin-Mischung in Leitungswasser als Modellsuspensionen verwendet. An dieser Modelltrübe wurde bei optimaler K4-Dosierung ($C_{IE,max}$) nach längerer Rührdauer (12.5 Minuten) eine geringere Entwässerbarkeit beobachtet ($R > 1$).

6.2.5 Flockungsuntersuchungen mit Stärke- und Cellulosederivaten

Die Entwässerungseffektivität von Flockungshilfsmitteln auf Basis nachwachsender Rohstoffe wurde an Hafenschlick und Kieswaschwasser KW2 aus Ottendorf untersucht. Bei den eingesetzten biologischen FHM handelt es sich um ein kationifiziertes Stärkederivat auf Basis von Kartoffelstärke und ein kationisches Celluloseosylat. In den folgenden Abbildungen sind die Entwässerungskurven dieser Polykationen an Hafenschlick (Abb. 6.2-38) und Kieswaschwasser KW2 (Abb. 6.2-39) im Vergleich zu Poly-DADMAC gezeigt, da es sich bei diesem synthetischen FHM ebenfalls um ein kurzkettiges Polykation handelt.

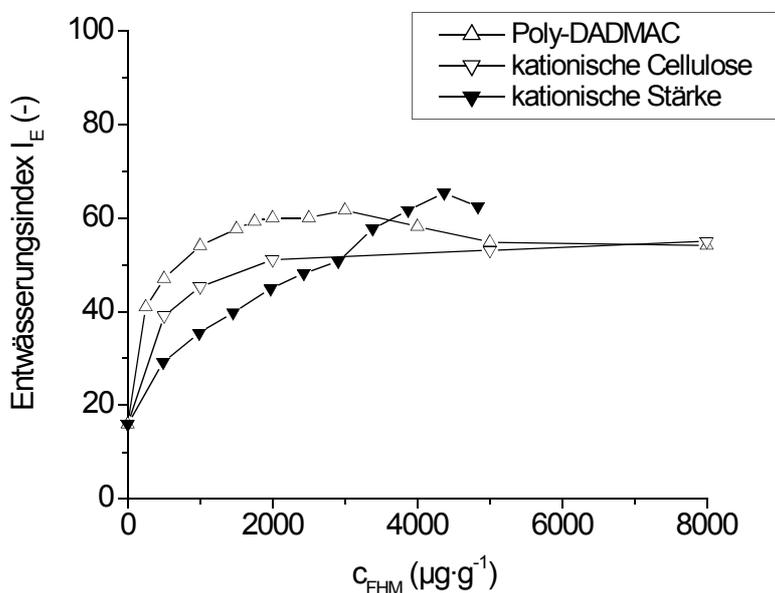


Abbildung 6.2-38: Entwässerungsindex I_E in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration bei der Druckfiltration von Hafenschlick (TR: 5.0 %).

Zusätze an kationischer Stärke und Cellulose erhöhen die Entwässerbarkeit von Hafenschlicksuspensionen. Im Konzentrationsbereich bis $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ werden durch Monoflockung mit diesen Polykationen geringere I_E -Werte als durch Poly-DADMAC erzielt, das bereits bei einer Dosierung von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ einen $I_E = 60$ erbringt. Durch das kationische Cellulosederivat wird ein maximaler $I_{E,\text{max}} = 50$ bei einer Dosierung von $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erhalten. Die Entwässerungskurve der kationifizierten Stärke erreicht erst im Bereich von $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ das Niveau des Cellulosederivats, bei einer Konzentration von $4400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ wird ein jedoch höherer maximaler Entwässerungsindex ($I_{E,\text{max}} = 66$) erzielt.

Poly-DADMAC zeigt an Hafenschlick eine maximale Entwässerungseffektivität ($I_{E,\text{max}} = 62$) bei einer Konzentration von $2400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, bei der auch der isoelektrische Punkt ($\zeta = 0 \text{ mV}$) erreicht wird. Auch an Kieswaschwasser KW2, das ein negativeres Zetapotential als Hafenschlick aufweist ($\zeta = -29 \text{ mV}$ statt -19 mV), zeigt Poly-DADMAC eine maximale Entwässerungseffektivität im Bereich des isoelektrischen Punkts; bei einer Konzentration von $5000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC wird an KW2 ein $I_{E,\text{max}} = 50$ gemessen (Abb. 6.2-39). Die kationische Cellulose zeigt bei Monoflockung an Kieswaschwasser KW2 keine Flockungseffektivität. Bei Dosierungen von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und $8000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ kationischer Cellulose nimmt die Entwässerbarkeit KW2s geringfügig von $I_E = 16$ auf $I_E = 21$ bzw. 23 zu.

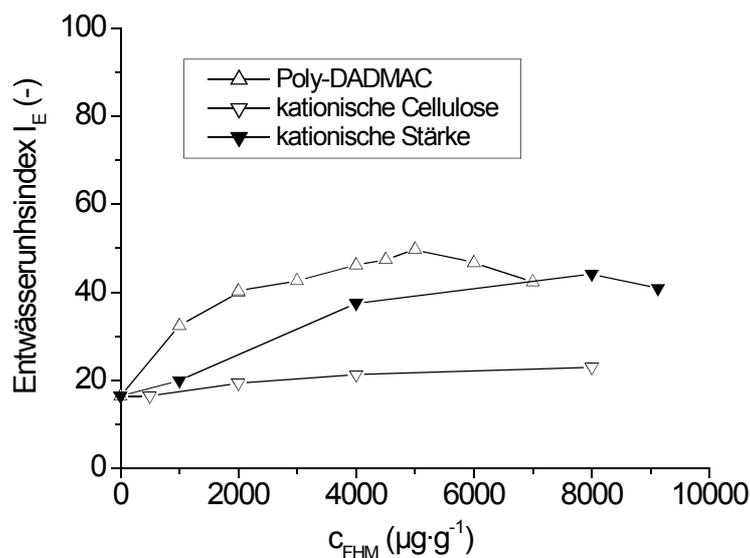


Abbildung 6.2-39: Entwässerungsindex I_E in Abhängigkeit von der FHM-Konzentration bei kationischer Monoflockung an Kieswaschwasser KW2 (TR: 3.0 %).

Kationische Stärke steigert die Entwässerbarkeit von KW2, allerdings wird durch sie ein geringerer maximaler Entwässerungsindex als durch Poly-DADMAC ($I_{E,max} = 50$) erzielt. An dieser Trübe bewirkt das Stärkederivat im Vergleich zu Poly-DADMAC erst bei doppelt so hoher Einsatzkonzentration eine vergleichbare Entwässerung. Entwässerungsindices von $I_E \approx 45$ werden an KW2 bei Konzentrationen von ca. $4000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC und ca. $8000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ kationischer Stärke erhalten.

An Hafenschlick und Kieswaschwasser KW2 zeigen die Entwässerungskurven der kationischen Stärke und Poly-DADMACs eine Abnahme der I_E bei Konzentrationen oberhalb der optimalen Dosierung ($C_{IE,max}$).

6.2.6 Zusammenfassung

Sedimentation und Filtration sind unterschiedliche Fest/Flüssig-Trennprozesse, die sich nur mit auf den jeweiligen Prozess abgestimmten Labormethoden optimieren lassen.

Bei Sedimentationsversuchen an Hafenschlicksuspensionen bewirkte das hochmolekulare Polyanion A3 eine raschere Phasentrennung (höhere Sedimentationsgeschwindigkeit) und eine dichtere Sedimentpackung (höherer Feststoffanteil) als das hochmolekulare Polykation PTAC C2 (Abb. 6.2-5). Dennoch wurde bei anionischer Monoflockung eine geringere Klarphasenreinigung (Abtrennung von Trübstoffen) erzielt. An unkonditionierten (nicht geflockten) Hafenschlicksuspensionen wurden nach 15 minütiger Sedimentation Klarphasentrübungen von durchschnittlich 1000 NTU gemessen. Bei Monoflockungsversuchen wurde durch kationische FHM bei optimaler Dosierung eine bessere Reinigung des Überstandes (PTAC C2: 0.76 NTU; Poly-DADMAC: 0.36 NTU) als durch das Polyanion A3 (11 NTU) erzielt (Abb. 6.2-8).

Bei Filtrationsversuchen zeigten die Polyelektrolyte im Vergleich zur Sedimentation eine umgekehrte Effektivitätsreihenfolge. Das hochmolekulare Polykation C2 bewirkte bei der Filtration unter Schwerkrafteinfluss und bei der Druckfiltration eine höhere Filtrationsgeschwindigkeit als Poly-DADMAC und das Polyanion A3. Abhängig von der Filtrationsmethode wurden für die Polykationen optimale Dosierungen in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen ermittelt.

Bei der Schwerkraftfiltration (Abb. 6.2-9) zeigten PTAC C2 und Poly-DADMAC bei Dosierungen von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ maximale Filtrationsgeschwindigkeiten, während bei der Druckfiltration (Abb. 6.2-11) maximale Entwässerungsergebnisse ($I_{E,\text{max}}$) bei höheren Konzentrationen im Bereich von $1750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (PTAC C2) bis $2400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Poly-DADMAC) erzielt wurden. Die anhand von Druckfiltrationsuntersuchungen ermittelte optimale C2-Dosierung stimmt gut mit der technischen Einsatzkonzentration ($1400 - 1600 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ C2) auf der Anlage METHA III überein, weil bei der Druckfiltration wie bei der grosstechnischen Entwässerung auf Siebbandpressen ein Pressdruck von 3 bar angewendet wird. Zur Simulation höherer mechanischer Beanspruchungen, die in Kammerfilterpressen bei höherem Pressdruck (> 8 bar) auf die geflockten Suspensionen einwirken, wurden im Labor Belastungsuntersuchungen bei variierenden Rührzeiten durchgeführt. Als Flockungshilfsmittel (FHM) dienten hochmolekulare kationische Polyacrylamide (PTCA: K11, K13, K14; PTAC C2) mit unterschiedlichen kationischen Ladungsanteilen ($\tau = 7, 29, 42$ und 51%).

Bei geringer Scherbeanspruchung (1 Minute Rührzeit) bewirkten alle FHM eine gute Entwässerbarkeit der Hafenschlicksuspensionen (5.0% TR). Die Entwässerungsindices (I_E) stiegen durch Zugabe von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ FHM von $I_E \approx 16$ auf $I_E \geq 80$ an. Bei geringeren FHM-Konzentrationen zeigten hochgeladene FHM eine höhere Wirksamkeit als das schwachgeladene PTCA K11 mit $\tau = 7 \%$ (Abb. 6.2-12). Die Belastungsuntersuchungen wurden bei einheitlichen FHM-Konzentrationen von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und Rührzeiten bis zu 15 Minuten durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass hochgeladene Polykationen nach längerer Rührbeanspruchung höhere Entwässerungsergebnisse als schwachgeladene FHM wie K11 erbringen, das bereits nach einer kurzen Rührzeit von 3 Minuten eine starke Abnahme des I_E von 86 auf 48 zeigte. Nach 15 minütiger Rührbeanspruchung wurden proportional der FHM-Kationizität höhere I_E -Werte gemessen (Abb. 6.2-13). Kationizitätsabhängige Unterschiede in den FHM-Effektivitäten zeigten sich auch bei Entwässerungsversuchen mit einer Kammerfilterpresse (KFP) an voreingedickten Hafenschlicksuspensionen auf der Anlage METHA III. Voreingedickter Hafenschlick, der nach kationisch-anionischer Dualflockung mit Poly-DADMAC und Polyanion A3 in Sedimentationstanks aufkonzentriert wurde, erwies sich auf der KFP als nicht entwässerbar.

An Suspensionen, die zusätzlich mit ca. $1700 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ hochmolekularen Polykationen behandelt wurden, wurden durch hochgeladene höhere Entwässerungsgrade (Filterkuchen-TR) und Schlammdurchsätze (Filtratvolumina) als durch das schwachkationische K11 erzielt (Abb. 6.2-15). Die Ergebnisse der Belastungsuntersuchungen im Labor und der KFP-Versuche stimmen qualitativ gut überein. Eine quantitative Aussage, welche Rührzeit der mechanischen Belastung in der KFP entspricht, ist jedoch nicht möglich.

Bei Flockungsuntersuchungen an den Kieswaschwässern KW1 und KW2 erwies sich - im Gegensatz zu Hafenschlick - eine geringe FHM-Kationizität als vorteilhaft. Vergleichende Untersuchungen an den technischen Suspensionen (3.0 % TR) ergaben, dass ein sehr schwachkationisches FHM (PTCA K1 mit $\tau = 3 \%$) an Kieswaschwässern eine höhere Entwässerungseffektivität als höherkationische PTCA zeigt. Bei geringer mechanischer Beanspruchung wurden durch K1 höhere I_E -Werte als durch K4 ($\tau = 40 \%$) erzielt. Auch bei zunehmender mechanischer Belastung wurde an den mit K1 geflockten Suspensionen über längere Rührzeiten höhere I_E -Werte als bei Verwendung von K4 oder K2 ($\tau = 20 \%$) gemessen.

Geflockte Suspensionen zeigen nach mechanischer Beanspruchung eine FHM-konzentrationsabhängige Entwässerbarkeit (I_E). Bei ausreichend hohen FHM-Konzentrationen werden auch nach sehr langen Rührzeiten I_E -Werte wie nach einer geringen Rührbeanspruchung ermittelt. Durch Belastungsuntersuchungen wurden die FHM-Konzentrationen C_{ES} gemessen, die bis zu einer 12 minütigen Rührbeanspruchung konstant hohe I_E -Werte erbringen. Diese C_{ES} wurde mit der FHM-Konzentration $C_{I_E, \max}$ verglichen, bei der nach geringerer Scherbeanspruchung (1 Minute Rührzeit) ein maximaler Entwässerungsindex $I_{E, \max}$ erzielt wird. Das Verhältnis R aus C_{ES} und $C_{I_E, \max}$ diene als Parameter für die Flockungseffektivität von PTCA-FHM bezüglich der Scherstabilität geflockter Suspensionen.

Die eingesetzten Kiestrüben als auch Hafenschlick unterscheiden sich in einer Vielzahl von Parametern, wie in ihren organischen Anteilen (DOC) als auch im Elektroyltgehalt. Dennoch zeigten beide Kiestrüben eine Gemeinsamkeit in der Grössenverteilung der Trübstoffe, die sich von der Teilchengrössenverteilung in Hafenschlick unterscheidet.

Die laserdiffraktometrische Partikelgrössenanalyse von Hafenschlick ergab, dass in dieser technischen Suspensionen kaum kolloidale Partikel ($d_p < 1 \mu\text{m}$) enthalten sind (Abb. 6.2-1). Die Partikelgrössenverteilungskurve von Hafenschlick zeigt einen monomodalen Verlauf, die Teilchdurchmesser der Trübstoffe liegen im Grössenbereich von ca. 4 – 150 μm .

Bei der Flockung von Hafenschlick erwies sich das hochgeladene K4 mit $R = 0.66$ effektiver als das schwachkationische K1 ($R = 1.1$). Kieswaschwässer enthalten einen hohen prozentualen Volumenanteil kolloidaler Partikel, die Verteilungskurven sind bi- (KW1) oder multimodal (KW2). An Kieswaschwasser KW1 war PTCA K1 mit $R = 0.9$ etwas effektiver als das starkkationische PTCA K4 ($R \geq 1$). Eine deutlich höhere Effektivität zeigte das schwachkationische K1 an KW2. Hier wurde für K1 ein $R = 0.5$ gemessen.

Der Einfluss unterschiedlicher Partikelgrößen auf die Entwässerungseffektivität der PTCA-Polyelektrolyte wurde an Kaolin- und Titandioxidsuspensionen bei unterschiedlichen Elektrolytgehalten untersucht. Die Modellsubstrate wiesen jeweils eine monomodale Partikelgrößenverteilung auf und entsprachen in ihren mittleren Teilchendurchmessern (d_{50}) den unterschiedlichen Größenfraktionen in Kieswaschwässern. An Titandioxidsuspensionen ($d_{50} = 0.5 \mu\text{m}$) bewirkte K1 eine erhöhte Stabilität erst bei hohen Einsatzkonzentrationen ($R \approx 1.5$); auch an Kaolinsuspensionen wurde für K1 Verhältnisse von $R \approx 1.1$ gemessen. Zur Simulation von Kieswaschwässern wurden 1:1-Mischungen beider Substrate eingesetzt.

An diesen Mischungen zeigte K1 eine hohe Effektivität ($R = 0.6$), während durch K4 auch bei optimaler Dosierung ($C_{IE,max}$) keine über 12 Minuten Rührzeit konstanten I_E -Werte erhalten wurden ($R > 1$).

Bei der Verbrückungsflockung durch hochmolekulare Polyelektrolyte hängt die Stabilität der resultierenden Flocken von der Länge und der Zahl der Polymerbrücken ab.

An Suspensionen, die eine kolloiddisperse ($d_p < 1 \mu\text{m}$) und eine grobdisperse Feststoffphase ($d_p > 1 \mu\text{m}$) enthalten, zeigen schwachgeladene FHM wie K1 auch bei höherer Scherbeanspruchung eine höhere Wirksamkeit als starkkationische FHM, da in diesen Systemen hydrodynamische Wechselwirkungen eine Annäherung unterschiedlicher grosser Partikel erschweren. Nur Polyelektrolyte mit sehr geringen Ladungsanteilen können aufgrund weitreichender nicht-adsorbierter Polymersegmente (-schlaufen) eine Verbrückung kolloidaler und grobdisperser Partikel bewirken. Da hierbei nur lange Polymerschlaufen zur Brückenbildung beitragen, und diese Brücken aufgrund ihrer Länge die eingetragene kinetische Energie besser in Wärme umwandeln, werden sehr scherstabile Flocken erhalten. An Suspensionen aus Partikeln einheitlicher Dimensionen und mit enger Größenverteilung (Kaolin- oder Titandioxidsuspensionen) bewirkt K1 eine gute Entwässerung (hohe maximale I_E).

Für eine erhöhte Scherstabilität sind jedoch hohe Konzentrationen ($C_{ES} > C_{IE,max}$) erforderlich. In diesen Systemen können sich die Teilchen soweit annähern, dass auch weniger ausgedehnte Polymerschlaufen ein Partikelverbrückung bewirken, wodurch die durchschnittliche Brückenlänge abnimmt. Um auch bei kürzeren Brücken eine vergleichbare Stabilität wie bei längeren zu erzielen, sind höhere FHM-Konzentrationen erforderlich. Flockungsuntersuchungen mit ultraschallabgebauten FHM zeigten, dass auch im Falle von K1 eine geringere viskosimetrische Molmasse ($M_{\eta} \approx 1.4 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und damit einhergehend eine geringere vertikale Ausdehnung der Polymerschlaufen durch eine höhere FHM-Dosierung ausgeglichen werden kann (Abb. 6.2-23).

Starkkationische FHM erweisen sich an Systemen mit vergleichbaren Partikeldurchmessern und bei hohen Elektrolytgehalten, wie Hafenschlick, als sehr effizient, da sich die Partikel in diesen Systemen stärker annähern können, so dass neben einer weniger stabilen Verbrückung auch eine Flockung über Ladungsneutralisation stattfindet, die besonders nach Einwirkung sehr hoher Scherkräfte eine Rekombination zerstörter Flocken ermöglicht.

6.3 Pharmazeutische Dragierungsabwässer und Modellsuspensionen

Die Entsorgung der bei der Dragierung von Tabletten anfallenden Rückstände stellt sich für pharmazeutische Betriebe als problematisch dar. Konzepte für die Rückgewinnung wertvoller Inhaltsstoffe oder eine effiziente Fest-/Flüssig-Trennung existieren für Dragierungsabwässer bislang nicht, da sie sehr stabile und schwer entwässerbare Suspensionen sind und sich aus unterschiedlichen Produktionschargen (jeweils einige Kilogramm) mit verschiedensten Inhaltsstoffen zusammensetzen.

Zunächst wurde das Flockungsverhalten synthetischer und auf nachwachsenden Rohstoffen basierender Polyelektrolyte an technischen Dragiersuspensionen untersucht. Anhand von Modellsuspensionen, die durch Modifizierungen den technischen Systemen angenähert werden, sollte der Einfluss stofflicher Komponenten auf das Flockungsverhalten und die Entwässerungseffektivität von Polyelektrolyten untersucht werden.

6.3.1 Technische Dragierungsabwässer

Für Untersuchungen an technischen Suspensionen standen drei Drageeschlämme (DS1, DS2 und DS3) zur Verfügung. Informationen über Inhaltsstoffe oder welchem Produktionsprozess (Zucker- oder Filmdragierung) diese Suspensionen entstammen lagen nicht vor. Nach Charakterisierung der unterschiedlichen Dragierungsabwässer wurden an diesen Flockungsuntersuchungen durchgeführt.

6.3.1.1 Charakterisierung der technischen Dragierungsabwässer

Die charakteristischen Daten der technischen Dragiersuspensionen DS1, DS2 und DS3 sind in Tabelle 6.3-1 aufgeführt.

Die Drageeschlämme weisen hohe Feststoffgehalte ≥ 60 % TR auf. Die pH-Werte der Suspensionen DS1 und DS2 liegen im basischen Bereich, DS3 hingegen ist schwach-sauer. An DS1 und DS2 wurden Zetapotentiale von durchschnittlich -20 mV gemessen, die Suspension DS3 zeigt mit $\zeta = -31$ mV ein negativeres Zetapotential. An den Proben DS1 und DS2 wurden durchschnittliche Partikeldurchmesser von 19.8 μm (DS1) und 0.4 μm (DS2) gemessen. Die Partikelgrößenverteilungen dieser Schlämme zeigt Abbildung 6.3-1.

Eine Volumenverteilung für Probe DS3 liegt nicht vor.

Tabelle 6.3-1: *Kenndaten der technischen Dragierungsabwässer (DS).*

	DS1	DS2	DS3
TR (%)	65	59	75
pH	9	9	5.6
d_{50} (μm)	19.8	0.4	-
ZP ζ (mV)	- 19	- 21	- 31

Die Partikelgrößenverteilungen der Dragiersuspensionen DS1 und DS2 sind bimodal und zeigen Maxima bei Partikelgrößen von ca. 0.25 μm und ca. 40 μm .

Beide Schlämme zeigen fast identische Volumenverteilungskurven, die sich nur in den prozentualen Anteilen der Fraktionen unterscheiden. DS1 enthält anteilmässig mehr gröbere Partikel (> 2 μm), während DS2 einen höheren Volumenanteil kolloidaler Partikel (< 1 μm) aufweist.

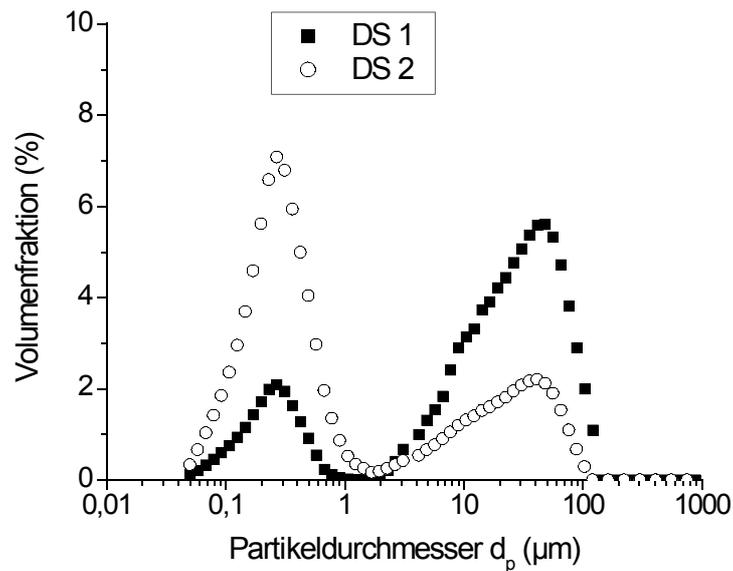


Abbildung 6.3-1: Partikelgrößenverteilungen der technischen Drageschlämme DS1 und DS2.

Die Verteilungskurven geben einen Hinweis darauf, dass in beiden Suspensionen identische Feststoffe zu unterschiedlichen Anteilen enthalten sind, da die kolloidal- und grobdispersen Fraktionen übereinstimmende mittlere Teilchendurchmesser aufweisen. Mikroskopische Untersuchungen an der technischen Suspension DS1 zeigten, dass die Feinstfraktion aus sphärischen Partikeln und die gröbere Fraktion aus einem plättchenförmigen Mineral besteht.

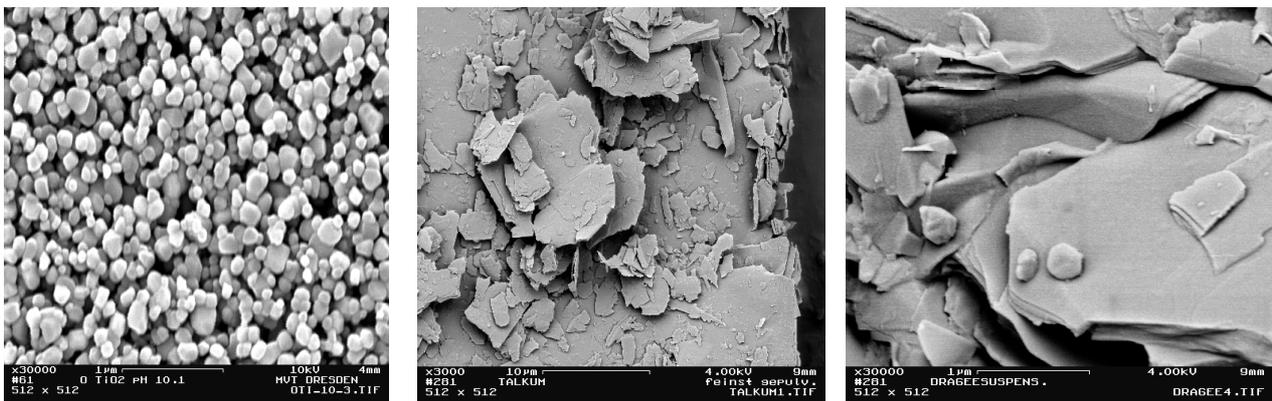


Abbildung 6.3-2: TEM-Aufnahmen von Titandioxid (links), Talkum (mitte) und DS1 (rechts).

Talkum und Titandioxid sind wesentliche Bestandteile von Dragiersuspensionen (siehe Kapitel 2.3). Anhand mikroskopischer Untersuchungen konnten diese Substrate als wesentliche Feststoffkomponenten der technischen Schlämme DS1 und DS2 identifiziert werden. In Abbildung 6.3-2 sind transmissions-elektronen-mikroskopische Aufnahmen der Substrate (Titandioxid und Talkum) und der technischen Suspension DS1 gegenübergestellt. Die Partikelgeometrien und mittleren Teilchendurchmesser dieser Substrate entsprechen den Feststoffen in DS1.

6.3.1.2 Flockung technischer Dragierungsabwässer

Für die Flockungs- und Entwässerungsuntersuchungen wurden die technischen Schlämme mit destilliertem Wasser auf einen Suspensions-TR von 10.8 % (DS1) bzw. 8.3 % (DS2 und DS3) verdünnt. Als FHM wurden kationische PTCA, ein anionisches Polyacrylamid-co-acrylat, Poly-DADMAC und kationifizierte Cellulose- bzw. Stärkederivate eingesetzt.

In Abbildung 6.3-3 sind die Ergebnisse von Flockungsuntersuchungen am Drageeschlamm DS1 gezeigt. Die ungeflockte Suspension DS1 ist schwer filtrierbar ($I_E = 9$). Die Entwässerungskurven der PTCA-FHM (K1, K3) und der kationifizierten Cellulose zeigen Maxima bei Konzentrationen von 250 – 350 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Bei höheren FHM-Dosierungen nehmen die I_E -Werte ab. Bei Verwendung von PTCA wird durch das hochkationische K3 ($\tau = 30\%$) eine höherer maximaler I_E als durch das schwachkationische FHM K1 ($\tau = 3\%$) erzielt. Doch während K1 bei Konzentrationen oberhalb des Maximums einen erneuten Anstieg der Kurve zeigt, fallen die Entwässerungsindices von K3 drastisch ab. Bereits bei einer Dosierung von 350 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K3 wird ein sehr geringer I_E -Wert von 7 erhalten.

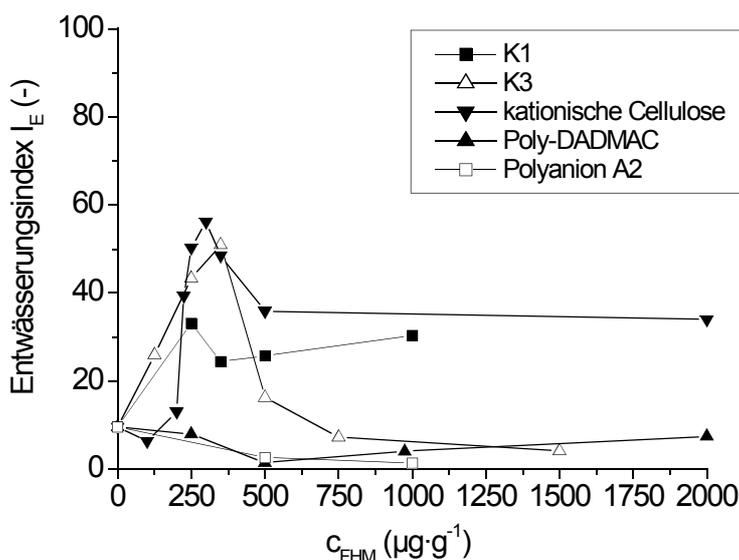


Abbildung 6.3-3: Entwässerungsindex I_E als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von Drageeschlamm DS1 ($TR = 10.8\%$).

Bei der Druckfiltration von DS1 wird durch das kationische Cellulosederivat bei einer Konzentration von $300 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ein höherer maximaler I_E -Wert ($I_{E,\text{max}} = 56$) als durch synthetische FHM erzielt. Die kationische Cellulose bewirkt auch bei Dosierungen oberhalb des Optimums ($500 - 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) eine bessere Entwässerbarkeit der technischen Suspension, die I_E -Werte liegen auf einem konstanten Niveau von $I_E \approx 35$.

Poly-DADMAC und das Polyanion A2 bewirken an DS1 eine sehr starke Stabilisierung. Bei Konzentrationen von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC oder Polyanion A2 werden geringe Entwässerungsindices von $I_E = 1.5$ erhalten. Bei höheren Konzentrationen ($> 500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) steigen die durch Poly-DADMAC erhaltenen I_E -Werte wieder an; bei $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht der Entwässerungsindex das Niveau der unkonditionierten Suspension.

Elektrophoretische Messungen (Abb. 6.3-4) zeigen, dass bei Konzentrationen von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC ein negatives Zetapotential von $\zeta = -18 \text{ mV}$ vorliegt, während der Ladungsnullpunkt ($\zeta = 0 \text{ mV}$) im Bereich von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht wird. Die starke Stabilisierung des Drageeschlammes, die bei einer Konzentration von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC beobachtet wird, sollte daher nicht durch eine Partikelumladung (Überdosierung) hervorgerufen sein.

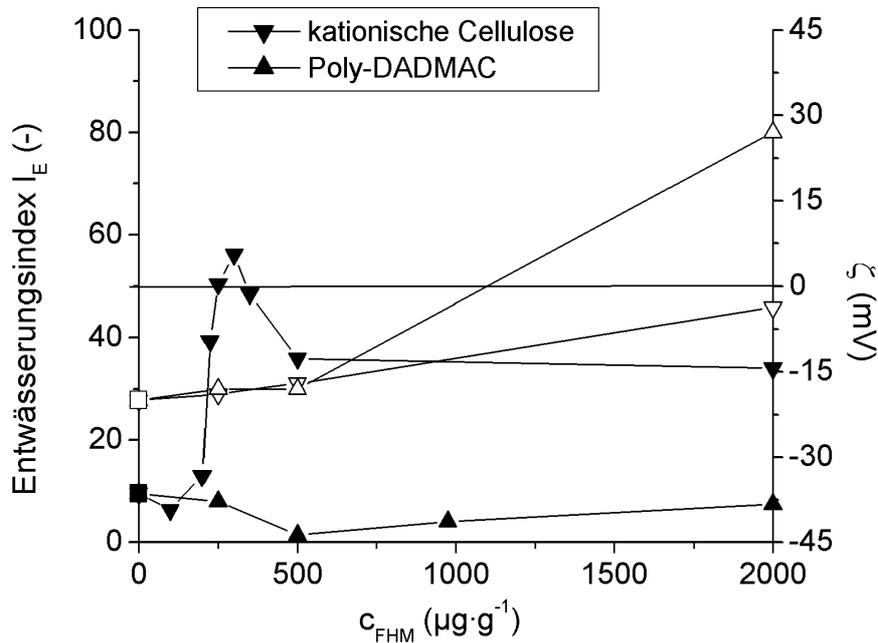


Abbildung 6.3-4: Entwässerungsindex I_E (ausgefüllte Symbole) und Zetapotential ζ (offene Symbole) als Funktion der FHM-Konzentration bei der Flockung von Drageeschlamm DS1 ($TR = 10.8\%$) mit kationifizierter Cellulose und Poly-DADMAC.

Das kationifizierte Cellulosederivat zeigt ein Flockungsoptimum bei negativen Zetapotentialen ($\zeta \approx -19$ mV), was auf eine Verbrückungsflockung nach dem Brückenbildungsmodell deuten könnte. Eine Mosaikhaftungsflockung, bei der das Flockungsoptimum am Ladungsnullpunkt des Zetapotentials auftritt und die für hochgeladene, kurzkettige Polykationen charakteristisch ist, lässt sich im Falle der kationischen Cellulose an DS1 nicht belegen.

Für die Entwässerung der technischen Suspension DS2 (Abb. 6.3-5) sind im Vergleich zu DS1 wesentlich höhere PTCA-Konzentrationen ($> 4000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) erforderlich. Im untersuchten Konzentrationsbereich bis $5000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ wird keine Restabilisierung (Abnahme des I_E) beobachtet. Hochkationische FHM, wie K3 und K4, erbringen höhere I_E -Werte als das schwachkationische K1, bewirken aber auch sehr hohe Filtrattrübungen. Bei Dosierungen von $4000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ zeigen mit PTCA geflockte Suspensionen Trübungen, die sich messtechnisch nicht bestimmen lassen (Messbereich: 0.01 - 9999 NTU).

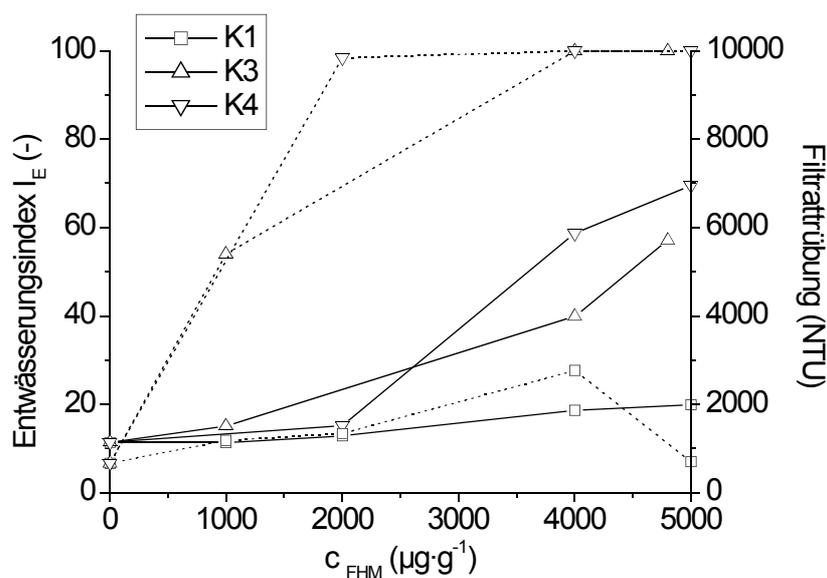


Abbildung 6.3-5: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrattrübung (---) als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von Drageeschlamm DS2 (TR = 8.3 %).

Geringste Filtrattrübungen werden gemessen, wenn die Filtratabscheidung sehr gering ist und sich kein Filterkuchen ausgebildet hat. Bei der Filtration unkonditionierter DS2-Suspensionen wird eine nur sehr geringe Filtratausbeute erzielt ($I_E = 11$), die Trübungswerte liegen im Bereich von 700 NTU. Diese sehr geringen Trübungen sind auf das Verstopfen der Filterporen durch dicht gepackte Feinststoffe zurückzuführen, wobei, wie bei einer Tiefenfiltration, Trübstoffe zurückgehalten werden. Eine Konditionierung von DS2 mit hochkationischen PTCA ($\tau \geq 30\%$) bewirkt ein Agglomerieren der Feinststoffe, die sich nun weniger dicht packen lassen. Mit einsetzender Kuchenbildung nimmt die Filtratabscheidung zu und die Filtrattrübung steigt sprunghaft an, da auch Feinststoffe mit der wässrigen Phase den Filter passieren. Bei FHM-Konzentrationen von $4000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K3 und K4 werden I_E -Werte von 40 und 60 erzielt. Bei diesen Dosierungen liegen die Trübungswerte bereits ausserhalb des Messbereichs. Das schwachkationische FHM K1 bewirkt an DS2 keine höhere Entwässerbarkeit, bei geringer Filtratdurchlässigkeit ($I_E = 18$) werden Trübungen < 3000 NTU gemessen.

Für Flockungs- und Entwässerungsuntersuchungen an Drageeschlamm DS3 wurde, neben PTCA-FHM und Poly-DADMAC, als Bio-Polymer eine kationifizierte Stärke eingesetzt, da das an DS1 sehr effektive Cellulosederivat nicht mehr zur Verfügung stand.

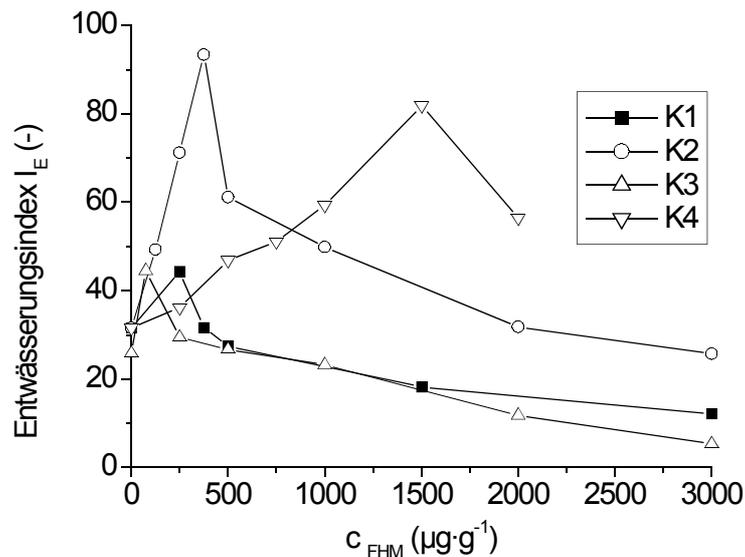


Abbildung 6.3-6 Entwässerungsindex I_E als Funktion der FHM-Konzentration bei der Flockung und Entwässerung von Drageeschlamm DS3 mit PTCA-FHM ($TR = 8.3\%$).

Die Entwässerungskurven der PTCA-FHM an DS3 (Abb. 6.3-6) zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die an DS1 erhaltenen Entwässerungskurven. Bei FHM-Konzentrationen oberhalb des Maximums setzt eine Stabilisierung der Suspension DS3 ein.

Durch PTCA K1 wird bei einer Konzentration von $250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ein geringerer maximaler I_E -Wert ($I_{E,\text{max}} = 44$) als durch die höherkationischen FHM K2 und K4 erzielt. Im Gegensatz zu DS1 zeigt FHM K3 aber an DS3 keine höhere Entwässerseffektivität als K1. Ein maximaler $I_{E,\text{max}}$ von 44 wird bei einer Dosierung von $75 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ gemessen. Die Kurven der PTCA K2 und K3 zeigen Maxima mit hohen I_E -Werten ($I_E > 80$) bei unterschiedlichen Konzentrationen ($375 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K2, $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K4).

Die kationische Stärke erbringt an DS3 (Abb. 6.3-7) einen maximalen Entwässerungsindex von $I_{E,\text{max}} = 56$ bei einer Konzentration von $75 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Bei höherer Dosierung setzt eine Stabilisierung der Suspension ein; die I_E -Werte gehen auf $I_E = 22$ zurück. Poly-DADMAC zeigt an DS3 bei Konzentrationen $\geq 250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ keine Zunahme der Entwässerbarkeit. Bei einer Dosierung von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ nimmt der Entwässerungsindex von $I_E \approx 40$ auf $I_E = 35$ ab und erreicht erst bei höheren Konzentrationen wieder das Niveau der ungeflockten Suspension.

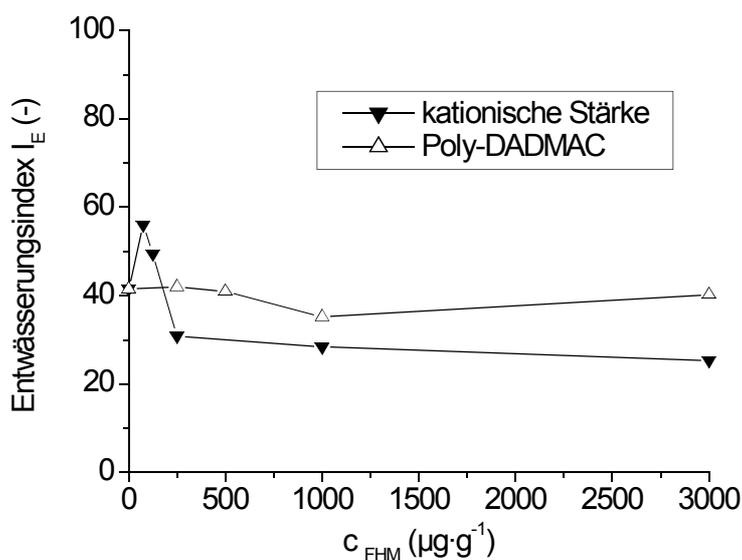


Abbildung 6.3-7: Entwässerungsindex I_E als Funktion der FHM-Konzentration bei der Flockung und Entwässerung von Drageeschlamm DS3 mit kationifizierter Stärke und Poly-DADMAC (TR = 8.3 %).

Da von den Drageeschlämmen nur begrenzte Mengen zur Verfügung standen, mussten die Flockungsuntersuchungen an den technischen Dragiersuspensionen auf ausgewählte FHM beschränkt werden. So konnte für das Polyanion A2 an DS3 keine vollständige Entwässerungskurve gemessen werden. Bei Konzentrationen von 250 und 500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ A2 wurden an DS3 Entwässerungsindices von 28 und 16 erhalten, die auf eine Stabilisierung der Suspension hindeuten (DS3 ohne FHM: $I_E = 47$).

An den verschiedenen Dragiersuspensionen bewirkten die kationischen FHM eine maximale Flockung bei sehr unterschiedlichen Konzentrationen. An DS1 wurden maximale I_E -Werte bei Dosierungen $< 500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erzielt. Für die Entwässerung von DS3 waren höhere FHM-Konzentrationen bis zu 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erforderlich, während an DS2 bei Konzentrationen von 4000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ noch keine optimale Flockung erreicht wurde. Der höhere FHM-Bedarf bei der Flockung von DS2 kann auf den hohen Anteil kolloidaler Partikel ($d_p < 1 \mu\text{m}$) zurückgeführt werden (siehe Abb. 6.3-1).

Die geflockten Suspensionen zeigten sehr hohe Filtrattrübungen, die sich zumeist nicht messtechnisch bestimmen liessen. An DS1 und DS3 wurde bei hohen PTCA-Konzentrationen, die eine erschwerte Entwässerung bewirkten, eine Abnahme der Trübungen auf Werte > 7000 NTU beobachtet. An DS2 hingegen stieg die Filtrattrübung bei zunehmender Dosierung und ansteigenden I_E -Werten an.

Die Untersuchungen an den technischen Dragiersuspensionen zeigen, dass kationische Polyelektrolyte abhängig von der Produktionscharge bzw. Rezeptur unterschiedlich effektiv sind. Die Entwässerungskurven lassen keinen Bezug zwischen Entwässerungseffektivität und FHM-Kationizität erkennen.

Dennoch können anhand der Entwässerungskurven allgemeine Aussagen über das Flockungsverhalten von Drageesuspensionen getroffen werden. So zeigten die technischen Dragiersuspensionen DS1 und DS3 folgende Gemeinsamkeiten im Flockungs- und Entwässerungsverhalten:

- ♦ Die Entwässerungskurven kationischer FHM zeigen enge Flockungsbereiche. Bei Konzentrationen oberhalb des Flockungsoptimums setzt eine Restabilisierung ein.
- ♦ Polyacrylamide (PTCA) mit kationischen Ladungsanteilen $\tau \geq 20 \%$ erbringen höhere I_E -Werte als das schwachkationische FHM K1 ($\tau = 3 \%$).
- ♦ Poly-DADMAC bewirkt an DS1 bzw. DS3 bei Konzentrationen von 500 bzw. 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine erschwerte Entwässerbarkeit (geringere I_E -Werte als die ungeflockte Suspension). Bei höheren Konzentrationen wird wieder das Niveau ungeflockter Suspensionen erreicht.
- ♦ Kationische Cellulose- und Stärkederivate erbringen an DS1 und DS3 höhere maximale I_E -Werte als PTCA K1 und K3.
- ♦ Polyanion A2 stabilisiert die Suspensionen.

6.3.2 Flockungsuntersuchungen an Modellsuspensionen

Die Untersuchungen an Dragierungsabwässer ergaben, dass es sich bei diesen um komplexe Systeme handelt. Zur Simulation technischer Suspensionen wurden, basierend auf 1:1-Mischungen der Substrate Titandioxid und Talkum in deionisiertem Wasser, verschiedene Modellsuspensionen in mehreren aufeinanderfolgenden Stabilisierungs- und Destabilisierungsschritten erstellt, um sie den technischen Systemen anzunähern.

1:1-Mischungen der Modellsubstrate in deionisiertem Wasser weisen einen pH = 7.6 und ein Zetapotential von $\zeta = -21$ mV auf. Diese Modellsuspension DSM1 wurde unter Verwendung eines Tris-Puffers auf einen basischeren pH von 8.9 eingestellt (DSM10), und somit den technischen Systemen DS1 und DS2 (beide: pH = 9) angenähert. Durch die höhere Basizität zeigt die Modellsuspension DSM 10 ein negativeres Zetapotential von $\zeta = -37$ mV. Die technischen Abwassersuspensionen weisen aber bei einem basischen pH von 9 ein weniger negatives Zetapotential von ca. $\zeta = -20$ mV auf.

Da bei der Zuckerdragierung Calciumcarbonat eingesetzt wird (Rezepturen in Tab. 2.3-2), das auf Suspensionen destabilisierend wirkt, wurde die basische Modellsuspension DSM 10 durch Zugabe von Calciumcarbonat auf ein Zetapotential von $\zeta = -20$ mV eingestellt. An dieser Modellsuspension DSM 11, die durch ihren hohen Gehalt an zweiwertigen Calciumionen sehr instabil ist, wurde nachfolgend der Einfluss polymerer Dragieradditive auf das Entwässerungsverhalten untersucht. Poly-N-Vinylpyrrolidone (Kollidon) werden bei der Zucker- und der Filmdragierung eingesetzt. Polyacrylatmethacrylate (Kollicoat EMM30 D, Eudragit NE30 D) kommen als Filmbildner nur bei Filmdragierungsprozessen zum Einsatz. Da es sich aber bei Dragierungsabwässern, in dieser Arbeit als technische Dragiersuspensionen bezeichnet, tatsächlich um Mischungen unterschiedlicher Produktionsrückstände handelt, wurde die calciumcarbonathaltige Modellsuspension DSM 11 auch für Untersuchungen über den Einfluss von Polyacrylatmethacrylaten (Ethylacrylat-Methylmethacrylat-Copolymeren) auf das Flockungsverhalten eingesetzt.

In Tabelle 6.3-2 sind die wesentlichen Eigenschaften der 1:1-Modellsuspensionen im Vergleich zu den technischen Suspensionen DS1 und DS2 aufgeführt.

Tabelle 6.3-2: Eigenschaften technischer Suspensionen und der 1:1-Modellsuspensionen.

	pH	Zetapotential ζ (mV)	CaCO ₃
Dragiersuspension			
DS1	9	- 19	
DS2	9	- 21	
Modellsuspension			
DSM 1	7.6	- 20.9 ± 0.4	-
DSM 10	8.9	- 37.1 ± 0.5	-
DSM 11	8.9	- 20.3 ± 0.4	+

Die Untersuchungen an Modellsuspensionen sind folgendermassen untergliedert:

- ◆ Flockungsverhalten der FHM an den Substraten (Abschnitt 6.3.2.1)
- ◆ Einfluss des pH auf die Flockung (Abschnitt 6.3.2.2)
- ◆ Einfluss der FHM-Einrührzeit (Abschnitt 6.3.2.3)
- ◆ Einfluss von Calciumcarbonat (Abschnitt 6.3.2.4)
- ◆ Einfluss polymerer Dragieradditive (Abschnitt 6.3.2.5)

Eine Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 6.3.3.

6.3.2.1 Flockungs- und Adsorptionsuntersuchungen an den Substraten

In Abbildung 6.3-8 sind die Entwässerungs- und Trübungskurven von PTCA-FHM und Poly-DADMAC an Titandioxidsuspensionen gezeigt.

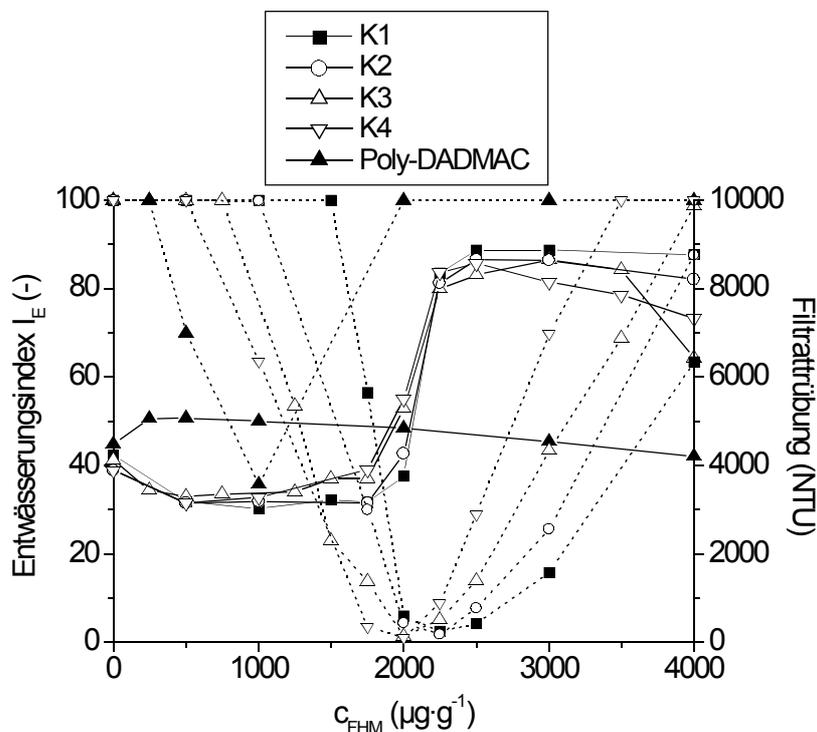


Abbildung 6.3-8: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrat-trübungen (- - -) als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von Titandioxidsuspensionen (TR = 8.3 %, pH = 7.5).

Kationische Polyacrylamide (K1 - K4) bewirken erst bei Konzentrationen von ca. 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine Destabilisierung der Titandioxidsuspension. Im Konzentrationsbereich von 250 bis 1750 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ hingegen zeigt die Suspensionen eine Stabilisierung, es werden geringere I_E -Werte als ohne FHM-Zusatz gemessen. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei der Flockung schwachsaurer Kaolinsuspensionen (pH = 3.7) mit Polyacrylamiden beobachtet.¹ Kationische Polyacrylamide wirken in geringer Konzentration peptisierend, da sie die Koagulation von Kaolinit durch Flächen(-)/Kanten(+)-Wechselwirkungen stören.

1 [Jasmund K, Lagaly G 1993]

Unkonditionierten Suspensionen zeigen sehr hohe Filtrattrübungen, die sich messtechnisch nicht ermitteln lassen ($> 10\,000$ NTU). Eine messbare Feinststoffabtrennung wird erst bei gemessenen FHM-Dosierungen erzielt, wofür bei abnehmender FHM-Kationizität höhere Konzentrationen erforderlich sind. Bei PTCA-Dosierungen $< 2000\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ wird eine Abnahme der Filtrattrübung beobachtet, obwohl die Entwässerungskurven bei diesen Konzentrationen noch keine Destabilisierung der Suspensionen zeigen. Im Gegensatz zu den Entwässerungskurven zeigen die Trübungskurven engere optimale Flockungsbereiche. Die Trübungskurven steigen nach Durchlaufen des Minimums schon bei geringer Überdosierung wieder an; auch die Stabilisierung der Feinststoffe setzt bei hohen kationischen Ladungsanteilen bei geringeren Konzentrationen ein.

Poly-DADMAC bewirkt bei einer Dosierung von $250\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ein Ansteigen der I_E -Werte von 45 auf 50. Im Konzentrationsbereich von $500 - 1000\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ wird eine minimale Filtrattrübung gemessen, die jedoch mit ca. 3600 NTU ($1000\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC) immernoch sehr hoch ist.

Bei der Flockung von Titandioxidsuspensionen mit PTCA-FHM wird nur innerhalb eines sehr engen Konzentrationsbereichs eine gute Entwässerung und hohe Filtratreinigung erzielt. Geringste Filtrattrübungen ($100 - 200$ NTU) werden bei PTCA-Konzentrationen im Bereich von $2000 - 2250\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erhalten, die noch keine ausreichende Entwässerung ($I_E = 50 - 60$) bewirken. Bei optimalen FHM-Dosierungen von $2250\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (K2, K3, K4) bzw. $2500\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (K1), die I_E -Werte von $78 - 83$ erbringen, werden hohe Trübungswerte im Bereich von 420 NTU (K1) bis 875 NTU (K4) gemessen. Mit zunehmender Konzentration werden geringere Entwässerungsindices gemessen, während die Filtrattrübung ansteigt.

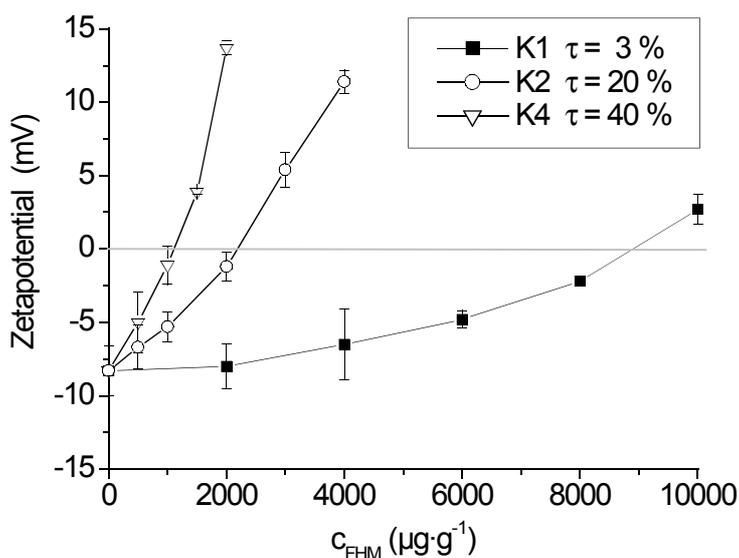


Abbildung 6.3-9: Zetapotentiale ζ von Titandioxidsuspensionen als Funktion der FHM-Konzentration ($\text{pH} = 7.5$).

Abbildung 6.3-9 zeigt die Zetapotentialkurven der geflockten Titandioxidsuspensionen. Ohne FHM-Zusatz wird an den Titandioxidsuspensionen bei einem pH-Wert von 7.5 ein Zetapotential von $\zeta = -8 \text{ mV}$ gemessen. PTCA-FHM wie K4 und K2 bewirken bei Konzentrationen von ca. $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (K4) und ca. $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (K2) ein neutrales Zetapotential ($\zeta = 0 \text{ mV}$). Das schwachkationische K1 ruft erst bei Konzentrationen $> 9000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine Umladung der TiO_2 -Partikel hervor.

Eine optimale Flockung bezüglich Entwässerung und Filtrattrübung wird durch das hochgeladene FHM K4 bei Konzentrationen im Bereich von $c_{\text{opti}} \approx 2100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht, bei denen die Suspensionen bereits stark positive Zetapotentiale von $\zeta \approx +14 \text{ mV}$ aufweisen. Das Flockungsoptimum von K2 hingegen liegt im Bereich des Ladungsnullpunktes, K1 bewirkt eine maximale Filtratreinigung und gleichzeitig hohe Entwässerung bei deutlich negativeren Zetapotentialen. Die bei der Druckfiltration gemessenen optimalen Flockungsbereiche zeigen bei Gegenüberstellung mit den Zetapotentialkurven, dass die Flockung von TiO_2 -Partikeln überwiegend nach dem Verbrückungsmechanismus erfolgt.

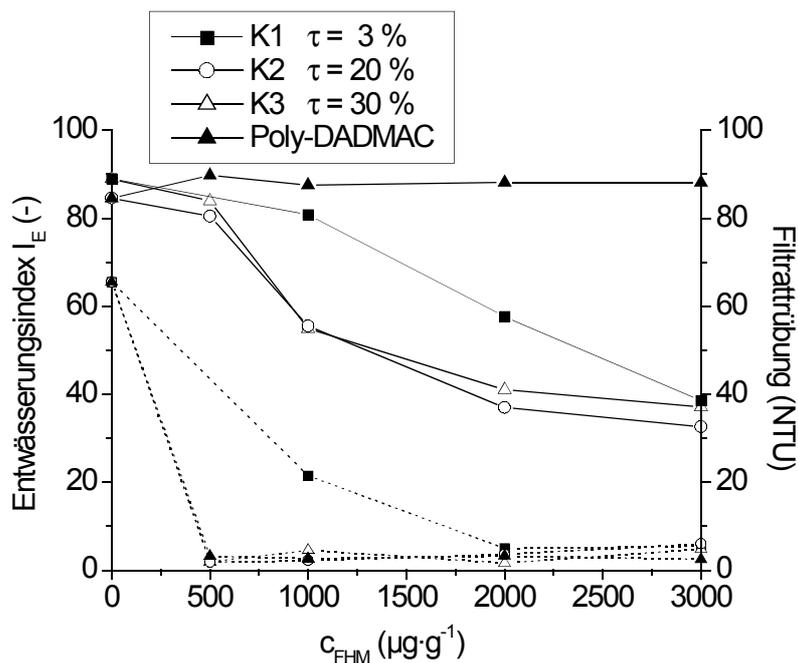


Abbildung 6.3-10: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrattrübungen (- - -) als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von Talkumsuspensionen ($TR = 8.3\%$, $pH = 7.5$).

Talkumsuspensionen sind im Vergleich zu TiO_2 sehr instabil (Abb. 6.3-10); sie sind auch ohne FHM-Konditionierung sehr leicht entwässerbar ($I_E > 80$) und zeigen im Vergleich zu Titandioxidsuspensionen nur sehr geringe Trübungen (Faktor > 150). Kationische Polyacrylamide stabilisieren Talkumsuspensionen, wobei höherkationische FHM bereits bei geringeren Konzentrationen als das schwachkationische K1 zu einer Abnahme der Entwässerbarkeit führen. Poly-DADMAC zeigt an dieser Suspension keine Stabilisierungswirkung. Bei einer Dosierung von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC nimmt die Entwässerbarkeit der Talkumsuspensionen von $I_E = 84$ auf $I_E = 90$ zu. Polykationen mit Ladungsanteilen $> 3\%$ bewirken bei Konzentrationen von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine Abnahme der Filtrattrübung von ca. 65 NTU auf Werte $< 3 \text{ NTU}$; durch K1 wird erst bei Dosierungen im Bereich von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine vergleichbare Filtratreinigung erzielt.

6.3.2.2 Einfluss des Suspensions-pH

In Abbildung 6.3-11 sind die Zetapotentialkurven von PTCA-FHM und Poly-DADMAC an den Modellsuspensionen bei unterschiedlichem pH-Werten (DSM 1, DSM 10) gegenübergestellt.

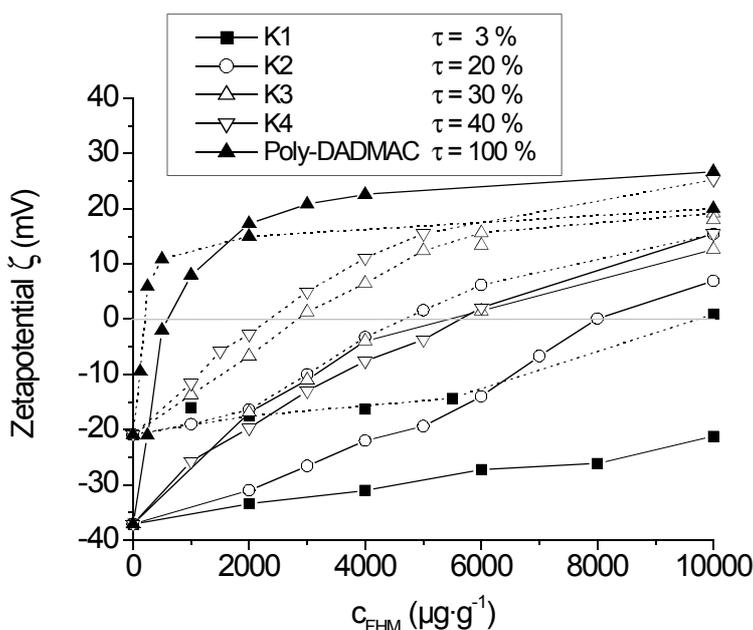


Abbildung 6.3-11: Zetapotentiale der Modellsuspensionen DSM 1 (...) und DSM 10 (—) als Funktion der FHM-Konzentration (DSM 1: pH = 7.6, DSM 10: pH = 8.9).

Bei höherer Basizität zeigen unkonditionierte Modellsuspensionen ein negativeres Zetapotential (pH 8.9: $\zeta = -37$ mV ; pH 7.6: $\zeta = -21$ mV); der Ladungsnullpunkt ($\zeta = 0$ mV) wird bei pH 8.9 erst bei höheren FHM-Konzentrationen erreicht.

Bei einem pH von 7.6 (DSM 1) wird ein Zetapotential von Null bei einer Poly-DADMAC-Konzentrationen von ca. $200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ gemessen. Bei einem pH von 8.9 liegt der Ladungsnullpunkt in Konzentrationsbereich von $500 - 750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC.

Im Falle der starkkationischen PTCA K3 und K4 verdoppelt sich bei höherer Basizität der FHM-Bedarf zum Erreichen des isoelektrischen Punktes, Ladungsnullpunkte des Zetapotentials werden bei K3/K4-Konzentrationen von $2250 - 2750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (pH 7.6) bzw. ca. $5500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (pH 8.9) gemessen. Für das FHM K1 wurde bei pH 7.6 ein neutrales Zetapotential bei einer Dosierung von ca. $10\,000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ermittelt. Bei pH 8.9 liegt der isoelektrische Punkt ausserhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs.

Die Ergebnisse von Flockungsuntersuchungen mit PTCA-FHM an DSM 1 und DSM 10 zeigen die Abbildungen 6.3-12 und 6.3-13.

Bei einem Suspensions-pH von 7.6 (DSM 1, Abb. 6.3-12) zeigen PTCA-FHM mit $\tau \geq 20\%$ ein Flockungsoptimum bei Konzentrationen im Bereich von $750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, während durch K1 ($\tau = 3\%$) ein maximaler I_E -Wert von 91 bei $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erzielt wird. FHM mit höheren kationischen Ladungsanteilen erbringen geringere maximale I_E -Werte als K1. So nimmt der maximale I_E mit zunehmender Kationizität von 85 (K2) über 78 (K3) auf 69 (K4) ab. Bei höheren Konzentrationen bewirken K2 bis K4 eine zunehmende Restabilisierung der Modellsuspension. Die I_E -Werte gehen auf das Niveau der ungeflockten Suspension zurück. Diese Restabilisierung tritt proportional der FHM-Kationizität bei geringeren Konzentrationen ein. Maximale Destabilisierungen und einsetzende Restabilisierungen werden bei negativen Zetapotentialen (Konzentrationsbereich $< 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Abb. 6.3-11) beobachtet.

Ein höherer Suspensions-pH von 8.9 (DSM 10, Abb. 6.3-13) bewirkt eine Verschiebung des Flockungsoptimums zu höheren Konzentrationen. Der FHM-Bedarf zur Erzielung maximaler I_E erhöht sich um $250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. FHM mit $\tau \geq 20\%$ zeigen bei pH 8.9 maximale I_E -Werte bei Dosierungen von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, das schwachkationische K1 ruft an DSM 10 erst bei einer Konzentration von $1250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine maximale Entwässerung hervor.

Im Vergleich zu Titandioxidsuspensionen werden an den Modellsuspensionen DSM 1 und DSM 10 geringere Filtrattrübungen gemessen, da sie weniger Titandioxid enthalten. Wie an Titandioxid treten an DSM 1 und 10 minimale Trübungen bereits bei Konzentrationen unterhalb des Entwässerungsoptimums auf. Mit ansteigender Basizität wird eine Zunahme der Filtrattrübung beobachtet. Die optimalen Flockungsbereiche bezüglich der Filtrattrübung stimmen bei einem pH von 7.6 für alle PTCA-FHM überein, bei Konzentrationen $> 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ lässt sich aufgrund starker Streuung der NTU-Werte kein signifikanter Einfluss der FHM-Kationizität auf die Filtratreinigung feststellen. An DSM 10 (pH = 8.9) zeigt FHM K1 einen sehr engen Flockungsbereich; bei Konzentrationen von 500 und $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ werden Trübungswerte > 3000 NTU erhalten. FHM höherer Kationizität zeigen bezüglich der Filtrattrübung ein grösseres Flockungsfenster. Im Konzentrationsbereich von $250 - 3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ werden Trübungen < 1000 NTU gemessen. Die Trübungskurven zeigen zudem eine starke Ladungsabhängigkeit. Bei einer Dosierung von $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ wird für das starkkationische K4 eine Trübung von 145 NTU ermittelt; mit abnehmenden Ladungsanteilen steigen die Trübungswerte von 689 NTU (K3) auf 967 NTU (K2) an.

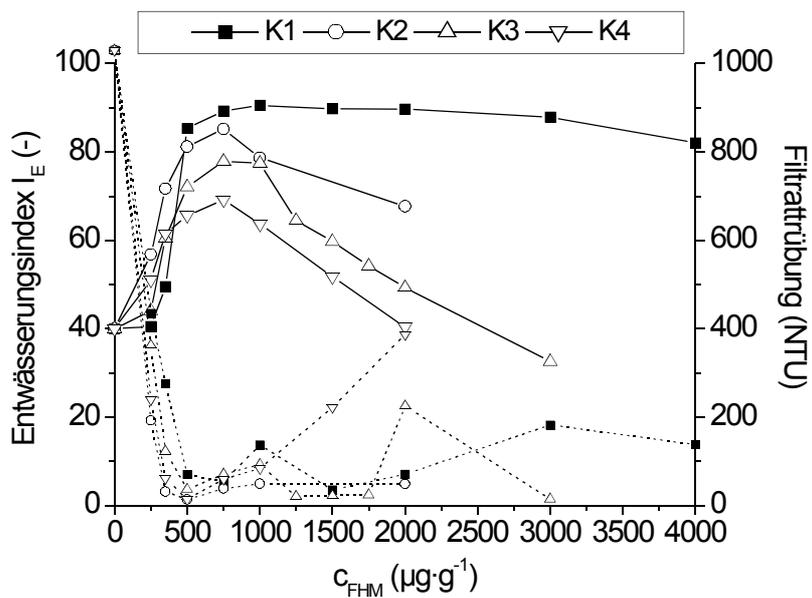


Abbildung 6.3-12: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrattrübung (---) als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von DSM 1 (TR = 8.3 %, pH = 7.6).

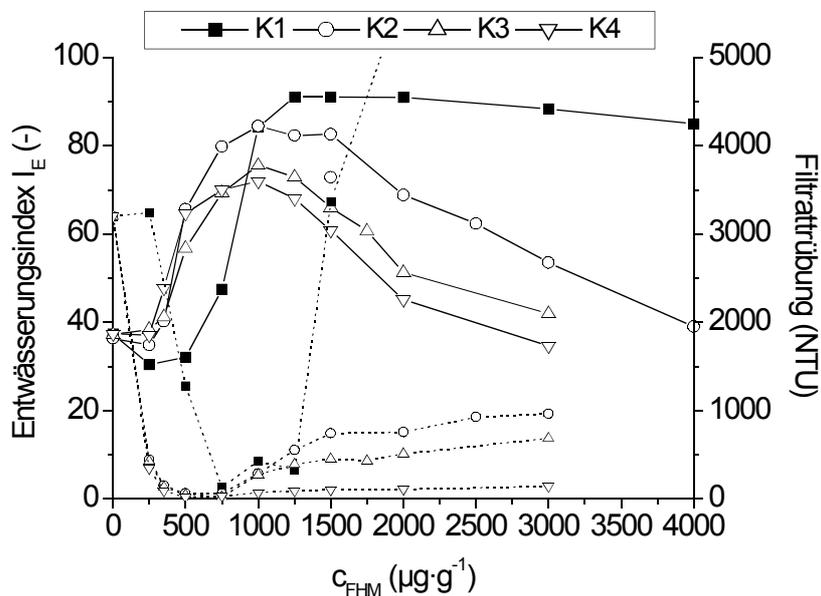


Abbildung 6.3-13 Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrattrübung (---) als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von DSM 10 (TR = 8.3 %, pH = 8.9).

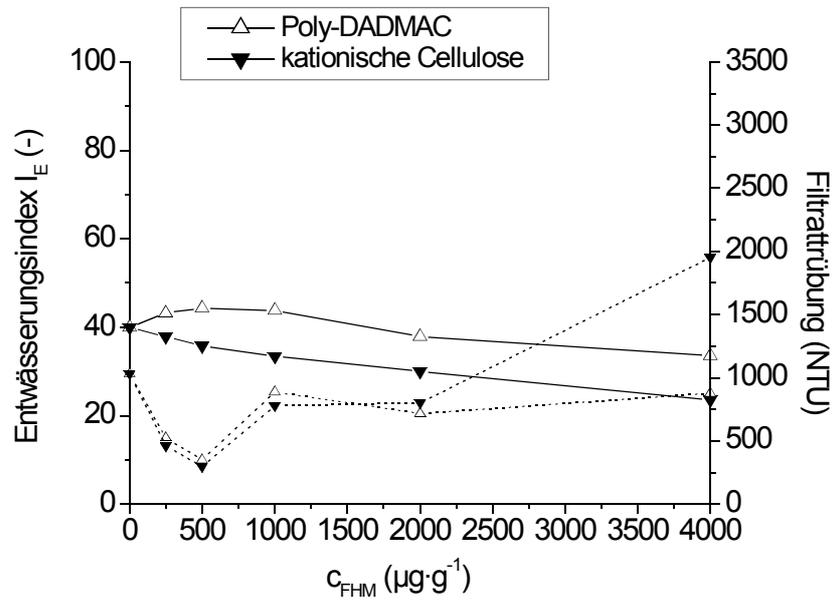


Abbildung 6.3-14: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrattrübung (- - -) als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von DSM 1 (TR = 8.3 %, pH = 7.6).

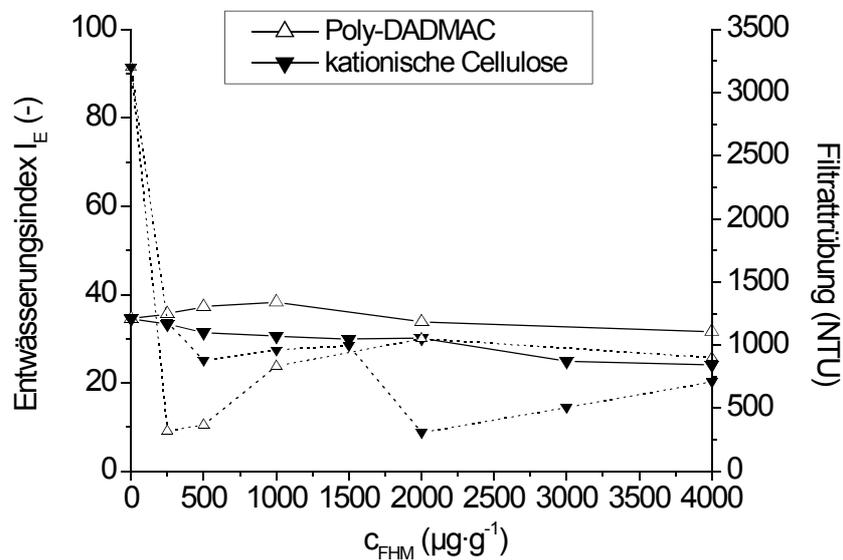


Abbildung 6.3-15: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrattrübung (- - -) als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von DSM 10 (TR = 8.3 %, pH = 8.9).

In den Abbildungen 6.3-14 und 6.3-15 sind die Ergebnisse von Flockungsuntersuchungen mit Poly-DADMAC und kationifizierter Cellulose an den Modellsuspensionen DSM1 und DSM 10 gezeigt.

Poly-DADMAC erweist sich an den Modellsuspensionen als wenig effektiv; bei Konzentrationen von ca. $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (DSM 1) bzw. $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (DSM 10) werden im Vergleich zu den ungeflockten Suspension geringfügig höhere I_E -Werte gemessen. Bei höheren Poly-DADMAC-Konzentrationen nimmt die Entwässerbarkeit ab. Ohne FHM-Zusatz werden an DSM 1 und DSM 10 Entwässerungsindices von $I_E = 40$ bzw. 35 erhalten. Bei Poly-DADMAC-Konzentrationen von $4000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ gehen die I_E -Werte auf 34 bzw. 32 zurück. Das kationische Cellulosederivat bewirkt an den Modellsuspensionen keine hohe Entwässerbarkeit, wie es am technischen Schlamm DS1 beobachtet wurde. Im untersuchten Konzentrationsbereich wird bei zunehmender Dosierung eine Abnahme der Entwässerbarkeit beobachtet. Bei Zusatz von $4000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ kationischer Cellulose werden an beiden Suspensionen I_E -Werte von 24 erhalten.

Poly-DADMAC und kationische Cellulose bewirken an diesen Modellsuspensionen eine Abnahme der Filtrattrübung. An DSM 1 werden minimale Trübungen von ca. 300 NTU bei Konzentrationen von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ gemessen. Bei einem basischeren pH von 8.9 (DSM 10) nehmen die Trübungswerte von 3200 NTU auf ca. 300 NTU ab. Poly-DADMAC erzielt eine maximale Feinstoffabtrennung bei einer Dosierung von $250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, die optimale Flockungskonzentration der Cellulose liegt bei $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

6.3.2.3 Einfluss der Rührzeit

Die Entwässerungskurven der PTCA-FHM mit $\tau \geq 20\%$ zeigen bei Konzentrationen oberhalb des Entwässerungsoptimums eine Abnahme der I_E -Werte. Da als Ursache hierfür eine zu kurze FHM-Eintrührzeit in Betracht kommt, wurden an Modellsuspensionen Entwässerungskurven bei Rührzeiten von 1, 3 und 5 Minuten aufgenommen.

Die Entwässerungskurven des starkkationischen FHMs K4 (Abb. 6.3-16) zeigen unabhängig von der Konditionierungszeit Entwässerungsoptima bei Konzentrationen von $750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Bei dreiminütiger Einrührzeit wird an DSM 1 ein maximaler I_E von 73 erzielt, während bei Einrührzeiten von 1 und 5 Minuten ein geringerer Entwässerungsindex ($I_{E,\text{max}} = 69$ bzw. 68) erhalten wird.

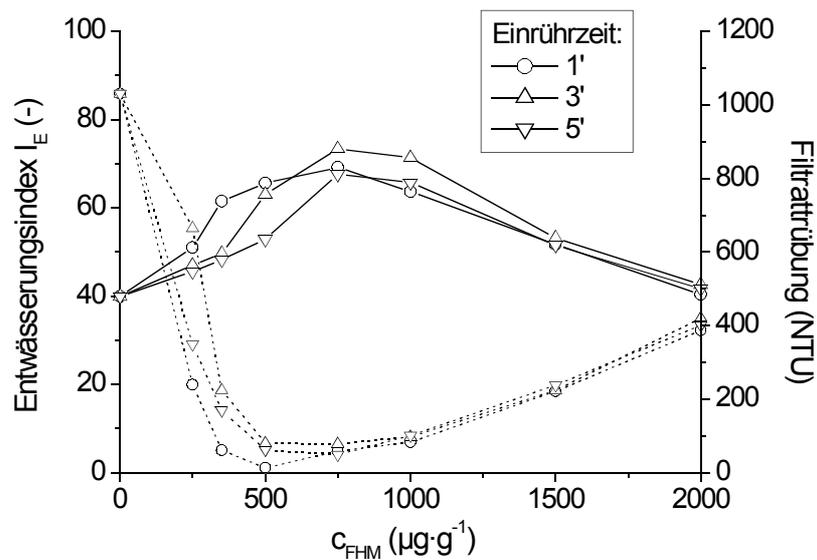


Abbildung 6.3-16: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrattrübung (- - -) als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von DSM 1 mit PTCA K4 bei unterschiedlichen Einrührzeiten ($TR = 8.3 \%$, $pH = 7.5$).

Unabhängig von der Rührzeit wird bei Konzentrationen $> 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine Abnahme der I_E -Werte festgestellt. Bei Konzentrationen von $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ geht die Entwässerbarkeit auf das Niveau der ungeflockten Suspension zurück ($I_E = 40 - 43$). Die einsetzende Restabilisierung bei Dosierungen $> 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ zeigt sich auch in einer Zunahme der Filtrattrübungen. Die Trübungen steigen im Konzentrationsbereich von $1000 - 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ von durchschnittlich 100 NTU auf 400 NTU an. Bei Flockungsuntersuchungen an der Drageemodellsuspension DSM1 werden bei dreiminütiger Konditionierung höchste maximale I_E -Werte erzielt. Die Entwässerungskurven zeigen bei zunehmender Einrührzeit eine Verschiebung zu höheren Konzentrationen. Im Konzentrationsbereich unterhalb des Flockungsoptimums sind für vergleichbare Entwässerungsgrade (I_E) bei längeren Konditionierungszeiten höhere FHM-Dosierungen notwendig. Bei hohen Dosierungen ($1500 - 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K4) hingegen wird kein Einfluss der Rührzeit auf die Entwässerung beobachtet. Die Abnahme der I_E -Werte bei hohen FHM-Konzentrationen (Abb. 6.3-12, 6.3-13) ist demnach nicht auf eine zu kurze Einrührzeit zurückzuführen. Bei Konzentrationen oberhalb des Flockungsoptimums ($C_{I_E, \text{max}}$) setzt eine sterische Stabilisierung (kombiniert mit elektrostatischen Wechselwirkungen) ein, wie sie auch bei der Adsorption von Polykationen an Latexpartikeln beobachtet wird.¹

1 [Fuchs A, Killmann E 2001]

6.3.2.4 Einfluss zweiwertiger Kationen

Zur Simulation technischer Dragiersuspensionen wurde unter Verwendung von Calciumcarbonat eine basische Modellsuspension (DSM 11, pH = 8.9) erstellt. Das Zetapotential dieser Suspension entspricht mit $\zeta = -20$ mV der Modellsuspension DSM 1 und den technischen Drageeschlämmen DS1 und DS2.

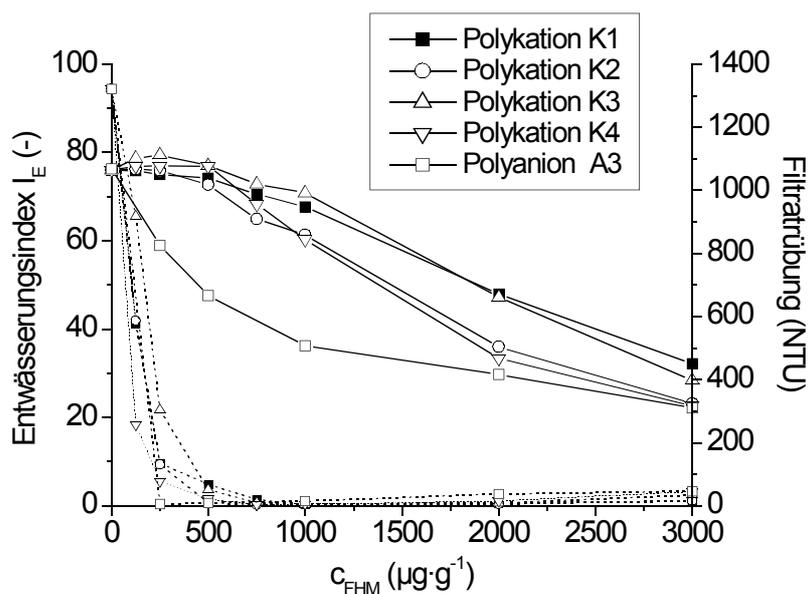


Abbildung 6.3-17: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrat-trübung (- - -) als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von DSM 11 (TR = 8.3 %, pH = 8.9).

Zweiwertige Calciumionen bewirken durch Komprimierung der diffusen Doppelschicht eine Destabilisierung der Suspension. Ohne Zusatz von FHM werden I_E -Werte von 76 erhalten. Bei Flockung von DSM 11 mit kationischen Polyacrylamiden (Abb. 6.3-17) tritt bei FHM-Konzentrationen $> 500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine kationizitätsabhängige Stabilisierung der Suspension ein; die I_E -Werte gehen bei Dosierungen von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ auf 68 (K1) bzw. ca. 61 (K2, K4) zurück. Durch PTCA K3 jedoch werden vergleichbare I_E -Werte wie durch K1 erhalten. Trotz hoher kationischer Ladungsanteile ($\tau = 30\%$) bewirkt K3 im Konzentrationsbereich von $1000 - 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine geringere Stabilisierung als K2 oder K4. Da die Entwässerungs- (Abb. 6.3-12, 6.3-13) und Zetapotentialkurven (Abb. 6.3-11) von K3 an DSM 1 und DSM 10 einer Kationizität zwischen $\tau = 20\%$ und $\tau = 40\%$ entsprechen und keine Auffälligkeiten zeigen, sollte die Gegenwart zweiwertiger Kationen einen Einfluss auf die Lösungsstruktur von PTCA K3 haben.

Das hochmolekulare Polyanion A3 bewirkt ebenfalls eine starke Stabilisierung der suspendierten Partikel. Bereits bei einer Dosierung von $250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ geht die Entwässerbarkeit der Suspension von $I_E = 76$ auf $I_E = 59$ zurück.

Durch hochmolekulare Polyacrylamide wird unabhängig vom Ladungscharakter eine gute Filtratreinigung erzielt. Durch Zusatz von $750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ FHM geht die Filtrattrübung von ca. 1300 NTU auf Trübungswerte < 10 NTU zurück. Auch bei hohen Konzentrationen von $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, die eine starke Stabilisierung der Suspension bewirken, werden Trübungswerte < 50 NTU gemessen.

Durch kationische PTCA mit $\tau = 20 - 40\%$ (K2,K4) wird an DSM 11 der Ladungsnullpunkt des Zetapotentials bei Konzentrationen von ca. 2000 - 3000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht (Abb. 6.3-18). Das schwachkationische K1 bewirkt auch bei einer Konzentrationen von 10 000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ noch keine Umladung der Suspension.

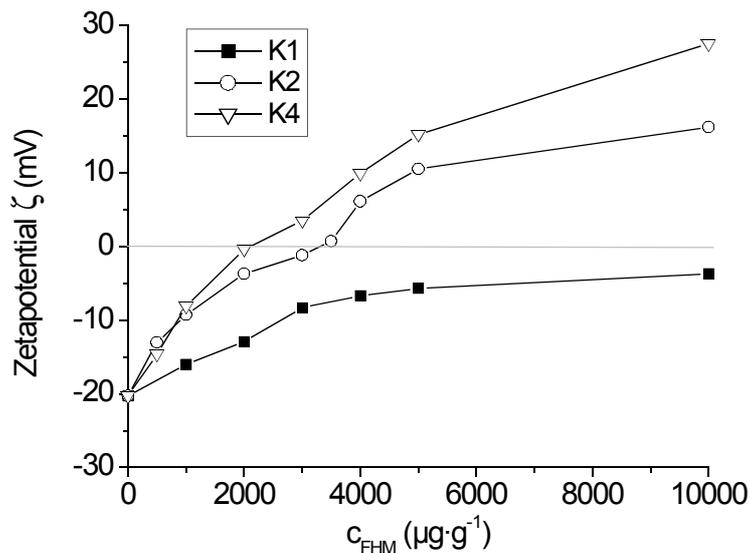


Abbildung 6.3-18: Zetapotentiale der Modellsuspension DSM 11 als Funktion der FHM-Konzentration ($\text{pH} = 8.9$).

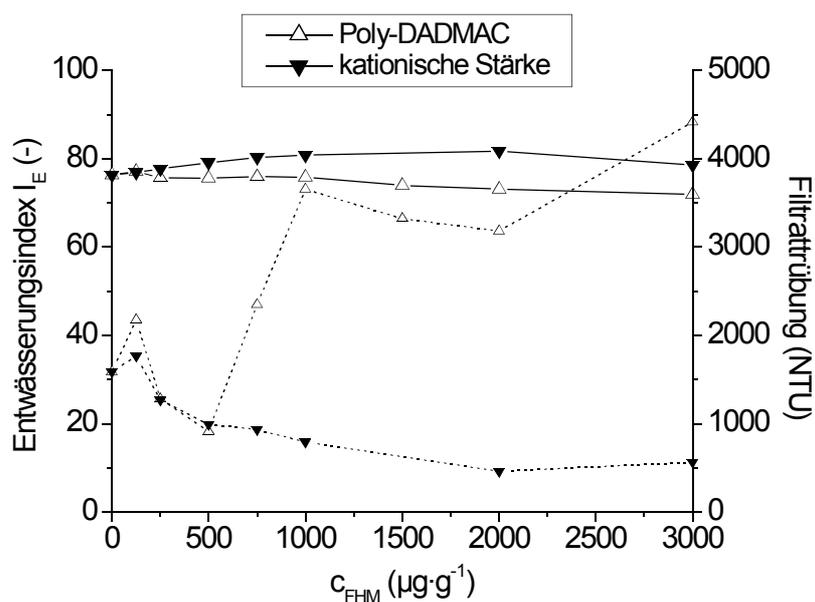


Abbildung 6.3-19: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrattrübung (---) als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von DSM 11 ($TR = 8.3\%$, $pH = 8.9$).

Im Gegensatz zu hochmolekularen Polykationen bewirken Poly-DADMAC und die eingesetzte kationische Stärke (Abb. 6.3-19) keine signifikante Stabilisierung der Modellsuspension DSM 11. Die Entwässerungskurve von Poly-DADMAC zeigt im untersuchten Konzentrationsbereich bis $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine geringfügige Abnahme der I_E -Werte von 76 auf 72; die kationische Stärke bewirkt bei Konzentrationen von 1000 bis $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine leichte Destabilisierung der Suspension ($I_{E,\text{max}} = 81$).

Im Vergleich zu PTCA-FHM wird durch diese Polykationen eine geringere Filtratreinigung erzielt. Während die hochmolekularen Polykationen K1 bis K4 bei Konzentrationen von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Trübungswerte < 5 NTU erbringen, treten bei Flockung mit kationischer Stärke höhere Filtrattrübungen (> 450 NTU) auf.

Poly-DADMAC bewirkt an DSM 11 bei Konzentrationen $> 500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine starke Zunahme der Trübung, wie sie auch an Modell- (DSM 1 und DSM 10) und Titandioxidsuspensionen bei gleichen TiO_2 -Gehalten beobachtet wird.

Vergleich des Flockungsverhaltens von Polyelektrolyten an technischen Suspensionen und an Modellsuspensionen ohne polymere Additive

Hochgeladene PTCA-FHM wie K3 und K4 zeigten an den technischen Suspensionen DS1 und DS2 eine höhere Entwässerungseffektivität als das schwachkationische K1, durch welches an den Modellsuspensionen DSM 1 und DSM 10 höchste maximale I_E -Werte erzielt werden. (An DS3 zeigte K3 eine Effektivität wie K1; höchste I_E -Werte wurden an dieser Suspension durch K2 und K4 erzielt.)

Calciumcarbonat bewirkt eine Koagulation der Modellsuspension DSM 10. Durch Zugabe hochmolekularer Polyacrylamide wird eine Stabilisierung erreicht. (In Gegenwart zweiwertiger Kationen zeigt K3 ein Flockungsverhalten wie K1.)

Poly-DADMAC und kationifizierte Biopolymere (Cellulose, Stärke) zeigten an den technischen Dragiersuspensionen DS1 und DS3 ein anderes Flockungsverhalten als an den Modellsuspensionen. Biopolymere erbrachten an DS1 (kationifizierte Cellulose) und an DS3 (kationifizierte Stärke) höhere Entwässerungsergebnisse als die PTCA-FHM K1 und K3. Poly-DADMAC bewirkte bei der Flockung technischer Suspensionen eine erschwerte Entwässerbarkeit bei Konzentrationen von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (DS1) und $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (DS3). Bei höheren Konzentrationen stiegen die I_E -Werte wieder auf das Niveau ungeflockter Suspensionen an.

An den Modellsuspensionen hingegen zeigen Poly-DADMAC oder kationifizierte Biopolymere einen geringen Einfluss auf die Entwässerung.

Im Vergleich zu ungeflockten Suspensionen wird durch Poly-DADMAC an DSM 1 und DSM 10 bei optimaler Dosierung eine geringe Zunahme der Entwässerbarkeit (I_E -Werte: + 4) erreicht. Bei hohen Konzentrationen ($4000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) setzt eine Restabilisierung ein (I_E -Werte: - 3 bis - 6). An DSM 11 bewirkt Poly-DADMAC bei einer Dosierung von $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine geringe Stabilisierung (I_E -Werte: - 4). Die kationische Cellulose zeigt an DSM 1 und DSM 10 keine Wirksamkeit, bei zunehmender Dosierung tritt eine Stabilisierung der Modellsuspensionen (I_E -Werte: - 10 bis - 16) ein. Die kationische Stärke zeigt an DSM 11 keine Stabilisierungswirkung wie die synthetischen Polykationen, stattdessen wird bei ca. $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine höhere Filtratausbeute erzielt (I_E -Werte: + 5).

Das Flockungsverhalten der Modellsuspensionen, allein basierend auf den Substraten Titandioxid, Talkum und Calciumcarbonat, entspricht nicht dem der technischen Dragierungsabwässer. Zwecks Angleichung der Modelle an die technischen Systeme wurde der Einfluss polymerer Additive auf das Flockungsverhalten der Modellsuspensionen untersucht.

6.3.2.5 Einfluss polymerer Dragieradditive

6.3.2.5.1 Polyvinylpyrrolidon

Poly-N-Vinylpyrrolidone (PVP, Handelsnamen: Kollidon[®], Plasdone[®], Luviskol[®], Periston[®]; Strukturformel: Abb. 6.3-20) werden bei der Zucker- und Filmdragierung als Dispergiermittel für Pigmente oder Filmbildner eingesetzt. Die Molmassen werden im allgemeinen durch Angabe des viskosimetrisch ermittelten K-Wertes nach Fikentscher charakterisiert. Die im Handel erhältlicher Typen haben K-Werte von 15 - 90. PVP ist chemisch sehr stabil und biologisch indifferent.¹

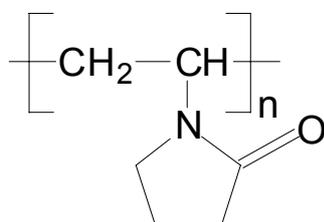


Abbildung 6.3-20: Strukturformel von Polyvinylpyrrolidon

Zur Simulation von Zuckerdragierungssuspensionen wurden Polyvinylpyrrolidone unterschiedlicher Molmassen (Kollidon[®] 30, $M_w = 44\ 000 - 54\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; Kollidon[®] 90F, $M_w = 1\ 000\ 000 - 1\ 500\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) der calciumcarbonathaltigen Modellsuspensionen DSM 11 zugesetzt. In den nachfolgenden Abbildungen sind die Ergebnisse von Flockungsuntersuchungen an DSM 11 bei Gegenwart von 0.5 Gew.-% Kollidon[®] 30 bzw. Kollidon[®] 90F gezeigt.

Polyvinylpyrrolidon Kollidon[®] 30 (Abb. 6.3-21) mit einer Molmasse von $M_w \approx 50\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bewirkt bei einer Konzentration von 0.5 Gew.-% keine erschwerte Entwässerbarkeit der Modellsuspension DSM 11. Ohne FHM-Zusatz wird ein I_E von 76 wie an unkonditionierter DSM 11 erhalten. Die Filtrattrübung ungeflockter DSM 11 wird durch 0.5 gew.-%ige Anteile an Kollidon[®] 30 von 1300 NTU auf ca. 1500 NTU erhöht.

Das hochmolekulare Kollidon[®] 90F ($M_w \approx 1\ 250\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Abb. 6.3-22) stabilisiert DSM 11 durch Zunahme der Suspensionsviskosität, 0.5 gew.-%ige Anteile bewirken einen verringerte Entwässerbarkeit ($I_E \approx 60$) und eine hohe Filtrattrübung (ca. 3800 NTU) der ungeflockten Suspension.

1 [Herrle K 1974] [Bühler V 1992] [Straub F 1980]

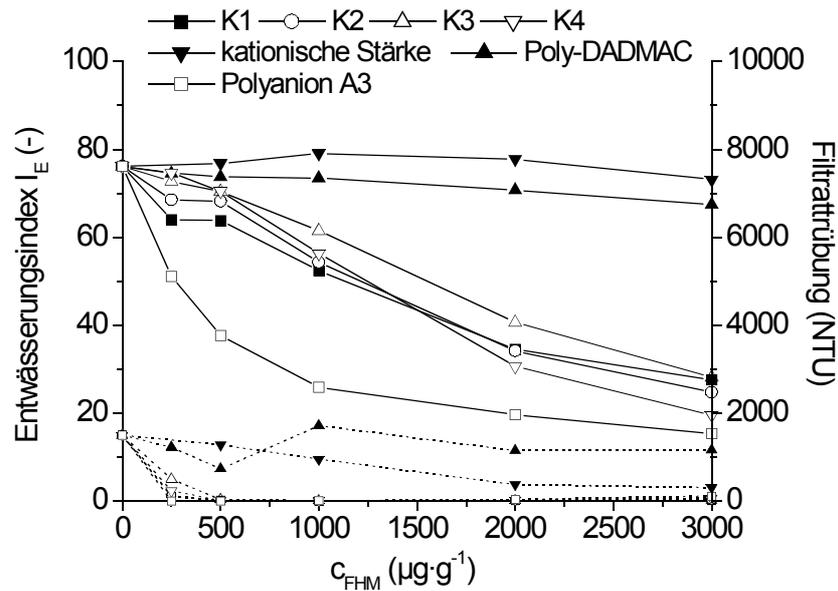


Abbildung 6.3-21: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrattrübung (- - -) als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von DSM 11 (TR = 8.3 %, pH = 8.9) mit 0.5 Gew.-% Kollidon® 30.

Hochmolekulare Polyacrylamide stabilisieren die Suspensionen mit Kollidon® 30 und Kollidon® 90F. Im Gegensatz zu Suspensionen ohne PVP (Abb. 6.3-17) bewirkt das schwachgeladene PTCA K1 in Gegenwart von Kollidon® bei Dosierungen $< 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine stärkere Abnahme der I_E -Werte als die hochgeladenen FHM K2 und K4. Durch PTCA K3 werden im Konzentrationsbereich von $1000 - 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ höhere I_E -Werte als durch K2 oder K4 erhalten, wie es auch an DSM 11 (Abb. 6.3-17) beobachtet wird. Anionische und kationische Polyacrylamide verringern die Filtrattrübung; auch bei hohen Polyelektrolyt-Konzentrationen ($3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) werden Trübungswerte < 100 NTU registriert

Poly-DADMAC und die kationische Stärke zeigen in Gegenwart von PVP ein Flockungsverhalten wie an DSM 11. Während Poly-DADMAC mit zunehmender Konzentrationen eine leichte Stabilisierung bewirkt, zeigt die kationische Stärke bei Konzentrationen von $1000 - 2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ein Entwässerungsoptimum. Bei der Flockung mit kationischer Stärke nehmen mit zunehmender Dosierung die Trübungswerte ab. Poly-DADMAC zeigt an beiden Suspensionen ein Trübungsminimum bei Konzentrationen von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Bei höherer Dosierung steigt die Filtrattrübung wieder an.

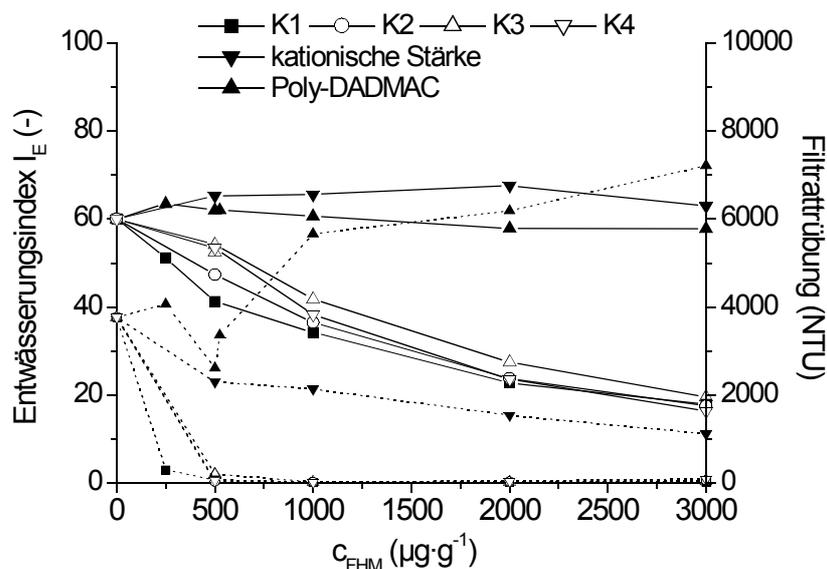


Abbildung 6.3-22: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrattrübung (---) als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von DSM 11 ($TR = 8.3 \%$, $pH = 8.9$) mit 0.5 Gew.-% Kollidon® 90F.

An der Suspension mit hochmolekularem Kollidon® 90F werden bei Konzentrationen $\geq 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC sehr hohe Trübungswerte (> 5600 NTU) gemessen, bei Suspensionen dem niedermolekularen PVP Kollidon® 30 liegen die maximalen Trübungen im Bereich der ungeflockten Suspension.

Der Einfluss von Kollidon® 30 auf das Flockungsverhalten von Poly-DADMAC, kationischer Stärke und PTCA K3 bei Abwesenheit von Calciumcarbonat wurde an Modellsuspensionen DSM 10 untersucht (Abb. 6.3-23).

Ein 0.5 oder 2.0 gew.-%iger Anteil Kollidon® 30 hat keinen Einfluss auf die Entwässerbarkeit der ungeflockten Suspension. Ohne FHM-Zusatz werden Entwässerungsindices von $I_E = 34 - 36$, wie an DSM 10, erhalten. Ungeflockte Modellsuspensionen mit 0.5 und 2.0 gew.-%igen Anteilen an Kollidon® 30 zeigen mit 1300 NTU (0.5 Gew.-%) und 2200 NTU (2.0 Gew.-%) geringere Filtrattrübungen als DSM 10 (3200 NTU).

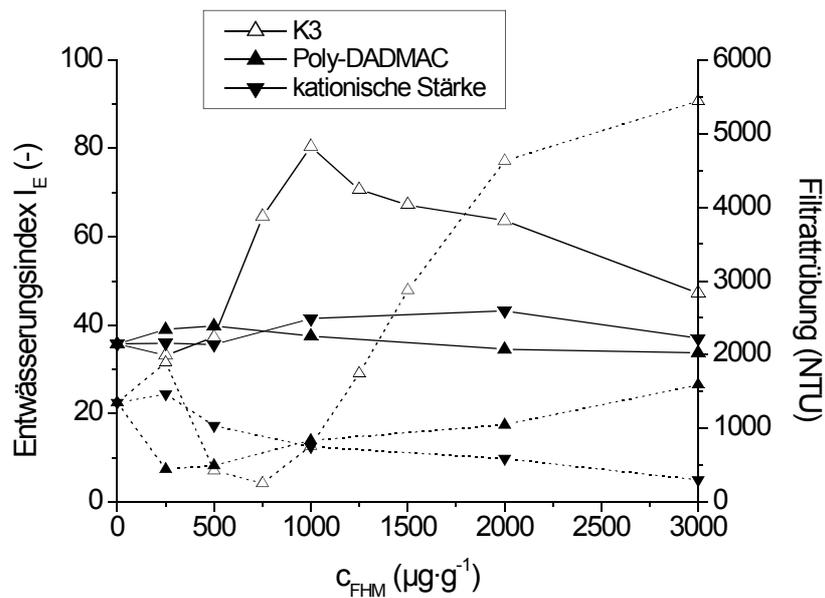


Abbildung 6.3-23: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrattrübung (- - -) als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von DSM 10 ($TR = 8.3 \%$, $pH = 8.9$) mit 0.5 Gew.-% Kollidon® 30.

Die Entwässerungs- und Trübungskurven von Poly-DADMAC und PTCA K3 an der Modellsuspension mit 0.5 gew.-%igem Anteil Kollidon® 30 (Abb. 6.3-23) entsprechen den an DSM 10 ermittelten Kurven (Abb. 6.3-13, 6.3-15).

Poly-DADMAC zeigt bei Konzentrationen $< 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ein Flockungsoptimum (Zunahme des I_E , geringste Filtrattrübungen) wie an DSM 10. Durch K3 wird bei einer Dosierung von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ein etwas höherer I_E als an DSM 10 erhalten ($I_E = 80$ statt 76). Im Vergleich zu DSM 10 treten aber bei Konzentrationen $> 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K3 sehr hohe Filtrattrübungen (Bereich: 1800 – 5500 NTU) auf.

6.3.2.5.2 Polyacrylatmethacrylate

Ethylacrylat-Methylmethacrylat-Copolymere (Handelnamen: Kollicoat[®] EMM 30 D, Eudragit[®] NE 30 D; Strukturformel: Abb. 6.3-24) werden zur Befilmung retardierender Arzneimittel eingesetzt.

In diesen Produkten beträgt das Verhältnis Ethylacrylat : Methylmethacrylat ca. 2 : 1; die Molmassen liegen bei ca. 800 000 g·mol⁻¹. Die wässrigen Dispersionen (TR: 30%) sind niedrigviskos (< 50 mPa·s bei $\dot{\gamma} = 250 \text{ s}^{-1}$) und enthalten 1.5%ige Anteile Nonoxynol als Emulgator.¹

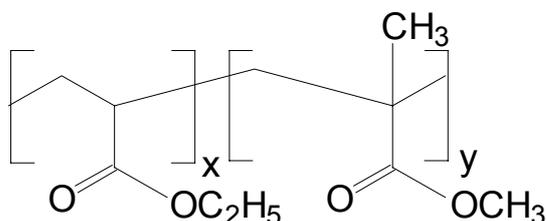


Abbildung 6.3-24: Strukturformel von Kollicoat[®] EMM 30 D / Eudragit[®] NE 30 D

Neutrale Ethylacrylat-Methylmethacrylat-Copolymere („Polyacrylatmethacrylate“) sind gegen saure als auch alkalische Hydrolyse weitgehend unempfindlich.² Sie bilden wasserunlösliche, quellbare Filme und weisen eine hohe Klebrigkeit auf. Zur Reduzierung der Klebrigkeit und Verbesserung der Verarbeitung wird bei der Filmdragierung Talkum als Coating Hilfsstoff (Trennmittel) verwendet. In Kombination mit kationischen Methacrylat-aminoalkylmethacrylat-Copolymeren (Eudragit[®] RS und RL, $\tau = 5$ bzw. 10%) werden Kollicoat[®] EMM 30 D bzw. Eudragit[®] NE 30 D zur Bildung permeabler Filme eingesetzt, die im physiologischen Bereich (pH 1-8) pH-unabhängig eine zeitlich verzögerte Wirkstoffabgabe (Retardierung) peroraler Arzneiformen ermöglichen.¹

In Abbildung 6.3-25 ist der Einfluss von Eudragit[®] NE 30 D auf die Entwässerbarkeit ungeflockter Modellsuspensionen gezeigt.

1 [BASF 1999] [Röhm 1999]

2 [Jung D et al. 1980]

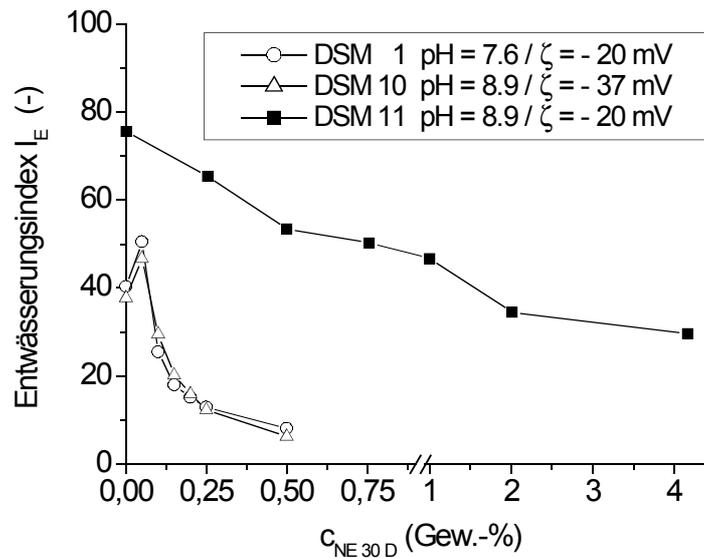


Abbildung 6.3-25: Entwässerungsindex I_E als Funktion der Ethylacrylat-Methylmethacrylat-Konzentration bei der Druckfiltration von Modellsuspensionen bei unterschiedlichen Gehalten an Eudragit® NE 30 D (TR = 8.3 %).

An Modellsuspensionen, die kein Calciumcarbonat enthalten (DSM 1 und DSM 10), bewirken bereits geringe Zusätze an Ethylacrylat-Methylmethacrylat eine drastische Abnahme der Entwässerbarkeit; durch 0.5 gew.-%ige Anteile an Eudragit® NE 30 D nehmen die I_E -Werte von durchschnittlich 39 auf ca. 7 ab. An DSM 1 und DSM 10 zeigt sich jedoch bei Ethylacrylat-Methylmethacrylat-Konzentrationen von 0.05 Gew.-% ein I_E -Maximum. Der Entwässerungsindex steigt auf $I_E = 51$ (DSM 1) bzw. $I_E = 47$ (DSM 10) an. Bei dieser Konzentration werden zudem maximale Filtrattrübungen > 10 000 NTU gemessen (in Abb. 6.3-25 nicht gezeigt). Mit zunehmender Eudragit® NE 30 D-Konzentration nehmen die Trübungswerte wieder ab; bei 0.5 gew.-%igen Anteilen werden Trübungen < 1000 NTU gemessen.

An der Modellsuspension DSM 11 bewirkt Eudragit® NE 30 D erst bei höheren Gewichtsanteilen eine vergleichbare Stabilisierung wie an DSM 1 und DSM 10. Bei Gewichtsanteilen von 2 – 4 % nimmt der Entwässerungsindex von $I_E = 76$ auf Werte im Bereich von 34 bis 30 ab. Die Entwässerungskurve zeigt bei diesen Konzentrationen das Erreichen eines Plateaus. Im Gegensatz zu Modellsuspensionen ohne Calciumcarbonat steigt an DSM 11 die Filtrattrübung mit der Ethylacrylat-Methylmethacrylat-Konzentration an.

Modellsuspensionen ohne Calciumcarbonat werden bereits durch Polyacrylatmethacrylatanteile von 0.5 Gew.-% sehr stark stabilisiert. Die weiteren Untersuchungen wurden deshalb an DSM 11 durchgeführt, um auch bei hohen Polyacrylatmethacrylatgehalten (> 2 Gew.-%), wie sie auch technische Dragiersuspensionen aufweisen, FHM-Dosierungen im Konzentrationsbereich $< 5000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ einzusetzen.

Abbildung 6.3-26 zeigt Entwässerungs- und Trübungskurven von PTCA K3 an calciumcarbonathaltigen Suspensionen mit unterschiedlichen Polyacrylatmethacrylatgehalten. Es ist ersichtlich, dass bereits bei einem 4.6 gew.-%igen Kollicoat®-Anteil der FHM-Bedarf für hohe Entwässerungen auf $\geq 4000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ansteigt.

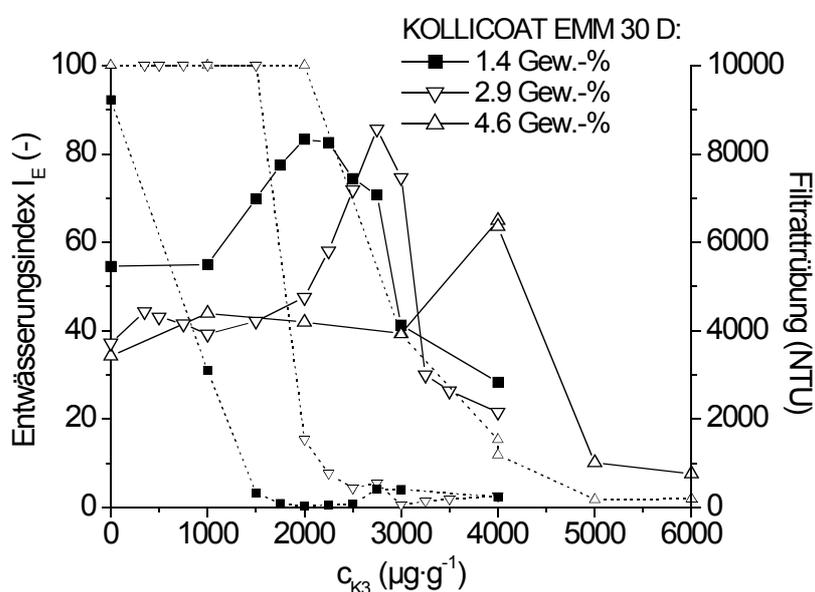


Abbildung 6.3-26: Entwässerungsindex I_E (—) und Filtrat-trübung (---) als Funktion der PTCA K3-Konzentration bei der Entwässerung von DSM 11 ($TR = 8.3 \%$, $pH = 8.9$) mit unterschiedlichen Anteilen an Kollicoat® EMM 30 D.

Bei der Flockung polymethacrylathaltiger Suspensionen mit PTCA K3 steigt der FHM-Bedarf für maximale Entwässerungsindices in Abhängigkeit vom Polyacrylatmethacrylatgehalt an. Die Entwässerungskurven zeigen bei 1.4 und 2.9 Gew.-% Kollicoat® EMM 30 D Maxima ($I_{E,max} \approx 83 - 86$) bei Konzentrationen von 2000 bzw. 2750 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K3. Bei 4.6 gew.-%igen Anteilen tritt ein maximaler I_E von 64 bei ca. 4000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K3 auf.

An allen Suspension wird bei PTCA-Konzentrationen oberhalb des Entwässerungsoptimums eine starke Stabilisierung beobachtet. Bei einem Kollicoatanteil von 2.9 Gew.-% bewirkt eine geringe Überdosierung von $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K3 (3250 statt $2750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) eine Abnahme der Entwässerbarkeit von $I_E = 86$ auf $I_E = 30$.

Kollicoat erhöht die Filtrattrübung ungeflockter Suspensionen. An DSM 11 führt ein 1.4 Gew.-%iger Kollicoatanteil zu einem Ansteigen der Filtrattrübung von ca. 1300 auf 9200 NTU. Suspensionen mit 2.9 und 4.6 Gew.-% Polyacrylatmethacrylat weisen sehr hohe Filtrattrübungen auf, die auch bei K3-Dosierungen < 1500 bzw. $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ messtechnisch nicht zu bestimmen sind. Minimale Trübungen < 100 NTU werden bei K3-Konzentrationen im Bereich des Entwässerungsoptimums erhalten, auch bei hohen Dosierungen wird kein Ansteigen der Trübungswerte beobachtet.

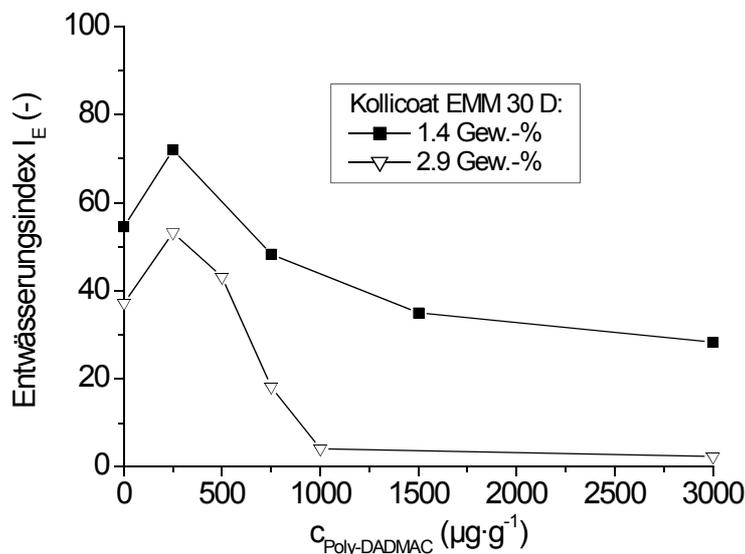


Abbildung 6.3-27: Entwässerungsindex I_E als Funktion der Poly-DADMAC-Konzentration bei der Entwässerung von DSM 11 ($TR = 8.3 \%$, $pH = 8.9$) mit 1.4 und 2.9 gew.-%igen Anteilen Kollicoat® EMM 30 D.

Die Entwässerungskurven Poly-DADMACs (Abb. 6.3-27) zeigen unabhängig vom Polyacrylatmethacrylatgehalt der Suspension maximale I_E -Werte bei Konzentrationen von $250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Höhere Poly-DADMAC-Konzentrationen bewirken eine Stabilisierung der Suspensionen. Bei einem Kollicoatanteil von 2.9 Gew.-% geht die Entwässerbarkeit von DSM 11 durch Poly-DADMAC-Konzentrationen $\geq 1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ auf I_E -Werte < 5 zurück. Bei der Flockung polymethacrylathaltiger Suspensionen mit Poly-DADMAC treten sehr hohe Filtrattrübungen auf ($> 10\,000$ NTU), die zumeist ausserhalb des Messbereichs liegen.

In Abbildung 6.3-28 sind die Entwässerungskurven von kationischer Stärke und PTCA K1 an der DSM 11-Suspension mit 2.9 Gew.-%igen Gehalt an Kollicoat® EMM 30 D gezeigt. Das Entwässerungsverhalten von Poly-DADMAC und PTCA K3 an dieser Suspension wurde bereits beschrieben.

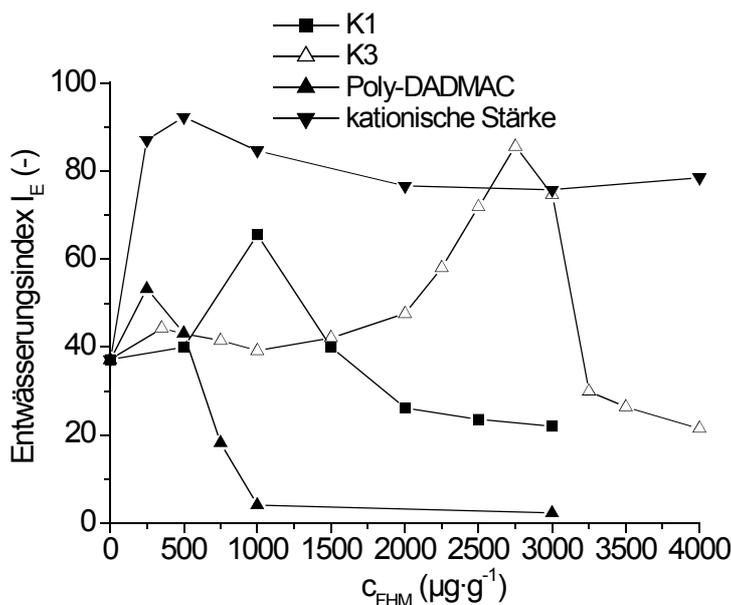


Abbildung 6.3-28: Entwässerungsindex I_E als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von DSM 11 ($TR = 8.3 \%$, $pH = 8.9$) mit 2.9 Gew.-% Anteil Kollicoat® EMM 30 D.

Das schwachkationische K1 erbringt in Gegenwart von Polyacrylatmethacrylaten bei geringerer Dosierung ($1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K1) einen geringeren maximalen Entwässerungsindex ($I_{E,\text{max}} = 65$) als K3 ($I_{E,\text{max}} = 86$ bei $2750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K3). Die kationische Stärke zeigt an dieser Suspension eine sehr hohe Entwässerungseffektivität. Bereits bei einer Konzentration von $250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ wird ein I_E von 87 erhalten, bei $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ kationischer Stärke wird ein maximaler Entwässerungsindex von $I_{E,\text{max}} = 92$ erzielt. Durch höhere Dosierungen wird eine weniger starke Stabilisierung als durch synthetische Polykationen hervorgerufen. Im Konzentrationsbereich von 2000 bis $4000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ werden I_E -Werte ≥ 75 gemessen.

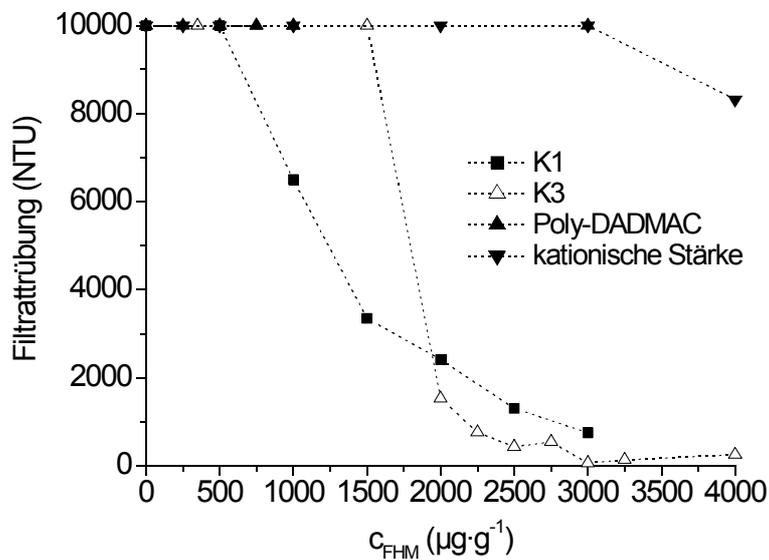


Abbildung 6.3-29: Filtrattrübung als Funktion der FHM-Konzentration bei der Entwässerung von DSM 11 mit 2.9 Gew.-% Anteil Kollicoat® EMM 30 D (TR = 8.3 %, pH = 8.9).

Hochmolekulare PTCA-FHM bewirken bei geringeren Konzentrationen eine bessere Filtratreinigung als das kationische Stärkederivat (Abb. 6.3-29). Filtrattrübungen < 10 000 NTU werden bei Konzentrationen von 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K1 bzw. 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ K3 erhalten. Geringste Trübungswerte treten bei Dosierungen von 3000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (K1: 22 NTU, K3: 63 NTU) auf. Die kationische Stärke zeigt bezüglich der Filtratreinigung eine geringere Effektivität; erst bei einer Konzentration von 4000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ lässt sich ein Trübungswert von 8300 NTU ermitteln. Poly-DADMAC bewirkt im untersuchten Konzentrationsbereich keine Filtratreinigung; alle Trübungswerte liegen ausserhalb des Messbereichs.

6.3.3 Zusammenfassung

Technische Dragiersuspensionen zeigen kein einheitliches Flockungsverhalten. Der Flockungshilfsmittelbedarf variiert je nach Produktionscharge. Anionische Polyacrylamide bewirken an den technischen Suspensionen eine erschwerte Entwässerbarkeit. Kationische Polyacrylamide (PTCA) zeigen enge Flockungsbereiche. Bei Konzentrationen oberhalb des Flockungsoptimums bewirken sie eine Restabilisierung der Suspensionen. Hochmolekulare PTCA mit kationischen Ladungsanteilen $\tau \geq 20\%$ bewirken eine bessere Entwässerung als das schwachkationische PTCA K1 mit $\tau = 3\%$, die optimalen FHM-Konzentrationen sind jedoch sehr unterschiedlich. Bei der Flockung technischer Suspensionen treten sehr hohe Filtrattrübungen auf. Eine gute Filtratreinigung bei gleichzeitig hohen Feststoffausbeuten lässt sich nicht erzielen. An der technischen Suspension DS1 zeigt das kationische Cellulosederivat eine höhere Entwässerungseffektivität als die hochmolekularen PTCA K1 und K3. Die kationifizierte Stärke erbringt an DS3 ebenfalls höhere Entwässerungsindices als die PTCA K1 und K3. Poly-DADMAC bewirkt keine höhere Entwässerbarkeit. Bei gemessenen Poly-DADMAC-Konzentrationen tritt eine Stabilisierung und erschwerte Entwässerung ein.

An Modellsuspensionen aus Titandioxid und Talkum erweist sich eine geringe FHM-Kationizität als vorteilhaft. Höchste Entwässerungsindices werden durch PTCA K1 erzielt. Mit zunehmenden kationischen Ladungsanteilen werden geringere maximale I_E -Werte erhalten und eine stärkere Restabilisierung der Suspensionen tritt auf. Kationische Biopolymere (Cellulose- und Stärkederivate) bewirken an den Modellsuspensionen DSM 1 und DSM 10 keine erhöhte Entwässerbarkeit, wie sie an technischen Suspensionen beobachtet wurde. Poly-DADMAC stabilisiert diese Suspensionen nicht. Die Ergebnisse der Flockungsuntersuchungen an Titandioxid-Talkum-Suspensionen lassen sich nicht auf die technischen Dragiersuspensionen übertragen.

Hochmolekulare Polyvinylpyrrolidone (PVP), wie Kollidon® 90 F, bewirken eine stärkere Stabilisierung der Modellsuspension DSM 11 als Kollidon® 30 mit geringerer Molmasse. Poly-DADMAC und die kationische Stärke zeigen an PVP-haltigen Suspensionen ein Flockungsverhalten wie an den entsprechenden Modellsuspensionen DSM 10 bzw. DSM 11. Bei der Flockung von DSM 10 mit dem hochmolekularen PTCA K3 werden mit und ohne PVP-Zusatz maximale Entwässerungsindices bei identischen Konzentrationen erzielt.

An Modellsuspensionen, die Polyacrylatmethacrylate (Kollicoat® EMM 30D, Eudragit® NE 30 D) enthalten, zeigen kationische Polyelektrolyte ein ähnliches Flockungsverhalten wie an der technischen Suspension DS1. Bei der Flockung dieser Suspensionen wird durch PTCA K3 ein höherer maximaler Entwässerungsindex als durch K1 erzielt, wofür jedoch eine höhere K3-Konzentration erforderlich ist. Poly-DADMAC bewirkt bei Dosierungen im Bereich $\geq 500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine geringere Entwässerbarkeit der Suspension, und die kationische Stärke zeigt in Gegenwart von Polyacrylatmethacrylaten eine höhere Entwässerungseffektivität als hochmolekulare PTCA-FHM.

Kationische Stärke- und Cellulosederivate bewirken an Dragier- und Modellsuspensionen, die Polyacrylatmethacrylate enthalten, eine bessere Filtrierbarkeit als hochmolekulare Polykationen. Kolloidale Partikel (Feinststoffe) werden durch diese derivatisierten Biopolymere, wie auch durch Poly-DADMAC, nicht oder nur in geringem Masse abgetrennt. An diesen Modellsuspensionen wird im untersuchten Konzentrationsbereich (bis $4000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nur durch hochmolekulare PTCA-FHM eine Filtratreinigung erreicht (Abb.6.3-29).

Die Entwässerungskurven der kationischen Cellulose an DS1 und der kationischen Stärke an Dragiersuspension DS3 weisen einen ähnlichen Verlauf auf. Bei Dosierungen $< 500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ erzielen beide Biopolymere höhere maximale Entwässerungsindices als die hochmolekularen PTCA K1 und K3. Oberhalb ihrer optimalen Konzentration fallen die I_E -Werte auf ein weitgehend konstantes Niveau ab. Die einsetzende Stabilisierung ist jedoch nicht so stark wie bei den PTCA-FHM.

Die hohe Entwässerungseffektivität der kationischen Cellulose an der technischen Suspension DS1 zeigt sich bei Konzentrationen im Bereich von $250 - 350 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, bei denen an der Suspension negative Zetapotentialen von $\zeta \approx -19 \text{ mV}$ gemessen werden. Poly-DADMAC bewirkt bei gleichen Zetapotentialen eine starke Stabilisierung von DS1 ($I_E \approx 1$); bei höheren Konzentrationen steigt die Entwässerungskurve wieder leicht an.

An calciumcarbonathaltigen Modellsuspensionen (DSM 11), die statt Kollicoat EMM 30 D ($M_w \approx 800\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) das ebenfalls hochmolekulare Kollidon 90 F ($M_w \approx 1.25 \text{ Mio g}\cdot\text{mol}^{-1}$) enthalten, zeigen Poly-DADMAC und kationische Stärke keinen Einfluss auf die Entwässerbarkeit (konstante I_E), bewirken aber eine Abnahme der Filtrattrübung (Abb.6.3-22). Beide Polykationen zeigen an allen Modellsuspensionen ohne Kollicoatanteile ein sehr ähnliches Flockungsverhalten.

Besonderheiten im Flockungsverhalten kurzkettiger FHM werden nur in Gegenwart von Polyacrylatmethacrylaten beobachtet. Bei den Untersuchungen über den Einfluss der Polyacrylatmethacrylat-Konzentration auf die Entwässerbarkeit von Modellsuspensionen (Abb.6.3-25) zeigen die an DSM 1 und DSM 10 gemessenen Entwässerungskurven Maxima eine erhöhte Entwässerbarkeit bei 0.05 Gew.-%igen Polyacrylatmethacrylatanteilen bevor eine starke Stabilisierung der Suspensionen einsetzt. Die Destabilisierung (ansteigende I_E -Werte) durch Polyacrylatmethacrylate beruht auf einer Partikelverbrückung; die stark verringerte Entwässerbarkeit bei höheren Polyacrylatmethacrylatanteilen ist Folge einer sterischen Stabilisierung der Suspension. Da die Biopolymere Cellulose und Stärke nur in Gegenwart von Polyacrylatmethacrylaten eine hohe Entwässerungseffektivität zeigen, könnte ihre Flockungswirkung durch hydrophobe Wechselwirkungen und einer Art „Dualflockung“ hervorgerufen sein, bei der die Biopolymere an Partikel gebundene Polyacrylatmethacrylate miteinander verknüpfen.

Bei den Untersuchungen an Modellsuspensionen ohne Polyacrylatmethacrylatanteile bewirkte die kationische Cellulose keine höhere Entwässerbarkeit; stattdessen fielen die Entwässerungsindices mit ansteigender Konzentration leicht ab. Dennoch zeigte das Bio-Polymer eine Flockungswirkung; je nach pH der Suspension nahmen die Filtrattrübungen von NTU-Werten zwischen 3000 und 1000 auf durchschnittlich 300 NTU ab.

In Gegenwart von Polyacrylatmethacrylaten zeigt die kationische Stärke ein anderes Flockungsverhalten. Im Konzentrationsbereich bis $3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ waren die Trübungswerte messtechnisch nicht erfassbar ($> 10\,000$ NTU), doch bereits bei Dosierungen $\geq 250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ bewirkte die Stärke eine starke Entwässerung. I_E -Werte > 80 wurden bei Konzentrationen bis zu $4000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ gemessen.

Die in Abbildung 6.3-28 gezeigten Entwässerungskurven synthetischer Polykationen durchlaufen Maxima bevor die I_E -Werte stark abfallen. Dabei zeigt das kurzkettige Poly-DADMAC einen maximalen Entwässerungsindex bei einer Konzentration von $250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; die hochmolekularen Polyacrylamide bewirken eine maximale Entwässerung bei Dosierungen von $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (K1) und $2750 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (K3).

Im Vergleich zur kationischen Stärke rufen alle synthetischen Polykationen bei Konzentrationen oberhalb ihrer optimalen Einsatzkonzentrationen eine sehr starke Stabilisierung hervor, da geringere I_E -Werte als an der ungeflockten Suspension gemessen werden.

An Modellsuspensionen ohne Zusatz von Polyacrylatmethacrylaten bewirkt das schwachkationische PTCA K1 eine maximale Entwässerung ($I_{E,max}$) bei höheren Dosierungen als höherkationische PTCA. In Gegenwart von Polyacrylatmethacrylaten wird eine umgekehrte Effektivität beobachtet, $I_{E,max}$ tritt bei geringerer Dosierung auf. Die Wechselwirkung schwachgeladener Polykationen mit Polyacrylatmethacrylaten könnte ebenfalls auf hydrohoben Wechselwirkungen, aber auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen der FHM und Hydroxylgruppen auf den Partikeloberflächen beruhen. Da bei zunehmender FHM-Kationizität höhere Konzentrationen für $I_{E,max}$ erforderlich sind, sollte der Flockungswirkung starkkationischer Polyelektrolyte, wie PTCA K3 oder Poly-DADMAC, ein anderer Flockungsmechanismus zugrunde liegen, bei dem elektrostatische Wechselwirkungen eine stärkere Rolle spielen.

7 Resümee und Ausblick

Das Flockungsverhalten synthetischer Flockungshilfsmittel (FHM) und von Polykationen auf Basis nachwachsender Rohstoffe (Cellulose, Stärke) wurde an unterschiedlichen technischen Abwässern und Modellsuspensionen untersucht. Dabei standen Untersuchungen mit kationischen Flockungshilfsmitteln (FHM) im Vordergrund, da diese die gebräuchlichsten und zugleich wichtigsten Flockungshilfsmittel in der industriellen Abwasseraufbereitung sind. Nicht-ionische und anionische Polyelektrolyte sind effektive Trennmittel bei Sedimentationsprozessen und werden zur Voreindickung von Abwassersuspensionen eingesetzt. Bei mechanischen Trennprozessen, wie der maschinellen Entwässerung von Schlämmen auf Filterpressen oder in Dekantern, werden hingegen ausschliesslich hochmolekulare, kationische Polyacrylamide verwendet, da nur diese die hierfür erforderlich mechanische Flockenstabilität gewährleisten.

Der Einfluss kationischer Ladungsanteile auf die Flockungseffektivität synthetischer FHM wurde anhand homologer Reihen kommerzieller Flockungshilfsmittel auf Basis von Acrylamid an den Systemen Kieswaschwasser und Hafenschlick erforscht. Dabei zeigten hochmolekulare Polyacrylamide vom Typ PTCA in Abhängigkeit von ihren kationischen Ladungsanteilen unterschiedliche Entwässerungseffektivitäten, die auf Unterschiede in den Partikelgrössenverteilungen der Suspensionen zurückgeführt werden konnten. Kieswaschwässer enthalten kolloidale ($d_p < 1 \mu\text{m}$) und grobdisperse ($d_p > 1 \mu\text{m}$) Partikel. An diesen Suspensionen wird die FHM-Effektivität durch Heterocoagulationseffekte beeinflusst, die eine Annäherung ungleichgrosser Partikel erschweren. In Hafenschlick, mit einer monomodalen Partikelgrössenverteilung und mittleren Teilchendurchmessern von $d_{50} \approx 19 \mu\text{m}$, haben die Partikel vergleichbare Dimensionen und können sich daher stärker aneinander annähern. In diesem System sind für eine Partikelverbrückung keine ausgedehnten Polymerschlaufen erforderlich. Der geringere interpartikuläre Abstand begünstigt zudem eine Flockung durch Ladungsneutralisation oder Mosaikhaftung (siehe Kapitel 6.2 und die Zusammenfassung in Kapitel 6.2.6).

Poly-DADMAC, das aufgrund hoher kationischer Ladungsanteile ($\tau = 100 \%$) planar auf den Partikeloberflächen adsorbiert und diese wegen der hohen Ladungsdichte partiell umlädt (Mosaikhaftungsflockung), bewirkt an Hafenschlick mit $I_{E,\text{max}} = 62$ eine höhere Entwässerung als an Kieswaschwasser KW2 ($I_{E,\text{max}} = 50$). Auch kationifizierte Biopolymere zeigen an Hafenschlick eine höhere Entwässerungseffektivität.

Das kationische Cellulosederivat erbringt an Hafenschlick einen $I_{E,max} = 50$; an KW2 steigert es die Entwässerbarkeit der Suspension nur geringfügig ($I_{E,max} = 23$). Die kationische Stärke erweist sich an Hafenschlick ($I_{E,max} = 66$) ebenfalls wirksamer als an KW2 ($I_{E,max} = 44$). Als Flockungsmechanismus kann im Falle der Monoflockung von Hafenschlick mit kationischer Stärke eine Mosaikhaftungsflockung ausgeschlossen werden, da die Stärke eine maximale Effektivität der Entwässerung bei Konzentrationen unterhalb des isoelektrischen Punktes ($\zeta = 0$ mV) zeigt, und für die partielle Umladung von Partikeloberflächen eine zu geringe kationische Ladungsdichte ($DS_{kat.} = 0.51$) aufweist. Zudem steht ein Grossteil der kationischen Gruppen aufgrund der geringen Knäuelgrösse ($[\eta] = 99$ cm³·g⁻¹) bzw. kompakten Lösungsstruktur nicht für Adsorptionsprozesse zur Verfügung. Es ist daher auch nicht anzunehmen, dass ihre Flockungswirkung auf einer Verbrückung von Partikeln über Polymerschlaufen oder -schwänze beruht. Stattdessen kann eine Partikelverbrückung über wenige äussere Adsorptionsstellen des stark geknäuelten Stärkemoleküls angenommen werden, wobei das gesamte Molekül die Brücke darstellt.

An technischen Trüben zeigten die Bio-FHM eine höhere Wirksamkeit, wenn der Abstand zwischen den Partikel gering ist und von den Molekülen überbrückt werden kann. So bewirkten die kationische Cellulose und Stärke an Hafenschlick eine bessere Entwässerung (höhere maximale I_E) als an Kieswaschwasser KW2.

Die Entwässerungseffektivität kationischer Stärken lässt sich durch kombinierten Einsatz mit hochmolekularen, synthetischen Polyanionen (Dualflockung) steigern. Bei Versuchen mit einer Membrankammerfilterpresse auf der Anlage METHA III wurden kationische Stärken zur Entwässerung voreingedickten Hafenschlicks eingesetzt.¹ Dieser Schlamm war bereits einer kationisch-anionischen Vorflockung mit Poly-DADMAC und einem anionischen Polyacrylamid unterzogen. Kationische Stärken dienten bei diesen Versuchen als Ersatz für die hochmolekulare kationische Flockungskomponente, für die auf der Anlage METHA III ein hochgeladenes Polyacrylamid vom Typ PTAC (mit $\tau \approx 50$ %) eingesetzt wird. Durch Verwendung kationischer Stärken konnten Entwässerungen (Filterkuchenrestfeuchten) und Schlammdurchsätze wie durch kationische Polyacrylamide erzielt werden; allerdings waren hierfür zwei bis dreifach höhere Einsatzkonzentrationen erforderlich.

1 [Oelmeyer G 2001]

Bei der kationisch-anionischen Voreindickung von Hafenschlick auf der Anlage METHA werden durch sehr geringe Poly-DADMAC-Konzentrationen (ca. $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) zusätzliche kationische Anknüpfungsstellen auf den Partikeloberflächen geschaffen, über die hochmolekulare Polyanionen eine Partikelverbrückung bewirken. Diese Voreindickung entspricht einer anionischen Monoflockung mit höherer Zahl an Polymerbrücken, wodurch etwas grössere und stabilere Flocken erhalten werden. Voreingedickter Hafenschlick liess sich auf der Versuchs-Kammerfilterpresse nur schlecht entwässern; da sich kein Filterkuchen ausbildete war eine Nachpressung über die Membran nicht möglich. Erst durch die weitere Zugabe eines Polykations wird die erforderliche mechanische Stabilität erreicht.

Bei Monoflockungsuntersuchungen im Labor bewirkte die kationische Stärke an Hafenschlick auch bei einer hohen Einsatzkonzentrationen von $44000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ eine geringere maximale Entwässerung ($I_{E,\text{max}} = 66$) als das starkkationische Polyacrylamid PTCA K4 ($I_{E,\text{max}} = 89$ bei $1400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Bei Dualflockungsuntersuchungen konnte durch Zugabe eines Polyanions die Entwässerungseffektivität der Stärke der von synthetischen Polykationen angenähert werden. Auch bei Versuchen auf der Anlage METHA III bewirkte die kationische Stärke an voreingedicktem Hafenschlick eine Entwässerung vergleichbar zu Polyacrylamiden. Aufgrund dieser Ergebnisse kann darauf geschlossen werden, dass Polykationen an voreingedicktem Hafenschlick in Wechselwirkung zu den an die Partikel gebundenen Polyanionen treten und diese miteinander verknüpfen.

Eine direkte Anlagerung an die Partikel ist als weniger wahrscheinlich anzusehen, weil sich die Effektivität der Stärke bei der Monoflockung auch durch sehr hohe Dosierungen nicht über einen Maximalwert steigern lässt.

Hochmolekulare, starkkationische Polyacrylamide bewirken bei gleicher Dosierung eine höhere Flockenstabilität als Biopolymere, da sie längere Polymerbrücken ausbilden und sich bei Dualflockung über eine höhere Anzahl von Ladungsgruppen an die Polyanionketten binden können. Dieser Dualflockungsvorgang unterscheidet sich von einer Symplexflockung, bei der durch Änderung der Gesamtionenstärke ein unlöslicher Polyelektrolytkomplex ausfällt, in dem die Trübstoffpartikel eingeschlossen sind. Untersuchungen zur Symplexflockung an Hafenschlick ergaben, dass durch Einsatz von Polykation/Polyanion-Mischungen in unterschiedlichen Verhältnissen deutlich niedrigere $I_{E,\text{max}}$ -Werte als bei o. g. Dualflockung erhalten werden.¹

1 [Homeyer v A 1999]

Einen weiteren Hinweis auf Wechselwirkungen zwischen Polykationen mit adsorbierten Polyanionketten lieferten Dualflockungsuntersuchungen an Kieswaschwasser KW2. Statt eines Bio-Polymers wurde dabei Poly-DADMAC in Kombination mit anionischen Polyacrylamiden eingesetzt.

Bei Konzentrationen von $250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Poly-DADMAC und $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Polyanion A1 wurden unabhängig von der Zugabereihenfolge maximale Filtratabscheidungen bzw. I_E -Werte erzielt. Die bei der Druckfiltration erhaltenen Filterkuchen zeigten jedoch abhängig von der Konditionierungsvariante starke strukturelle Unterschiede. Während durch eine anionisch-kationische Konditionierung gleichmässige Filterkuchen wie bei kationischer Monoflockung erhalten wurden, entsprachen die aus kationisch-anionischer Flockung hervorgegangenen Filterkuchen einer anionischen Monoflockung. Diese Kuchen hatten eine gelartige Konsistenz und erwiesen sich aufgrund ihres hohen Wassergehaltes als wenig druckstabil. Würde sich Poly-DADMAC auch in Gegenwart von Polyanionen bevorzugt an unbedeckte Partikeloberflächen anlagern, dürften sich die Filterkuchen beider Flockungsvarianten nicht unterscheiden. Die bessere Struktur des durch anionisch-kationische Flockung erhaltenen Filterkuchens kann als weiteres Indiz für eine Verknüpfung von Polyanionbrücken zu grösseren Strukturen gewertet werden.

Am System der pharmazeutischen Dragierungsabwässer bewirkten die Bio-FHM bei kationischer Monoflockung vergleichbare und zum Teil höhere Entwässerungen als synthetische PTCA-FHM. Um die Ursache für die unerwartet hohe Effektivität der Bio-FHM zu erforschen, wurden Untersuchungen an Modellsuspensionen durchgeführt, deren Eigenschaften durch Modifizierungen bzw. eine Reihe aufeinanderfolgender Stabilisierungs- und Destabilisierungsschritte den technischen Systeme angenähert wurden. Es wurde festgestellt, dass die Bio-FHM nur an Suspensionen eine hohe Entwässerung bewirkten, die ein bestimmtes polymeres Dragierungsadditiv enthielten. Dabei handelte es sich um ein Ethylacrylat-Methylmethacrylat-Copolymer („Polyacrylatmethacrylat“), welches in geringer Konzentration eine Destabilisierung und bei höheren Anteilen eine starke sterische Stabilisierung der Modellsuspensionen hervorrief. Dieses elektrisch neutrale Polyacrylatmethacrylat wirkte an den Modellsuspensionen wie ein Flockungshilfsmittel (siehe Kapitel 6.3 und die Zusammenfassung in Abschnitt 6.3.3).

Die Flockungswirkung der kationischen Cellulose an Suspensionen, die Polyacrylatmethacrylate enthalten, kann somit auch als eine Dualflockung angesehen werden. Im Gegensatz zum FHM-System Polyanion/Stärke, bei dem negative und positive Ladungsgruppen elektrostatisch verknüpft werden, bindet die Cellulose Polyacrylatmethacrylatketten über hydrophobe Wechselwirkungen oder andere anziehende Kräfte (wie z.B. Van-der-Waals-Kräfte).

In Gegenwart eines hochmolekularen Polymers, das bereits teilweise auf den Partikeloberflächen adsorbiert ist, bewirken auch Bio-FHM eine hohe Entwässerung der vorgeflockten Suspensionen. Eine Filtratreinigung wird in diesem Fall nicht beobachtet. Ist jedoch keine hochmolekulare Flockungskomponente zugegen, erhöht sich die Entwässerbarkeit nicht, stattdessen wurde an Modellsuspensionen eine Abnahme der Filtrattrübungen gemessen.

Die Fest/Flüssig-Trennprozesse Sedimentation und Filtration stellen unterschiedliche Anforderungen an das Flockungshilfsmittel. Bei der Voreindickung durch Sedimentation muss eine möglichst hohe Klarphasenreinigung erzielt werden, um den Überstand beispielsweise als Prozesswasser einzusetzen. Bei Sedimentationsprozessen sind anionische und ungeladene Polyacrylamide äusserst effektiv, da sie bei geringeren Einsatzkonzentrationen eine raschere Sedimentation und ein geringeres Sedimentvolumen als Polykationen bewirken.

Andererseits besitzen anionisch geflockte Schlämme eine zu geringe Stabilität, um sich mit maschinellen Aggregaten entwässern zu lassen. Die erforderliche Flockenstabilität wird durch hochmolekulare Polykationen, zumeist auf Basis von Acrylamid, erreicht. Bei Untersuchungen mit ultraschallabgebauten Polyacrylamiden mit Molmassen im Bereich von einer Million $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ konnte die geringere Entwässerungseffektivität durch höhere Polymerdosierungen ausgeglichen werden. Auch ein Bio-Polymer mit einem geringen Gelknäuelvolumen kann, wie im Falle kationifizierter Stärken an Hafenschlick, in Dualflockung mit einer hochmolekularen Komponente eine hohe Flockenstabilität hervorrufen. Die Stabilität von Flocken hängt im wesentlichen von der Zahl der verknüpfenden Ladungseinheiten bzw. der Kontaktpaare sowie der Länge der Polymerbrücken ab, die bei Scherbeanspruchung die eingetragene Energie dissipieren und somit als Wärme ableiten können.

Derivatisierte Biopolymere können sehr effektiv bei Fest/Flüssig-Trennprozessen sein, die keine hohe Flockenstabilität erfordern. Bei Sedimentationsuntersuchungen an Kaolin- oder Bentonitsuspensionen (mit Feststoffgehalten < 0.2 Gew.%) bewirken derivatisierte Bio-FHM auf Basis von Cellulose¹ oder Chitosan² eine gute Feinststoffabtrennung, wobei sich die Trübungen der Überstände auf Werte < 1 % verminderten.³ Auch als Retentionsmittel zeigten beispielsweise Aminoalkylcellulosen an Kaolin und Calciumcarbonat eine höhere Effektivität als Poly-DADMAC.¹

Die Eignung von Biopolymeren bei der Filtration ist dagegen weniger intensiv erforscht. Bei einer Untersuchung, in der verschiedene Cellulosen im Vergleich zu synthetischen FHM der Fa. Stockhausen eingesetzt wurden, zeigte auch das effektivste, kationische Cellulosederivat eine um den Faktor vier geringere Refiltrationsrate als ein PTAC-FHM.⁴ Auch bei den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zeigten derivatisierte Biopolymere einen höheren FHM-Bedarf als Polyacrylamide. Dennoch können sie an gemessenen Trüben oder in Kombination mit einer hochmolekularen Flockungskomponente auch bei Filtrationsprozessen eine Alternative zu kationischen Polyacrylamiden darstellen. Hierfür wären weitere vertiefende Untersuchungen der zugrundeliegenden Wechselwirkungen erforderlich.

1 [Ott G 1991]

2 [Huang C, Chen Y 1996]

3 [Laue C 2001]

4 [Doppert H L et al. 1980]

8 Anhang

8.1 Experimenteller Teil

8.1.1 Herstellung der Flockungshilfsmittel-Lösungen

Granuläre Flockungshilfsmittel auf Polyacrylamidbasis wurden als 0.5 gew.-%ige Stammlösungen in Hamburger Leitungswasser (11°dH) angesetzt. Diese Stammlösungen wurden aufgrund möglicher Alterungen maximal 5 Tage, unter Kühlung, aufbewahrt. Für die Flockungsuntersuchungen wurden 0.1 – 0.2 gew.-%ige FHM-Lösungen eingesetzt, die am Tage der Untersuchungen durch verdünnen der Stammlösungen mit Leitungswasser hergestellt wurden. Von Poly-DADMAC, das als kommerzielles Produkt 34 Gew.-% in Lösung vorliegt, wurden am Tage der Versuchsdurchführung 0.2 gew.-%ige Lösungen in Leitungswasser hergestellt. Die kationischen Cellulose- und Stärkederivate wurden als 0.2 gew.-%ige Lösungen in Leitungswasser angesetzt und mehrere Tage auf dem Schütteltisch bei Raumtemperatur gelöst.

8.1.2 Untersuchungen zum Entwässerungsverhalten von Suspensionen

8.1.2.1 Druckfiltration

Im Druckbehälter der Flockungs- und Entwässerungsapparatur wurden 100 g 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 U·min⁻¹ (Laborrührer) homogenisiert und danach unter Rühren eine 0.1 bis 0.2 %ige FHM-Lösung mit Hilfe von Einmalspritzen zudosiert. Bei Monoflockungsuntersuchungen betrug die Konditionierungsdauer eine Minute, bei Belastungsuntersuchungen wurden die Rührzeiten von 3 bis 45 Minuten variiert. Bei Dualflockungsuntersuchungen wurde nach Zugabe der ersten Komponente eine Minute gerührt, anschliessend die zweite Komponente zudosiert und die Suspension eine weitere Minute lang gerührt. Nach einer Ruhezeit von einer Minute wurde die geflockte Suspension bei einem Pressdruck von 3 bar 180 Sekunden lang entwässert. Als Filtermedien wurden Whatman-Filterpapiere (Sorte 1, 11 µm Porengrösse, Filtriergeschwindigkeit nach Herzberg: s/100ml = 150) verwendet.

8.1.2.2 Sedimentationsversuche

300 g Hafenschlicksuspension wurde im Druckbehälter der Flockungs- und Entwässerungsapparatur mit einer Korrekturmenge an Leitungswasser versetzt, um nach Zugabe 0.2 %iger FHM-Lösung eine konstante Gesamtmasse von 320 g zu gewährleisten. Die FHM-Dosierung erfolgte unter Rühren (500 upm), die Rührdauer betrug 1 Minute. Nach Ablauf der Konditionierungszeit wurde die geflockte Suspension in einen 350 ml Standzylinder überführt.

8.1.2.3 Filtrationsversuche unter Schwerkrafteinwirkung

100 g Hafenschlicksuspension wurde unter Bedingungen wie bei der Druckfiltration mit 0.2 %iger FHM-Lösung konditioniert. Nach einminütiger Ruhezeit wurde die geflockte Suspension in einen Büchnertrichter überführt und unter Einwirkung eines hydrostatischen Drucks von 6.4 cm filtriert.

8.1.2.4 Entwässerungsversuche an der Membrankammerfilterpresse

Für die Entwässerungsversuche wurden voreingedickte Hafenschlicksuspensionen dem Prozess der Anlage METHA III entnommen. Diese wurden vom Vorlagebehälter über eine Exzentrerschneckenpumpe in die Kammern der Filterpresse transportiert, wobei die FHM-Lösungen erst am Ausgang dieser Schlammförderpumpe über eine separate Polymerpumpe zudosiert wurden. Die eingesetzten Schlick- und Polymermengen wurden anhand zeitabhängiger Messungen der Füllstände in den Vorlagebehältern gemessen, das erhaltene Filtrat abgelitert. Die Befüllung der Kammern und die Entwässerung der Schlicksuspensionen bei 8 - 10 bar erfolgte über einen Zeitraum von 30 Minuten, anschliessend wurden die Filterkuchen 15 Minuten lang über Membranen bei 15 bar nachgepresst.

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 Suspension in Bechergläser eingefüllt, die zuvor bis zur Massenkonstanz getrocknet und im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Die Probengläser wurden im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Massenkonstanz 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 Massenkonstanz 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 Massenkonstanz 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 Obscuritation (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 Polymeranalytik

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 ¹³C-NMR-Spektroskopie

Die ¹³C-Hochauflösungs-NMR-Spektren (IGATED) wurden mit einem MSL 300-Spektrometer (Bruker, Karlsruhe, Deutschland) unter Verwendung eines 10 mm ¹³C-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 breitbandent-koppelten 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- d_4 -Natrium-salz (*Qualität*: Uvasol, Merck). Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software WINNMR(1D) der Firma Bruker Frantzen Analytik (Bremen, Deutschland).

Probenpräparation: 0,5 g des ultraschallabgebauten und gefriergetrockneten Polymers wurden in ca. 5 g D_2O gelöst und mit ca. 30 mg Trimethylsilylpropionsäure- d_4 -Natriumsalz, das als Referenzsubstanz diente, versetzt. Diese Lösungen wurden 24 Stunden lang bei $80^\circ C$ homogenisiert und anschliessend in NMR-Messröhrchen überführt.

8.1.4.3 Ultraschallabbau

Der Ultraschallabbau wurde mit einem Sonifier des Typs W-450 der Fa. Branson Sonic Power Co., Conn., USA durchgeführt. Volumina von ca. 200 ml 0.2 %-iger Polymerlösungen in deionisiertem Wasser wurden bei mittlerer Intensität ultraschallbehandelt. Die Beschallungszeiten variierten zwischen 2 und 90 Minuten. Um eine homogene Durchmischung des Probenvolumens zu gewährleisten, wurde ein zyklischer Ultraschalleintrag gewählt. Zur Vermeidung thermischer Degradation, die bei Temperaturen $> 30^\circ C$ auftritt, wurde das Probenvolumen mittels eines angeschlossenen Temperierkreislaufts gegengekühlt. Der Metallabrieb des Resonators wurde durch Zentrifugation (1 h bei $10000 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) abgetrennt und die abgebaute Probe gefriergetrocknet.

8.1.4.4 Gefriertrocknung

Die aus dem Ultraschallabbau erhaltenen Probenlösung (ca. 200 ml) wurde in einen 500ml Rundkolben überführt und unter Rotation in einem Kältebad (Kühlmittel: Ethanol, Temperaturvorwahl: $- 25^\circ C$) eingefroren. Anschliessend wurde die eingefrorenen Lösung mit Hilfe einer Gefriertrocknungsanlage im Ölpumpenvakuum gefriergetrocknet.

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 $25^\circ C$ 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 arithmetische Mittel berechnet. Zur Kalibrierung des Gerätes diente ein Standard-Latex (DTS5050, Malvern Instruments Ltd.) in einem pH9-Puffer.

Probenpräparation:

Die technischen Suspensionen wurden zunächst mittels eines 1mm-Siebes von groben Bestandteilen befreit und mit deionisiertem Wasser verdünnt (Faktor: 100 – 200). Die verdünnten Suspensionen wurden in einem 1000 ml Becherglas (Magnetrührer, 500 upm) homogenisiert und anschliessend unter Rühren und mit Hilfe einer Mikroliterspritze mit 0.2 %iger FHM-Lösung versetzt. Nach einminütiger Rührzeit wurden ca. 10 ml der geflockten Suspension entnommen und in die Messzelle des Zetasizers überführt.

8.2 Sicherheitshinweise

Kaolin

S-Sätze: 22

MAK = 1.5 mg/m³

Natriumpolyacrylat

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)

WGK: 1 (schwach wassergefährdender Stoff)

Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)

WGK: 2 (wassergefährdender Stoff)

Talkum

MAK: 2 mg/m³

Titandioxid

S-Sätze: 22

MAK = 1.5 mg/m³

8.3 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

AGU	Anhydroglucoseeinheit
AOX	organische Halogenverbindung
DOC	dissolved organic carbon, gelöster
DP	Durchschnittlicher Polymerisationsgrad
DS	degree of substitution, Drageeschlamm
DSM	Modellsuspension für Drageeschlamm
FEA	Flockungs- und Entwässerungsapparatur
FHM	Flockungshilfsmittel
GV	Glühverlust
HS	Hafenschlick
IP	isoelektrischer Punkt des Zetapotentials
KFP	Kammerfilterpresse
KW	Kieswaschwasser
LD	Laserdiffraktometrie
Lf	elektrische Leitfähigkeit [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
METHA	Mechanische Trennung von Hafensedimenten
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NTU	nephelometric turbidity units, Nephelometrische Trübungseinheiten
PAAM/AA	Poly(acrylamid-co-Na-acrylat)
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der H_3O^+ -Ionenkonzentration
Poly-DADMAC	Poly(diallyldimethylammonium)chlorid
PTAC	Polyacrylamid-co-N-trimethylammoniummethyl-acrylchlorid
PTCA	Polyacrylamid-co-(N-trimethylammoniumpropyl-chlorid)acrylamid
PVP	Poly-N-Vinylpyrrolidon
TR	Trockenrückstand [%]
WGK	Wassergefährdungsklasse

Symbole

c	Konzentration [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
$C_{\text{IE,max}}$	FHM-Konzentration für einen maximalen Entwässerungsindex [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
C_{ES}	FHM-Konzentration für eine erhöhte Scherstabilität [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
D	vertikale Ausdehnung adsorbierter Polymere
d_{50}	mittlerer Teilchendurchmesser
d_p	Partikeldurchmesser
H_{min}	minimale Annäherungsdistanz von Partikeln
I_E	Entwässerungsindex
$I_{E,\text{max}}$	maximaler Entwässerungsindex
I_{rel}	relative Signalintensität
M_η	Viskositätsmittel des Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
M_w	Gewichtsmittel des Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
R	Verhältniss von C_{ES} zu $C_{\text{IE,max}}$
t	Zeit
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_A	Van Der Waals-Anziehung [$\text{erg} = 10^{-7} \text{ J}$]
$V_{\text{äq}}$	Hydrodynamisch äquivalentes Kugelvolumen
V_B	Born'sche Abstossungsenergie [$\text{erg} = 10^{-7} \text{ J}$]
V_R	Elektrostatische Anziehungskraft [$\text{erg} = 10^{-7} \text{ J}$]
V_T	Gesamtenergie [$\text{erg} = 10^{-7} \text{ J}$]
X_{iG}	Anteil ladungstragender Comonomere [mol-%]

Griechische Symbole

α_H	Filterwiderstand [m^{-2}]
ε	Porosität, Aufweitungsparameter, Dielektrizitätskonstante
ζ	Zetapotential [mV]
$[\eta]$	Staudinger Index, intrinsische Viskosität [$\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$]
η_{rel}	relative Viskositätserhöhung
η_{sp}	spezifische Viskosität
Θ	Pseudoidealer Zustand
κ	Debye-Hückel-Parameter [m^{-1}]
$(1/\kappa)$	Dicke der diffusen Ionenschicht
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
ρ	Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
$\rho_{\text{äq}}$	Hydrodynamisch äquivalente Dichte
φ	Volumenanteil der dispergierten Phase
ϕ_0	Flory-Konstante [mol^{-1}]
τ	Kationizität, kationische Comonomeranteile [%]
Ψ_0	Nernst-Potential [mV]
Ψ_δ	Potential der äusseren Helmholtz-Schicht (Stern-Potential) [mV]
Ψ_i	Potential der inneren Helmholtz-Schicht [mV]

9 Literaturverzeichnis

- Abwassertechnische Vereinigung e. V.: Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band III, Verlag von Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin 1983
- Adler P M: Heterocoagulation in Shear Flow, *J. Colloid Interface Sci.* (1981) **83**, 106-115
- ARGE Elbe, Entwicklung der Metallgehalte in Sedimenten der Tideelbe, Report der Wassergütestelle Elbe, Hamburg 1996
- ARGE Elbe: Schwermetalle der Elbe. Bericht über die Ergebnisse der Schwermetalluntersuchungen im Elbabschnitt von Schnakenburg bis zur Nordsee (1979/80), Report der Wassergütestelle Elbe, Hamburg 1980
- Balser K: Derivate der Cellulose, in: Polysaccharide, Burchard W (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, 84-117, 1995
- BASF AG, Technische Information: Kollicoat® EMM 30 D, Ludwigshafen, 1999
- Bauer H, Lehmann K, Osterwald HP, Rothgang G: Überzogene Arzneiformen, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1988
- Bratby J: Coagulation and Flocculation, Uplands Press LTD, Croydon, 1980
- Bühler V: Kollidon: Polyvinylpyrrolidon für die pharmazeutische Industrie, BASF AG, Ludwigshafen, 1992
- Burkert H, Horacek H: Anwendung von Flockungsmitteln bei der mechanischen Flüssigkeitsabtrennung, *Chem.-Ing.-Tech.* (1986) **58** Nr.4, 279-286
- Buss E, Lehmkuhl J, Voshage H-J: Flüssige hochmolekulare Flockungsmittel in Theorie und Praxis, *Aufbereitungs-Technik* (1981) **5**, 265-269
- Daniel J R, Whistler R L, Voragen A, Pilnik W: Starch and other polysaccharides, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A25, VCH, Weinheim, 1-48, 1994
- Deason D M: Statistical Model for Bridging Efficiency in Polymeric Flocculation, in: Flocculation in Biotechnology and Separation Systems, Attia Y A (Hrsg.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 21-30, 1987
- Derjaguin B V: A Theory of the Heterocoagulation, Interaction and Adhesion of Dissimilar Particles in Solutions of Electrolytes, *Discuss. Faraday Soc.* (1954) **18**, 85-98
- Detzner H D, Schramm W, Döring U, Bode W: New Technology of Mechanical Treatment of Dredged Material from Hamburg Harbor, *Wat. Sci. Tech.* (1998) **37**, 337
- Ditter W, Eisenlauer J, Horn D: Laser Optical Method for Dynamic Flocculation Testing in Flowing Dispersion, in: The Effect of Polymers on Dispersion Properties, Tadros T F (Hrsg.), Academic Press, London, 323-342, 1982

- Doppert H L, Schuillenburg J K: Cellulose derivatives as flocculants compared with some fully synthetic products, *International Dissolving Pulps Conference / TAPPI - Atlanta, Ga.* (1980) **5**, 140-146
- Dörfler H D: Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH-Wiley, Weinheim 1994
- Eriksson L, Alm B: Model System Studies of Formation and Properties of Floccs Obtained with Cationic Polyelectrolytes, in: *Chemical Water and Wastewater Treatment II, Proceedings of the 5th Gothenburg Symposium*, Hahn H H, Klute R (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, 19-32, 1992
- Flory P J: *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley, New York 1969
- Foerstner U, Müller G: *Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung*, Springer-Verlag, Berlin 1974
- Fox T G, Flory P J: The Configuration of Real Polymer Chains, *J Phys Colloid Chem* (1949) **53**, 197-212
- Friebolin H: *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie - eine Einführung*, VCH, Weinheim 1992
- Fuchs A, Killmann E: Adsorption of polyelectrolytes on colloidal latex particles, electrostatic interactions and stability behaviour, *Colloid Polym Sci.* (2001) **279**, 53- 60
- Gill R I S: Developments in Retention Aid Technology, *Paper Technology* (1991) **8**, 34 - 41
- Gösele W: Grenzflächenprobleme bei der Fest/Flüssig-Trennung, *Chem.-Ing.-Tech.* (1986) **58** Nr.3, 169-175
- Gregory J: Kinetic aspects of polymer adsorption and flocculation, in: *Flocculation in Biotechnology and Separation Systems*, Attia Y A (Hrsg.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 31-44, 1987
- Gregory J: Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers, *J. Colloid Interface Sci.* (1973) **42**, 448-456
- Gregory J: Flocculation of polystyrene particles with cationic polyelectrolytes, *Trans. Faraday Soc.* (1969) **65** (2), 2261-2268
- Griebel T, Kulicke W-M: Molecular characterization of water-soluble, cationic polyelectrolytes, *Makromol. Chem.* (1992) **193**, 811-821
- Groenhoef A, Jaehrig U, Miehl G, Lueschow R, Maass V, Stachel B: Distribution of Metals in Sediments of the Elbe Estuary in 1994, *Wat. Sci. Tech.* (1998) **37**, 109- 116

- Hahn H H: Einsatzmöglichkeiten anorganischer Chemikalien , in: Abwasserfällung und Flockung, Tagungsband der 12. Karlsruher Flockungstage, Hahn H H, Wilhelmi H (Hrsg.), Oldenbourg Verlag GmbH, München, 3-24, 1998
- Hashemzadeh A: Untersuchungen zur Flockungseffektivität an einem Modellschlamm bei Anwendung von nichtionischen und ionischen Polymeren unter besonderer Berücksichtigung der molekularen Parameter, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig 1987
- Heinze T: Neue Polmere durch chemische Funktionalisierung von Polyglucanen, Tagungsband des XXIII. Hamburger Makromolekularem Symposiums, Polymeranalytik, Hamburg 2000
- Heinzmann B: Einsatz organischer Polymere in der Abwasserreinigung, in: Abwasserfällung und Flockung, Tagungsband der 12. Karlsruher Flockungstage, Hahn H H, Wilhelmi H (Hrsg.), Oldenbourg Verlag GmbH, München, 69-96, 1998
- Heitner H I: Flocculating agents, in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 11, Wiley, New York 1994
- Herrle K: Polyvinylpyrrolidon (PVP), in: Kunststoffhandbuch, Band XI, Vieweg R, Reiher M, Scheurle H (Hrsg.), Carl Hanser Verlag, München, 558-569, 1971
- Heusch R, Reizlein K: Disperse systems and dispersants, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A8, VCH, Weinheim, 577-601, 1987
- Hogg R J: Collision efficiency factors for flocculation, *J. Colloid Interface Sci.* (1984) **102**(1), 232-236
- Holleman A F, Wiberg E: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin 1976
- Homeyer A von, Krentz O, Kulicke W-M: Optimization of the polyelectrolyte dosage for dewatering sewage sludge suspensions by means of a new centrifugation analyser with an optoelectronic sensor, *Colloid Polym Sci.* (1999) **277**, 637-645
- Huang C, Chen Y: Coagulation of Colloidal Particles in Water by Chitosan, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* (1996) **66**, 227-232
- Huber O, Weigl J: Zetapotential von Papierfüllstoffen in wässriger Suspension, *Wochenblatt für Papierfabrikation* (1969) **10**, 359-370
- Jasmund K, Lagaly G: Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1993
- Jung D, Penzel E, Wenzel F: Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim, 1-30, 1980
- Koschalla A, Heinze T, Krentz O, Kulicke W-M: 6-Deoxy-6-ammoniumcellulosen - Neue kationische Polyelektrolyte, Tagungsband des XXIII. Hamburger Makromolekularem Symposiums, Polymeranalytik, Hamburg 2000

- Kröning H: Separation and Dewatering of Fine-Grained Organic-Mineral Dredgings, *Aufbereitungstechnik / Mineral Processing* (1990) **31**(4), 205-214
- Kulicke W-M, Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen, Hütig & Wepf-Verlag 1986
- Kulicke W-M, Budirahardjo R, Prescher M: Optimierung der mechanischen Fest-/Flüssig-Trennung durch gezielte Einsatz makromolekularer Flockungsmittel, *Chem.-Ing.-Tech.* (1989) **61** Nr.10, 828-829
- Kulicke W-M, Lenk S, Detzner H D, Weiss T: Anwendung von Polyelektrolyten bei der mechanischen Fest/Flüssig-Trennung, *Chem.-Ing.-Tech.* (1993) **65** Nr.5, 541-552
- Kulicke W M, Otto M, Baar A: Improved NMR characterization of high-molecular-weight polymers and polyelectrolytes through the use of preliminary ultrasonic degradation, *Makromol. Chem.* (1993) **194**, 751-765
- Kurane R: Environmentally friendly products and processes for the 21th century, in: Global Environmental Biotechnology, Wise D L (Hrsg.), Elsevier Science B.V., Amsterdam 1997
- Lagaly G: Colloids, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A7, VCH, Weinheim, 341-367, 1986
- Lagaly G, Schulz O, Zimehl R: Dispersionen und Emulsionen, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1997
- Laue C: Synthesis and Application of Hybrid Natural/Synthetic Water-Soluble Cationic Graft-Copolymers, Dissertation, École Polytechnique Fédérale de Lausanne 2001
- Levine S, Friesen W I: Flocculation of Colloid Particels by Water-Soluble Polymers, in: Flocculation in Biotechnology and Separation Systems, Attia Y A (Hrsg.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 3-20, 1987
- Maass** V, Schmidt C, Lueschow R, Leitz T: Sedimentuntersuchungen im Hamburger Hafen 1994/95, Wirtschaftsbehörde Hamburg, Strom- und Hafenbau, Ergebnisse aus dem Baggergutuntersuchungsprogramm (1997) **6**, 175
- Mabire F, Audebert R, Quivoron C: Flocculation Properties of Some Water-Soluble Cationic Copolymers toward Silica Suspensions: A Semiquantitative Interpretation of the Role of Molecular Weight and Cationicity through a „patchwork“ Model, *J. Colloid Interface Sci.* (1984) **97**, 120-136
- Martin A, Swarbrick J, Cammarata A: Physikalische Pharmazie, Wissenschaftliche Verlags gesellschaft mbH, Stuttgart 1987
- Matthes S: Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde, Springer-Verlag, Heidelberg 1990
- Mühle K, Domasch K: Floc Strength in Bridging Flocculation, in: Chemical Water and Wastewater Treatment, Proceedings of the 4th Gothenburg Symposium, Hahn H H, Klute R (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, 105-115, 1990

- Napper D H: Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions, Academic Press, London 1983
- Neitzel V, Iske U: Abwasser-Technik und Kontrolle, Wiley-VCH, Weinheim 1998
- Nitzsche R, Simon F: Bestimmung des Zetapotentials aus Messungen der elektrophoretischen Mobilität, *tm-Technisches Messen* (1997) **64** Heft 3, 106 -113
- Oelmeyer G, Krentz O, Kulicke W M: Kombinierte Flockungshilfsmittelsysteme mit kationischen Stärken in der Fest/Flüssig-Trennung von Hafenschlick, *Chem.-Ing.-Tech.* (2001) **73** Nr.5, 546-550
- Ott G: Untersuchungen zur homogenen Kationisierung von Cellulose sowie zur Charakterisierung und Anwendung der Kationischen Cellulosen, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1991
- Ott G, Schempp W, Krause T: Herstellung kationischer Cellulose hoher Substitutionsgrade im System Lithiumchlorid/Dimethylacetamid, *Das Papier* (1989) **12**, 694-699
- Parker S: Mechanische Fest/Flüssig-Trennung von Trüben mit Hilfe von Polyelektrolyten, Dissertation, Universität Hamburg 1993
- Petzold G, Buchhammer H M, Lunkwitz K: The use of oppositely charged polyelectrolytes as flocculants and retention aids, *Colloids Surfaces A* (1996) **119**, 87-92
- Petzold G, Kramer G, Lunkwitz K: Quantitative Untersuchungen zur Flockung mit Dualsystemen, *Das Papier* (1995) **6**, 325-334
- Petzold G, Lunkwitz K, Geissler U, Smolka N: Effektives Flockungsmittelsystem zur Klärung anorganischer Trüben, *WLB Wasser, Luft und Boden* (2001) **7-8**, 44-48
- Ratnaweera H, Selmer-Olsen E: Dairy Wastewater Treatment by Coagulation with Chitosan, in: Chemical Water and Wastewater Treatment IV, Proceedings of the 7th Gothenburg Symposium, Hahn H H, Hoffmann E, Odegaard H (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, 307-314, 1996
- Röhm GmbH, Basis-Info 1-3: Eudragit®, 1999
- Roth J-E: Grenzflächeneffekte bei der Fest/Flüssig-Trennung, *Chem.-Ing.-Tech.* (1991) **63** Nr.2, 104-115
- Ruehrvein R A, Ward D W, Mechanism of Clay Aggregation by Polyelectrolytes, *Soil Sci.* (1952) **73**, 485-492
- Russel W B 1993: Russel W B, Macroscopic Consequences of Polymer Particle Interactions, in: Colloid-Polymer-Interactions, Dubin P L, Tong P (Hrsg.), American Chemical Society, Washington DC, 1-12, 1993

- Samm K: Risikoabschätzung bei der Verwendung organischer Flockungsmittel bei der Schlammbehandlung, in: Abwasserfällung und Flockung, Tagungsband der 12. Karlsruher Flockungstage, Hahn H H, Wilhelmi H (Hrsg.), Oldenbourg Verlag GmbH, München, 112-121, 1998
- Schöffling U: Arzneiformenlehre, Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart 1993
- Schumann H: Umweltverträglichkeit und Gefährdungspotentiale von Abwasserbehandlungschemikalien, in: Abwasserfällung und Flockung, Tagungsband der 12. Karlsruher Flockungstage, Hahn H H, Wilhelmi H (Hrsg.), Oldenbourg Verlag GmbH, München, 97-112, 1998
- Schuster C, Kötz J, Kulicke W M, Parker S, Böhm N, Jaeger W: Das Entwässerungsverhalten von Klärschlamm in Gegenwart von Polyelektrolyten, *Acta hydrochim. hydrobiol.* (1997) **25** Nr.1, 27-33
- Sha'afi R I, Fernandez S M: Electrophoretic light scattering, in: Fast Methods in Physical Biochemistry and Cell Biology, Sha'afi R I, Fernandez S M (Hrsg.), Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, 173-220, 1983
- Siffert B, Espinasse P: Adsorption of Diacids and Sodium Polyacrylate onto Montmorillonite, *Clays and Clay Minerals* (1980) **28**, 381-387
- Silberberg A: Theoretical Aspects of the Adsorption of Macromolecules, *J. Polymer Sci. Part C* (1970) **30**, 393-397
- Smellie R H, LaMer V K: Flocculation: Subsidence and Filtration of Phosphate Slimes VI.: A Quantitative Theory of Filtration of Flocculated Suspensions, *J. Colloid Interface Sci.* (1958) **13**, 589-599
- Smith-Palmer T, Campbell N, Bowman J, Dewar P: Flocculation Behavior of Some Cationic Polyelectrolytes, *J. Appl. Polym. Sci.* (1994) **52**, 1317-1325
- Smoluchowski M von: Handbuch der Electricität und des Magnetismus, Vol. II, Barth-Verlag, Leipzig 1921, 366-427
- Stokes R J, Evans D F: Fundamentals of Interfacial Engineering, Wiley-VCH, New York 1997
- Störr M: Die Kaolinlagerstätten der Deutschen Demokratischen Republik, Akademie-Verlag, Berlin 1983
- Straub F: Polyvinylpyrrolidon, in: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim, 385-390, 1980
- Tegge G: Stärke und Stärkederivate, Behr's Verlag, Hamburg 1988
- Van Olphen H: Clay Colloid Chemistry, Krieger Publishing Company, Malabar, Fl. 1991
- Vauck R A: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, Wiley-VCH, Weinheim 1988

Vincent B, The effect of adsorbed polymers on dispersion stability, *Adv. Colloid Interface Sci.* (1974) **4**, 193-277

Voigt H-J: Hydrogeochemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1990

Voigt R: Pharmazeutische Technologie, Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart 2000

Wang T K, Piana G, Lafuma F, Audebert R: Destabilization of Silica and Montmorillonite Suspensions by Cationic Copolymers: A Comparative Study, in: Flocculation in Biotechnology and Separation Systems, Attia Y A (Hrsg.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 165-173, 1987

Willmitzer H: Qualitätsziele und ökologische Bewirtschaftung von Trinkwassertalsperren, *Wasser & Abwasser Praxis* (1997) **4**, 14-18

Yamakava H: Modern Theory of Polymer Science, Harper and Row, New York, 1971

Yu S, Attia Y A: Review of Selective Flocculation in Mineral Separations, in: Flocculation in Biotechnology and Separation Systems, Attia Y A (Hrsg.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 601-637, 1987

Zoeblein H: Cellulose und Stärke als Biomasse, in: Cellulose, Band 24, Schriftenreihe des Fonds der Chemischen Industrie (Hrsg.), 1985

Lebenslauf

Name Dirk-Oliver Krentz
Geburtsdatum und Ort 10. Mai 1963 in Salzgitter
Staatsangehörigkeit deutsch
Familienstand ledig

Schulbildung

06/1984 Abitur am Gymnasium Müssenredder, Hamburg

Studium der Chemie

04/1985 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hamburg

01/1988 Diplomvorprüfung an der Universität Hamburg

06/1997 Diplomhauptprüfung an der Universität Hamburg

09/1997 - 06/1998 Diplomarbeit bei Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg
Thema: „Optimierung des Polyelektolyt-Einsatzes bei der mechanischen Fest/Flüssig-Trennung von technischen Suspensionen unter Anwendung der Zentrifugalanalyse mit einem optoelektronischen Sensor“

08/1998 – 12/2001 Promotion bei Prof. Dr.-Ing. W.-M. Kulicke

Berufstätigkeit

1988 - 1997 Befristete Tätigkeiten bei der Fa. Grace Darex GmbH, Norderstedt

09/1998 – 12/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Rahmen eines AiF-Forschungsvorhabens