

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 hingegen 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 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.

| | <i>HS</i> | <i>KW1</i> | <i>KW2</i> | <i>kaolin</i> | <i>TiO₂</i> | <i>kaolin + TiO₂</i> |
|--|-----------|------------|------------|---------------|------------------------|---------------------------------|
| 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.