

**Adsorptions- und Flockungsverhalten
von synthetischen und modifizierten nativen Polyelektrolyten
bei der mechanischen Fest/Flüssig-Trennung
von technischen Schlammsuspensionen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Anders von Homeyer
aus Braunschweig

Hamburg 1999

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 1996 bis Juli 1999 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr. W.-M. Kulicke angefertigt.

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. W.-M. Kulicke
Prof. Dr. W. Kaminsky

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 26. August 1999

Berichte aus der Chemie

Anders von Homeyer

**Adsorptions- und Flockungsverhalten
von synthetischen und modifizierten nativen
Polyelektrolyten bei der mechanischen Fest/Flüssig-
Trennung von technischen Schlammsuspensionen**

Shaker Verlag
Aachen 1999

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

von Homeyer, Anders:

Adsorptions- und Flockungsverhalten von synthetischen und modifizierten
nativen Polyelektrolyten bei der mechanischen Fest/Flüssig-Trennung von
technischen Schlammsuspensionen/ Anders von Homeyer.

- Als Ms. gedr. - Aachen : Shaker, 1999

(Berichte aus der Chemie)

Zugl.: Hamburg, Univ., Diss., 1999

ISBN 3-8265-6836-2

Copyright Shaker Verlag 1999

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-6836-2

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

*Meinen Eltern
und Ulrike*

Wie jede Blüte welkt und jede Jugend
Dem Alter weicht, blüht jede Lebensstufe,
Blüht jede Weisheit auch und jede Tugend
Zu ihrer Zeit und darf nicht ewig dauern.
Es muß das Herz bei jedem Lebensrufe
Bereit zum Abschied sein und Neubeginne,
Um sich in Tapferkeit und ohne Trauern
In andre, neue Bindungen zu geben.
Und jedem Anfang wohnt ein Zauber inne,
Der uns beschützt und der uns hilft, zu leben.

(Zitat aus dem Gedicht „Stufen“ von Hermann Hesse)

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. W.-M. Kulicke, für seine Unterstützung, stets freundliche Diskussionsbereitschaft und die Schaffung optimaler Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky danke ich vielmals für die Übernahme des Korreferats.

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

Bei Herrn Prof. Dr. D. Lerche und Mitarbeitern (L.U.M. Gesellschaft für Labor-, Umwelt-diagnostik & Medizintechnik mbH, Berlin) möchte ich mich für die Überlassung eines Entmischungsanalysators sowie für viele weiterführende Informationen zum Thema „Zentrifugalanalyse“ bedanken.

Herrn Dr. P. Arlt (Beiersdorf AG, Hamburg) danke ich für die aufschlußreichen Diskussionen zum Thema „Partikelgrößen“ sowie für die Möglichkeit, die Partikelcharakterisierung in der Abteilung Zentralanalytik der Beiersdorf AG durchführen zu können.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. J. Kötz (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Lehrstuhl für Kolloidchemie, Universität Potsdam), der mir die Einarbeitung in grenzflächenchemische Methoden in seinem Arbeitskreis ermöglichte.

Abschließend möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises für ihre Unterstützung und kritische Begleitung dieser Arbeit danken.

Teile der vorliegenden Arbeit sind bereits veröffentlicht oder vorgestellt worden:

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

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

"The adsorption and flocculation behaviour of polyelectrolytes in mono and dual addition schemes with regard to dewatering of harbour sediments", in preparation

Posterbeiträge

A. von Homeyer, N. Böhm, W.-M. Kulicke

„Untersuchung von Grenzflächenvorgängen bei Einsatz von Polyelektrolyten in Flockungs- und Entwässerungsprozessen von industriellen Trüben“ in: W.-M. Kulicke (Hrsg.) XX. Hamburger Makromolekulares Symposium - Polymeranalytik, Shaker Verlag, Aachen 1997

A. von Homeyer, W.-M. Kulicke

„Adsorption von Polyelektrolyten bei der mechanischen Fest/Flüssig-Trennung von Abwässern“, Makromolekulares Kolloquium Freiburg, 26.-28. Februar 1998, Freiburg i. Br.

Vortrag

W.-M. Kulicke, A. von Homeyer

„Reaktionen von Modellpolyelektrolyten in Mehrphasensystemen am Beispiel von technischen Suspensionen“, 33. Sitzung des DECHEMA-Arbeitsausschusses „Reaktionen in Mehrphasensystemen“, 22. Januar 1998, Frankfurt a. M.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Abwasser - Inhaltsstoffe und Behandlung	1
1.2 Polyelektrolyte als Flockungshilfsmittel in der Schlammbehandlung	4
1.3 Problemstellung dieser Arbeit	7
2 Entstehung, Aufbereitung und Entsorgung der untersuchten Schlammuspensionen.....	11
2.1 Hafenschlick	11
2.2 Klärschlamm	15
3 Kolloidale Systeme.....	19
3.1 Einteilung und technische Bedeutung	19
3.2 Entstehung von Oberflächenladungen	21
3.3 Elektrochemische Doppelschicht und Zeta-Potential	22
3.4 Stabilität von Dispersionskolloiden (DLVO-Theorie).....	27
3.5 Koagulation und Flockung.....	30
3.6 Filtration, Sedimentation und Zentrifugation von Suspensionen	31
4 Flockung durch Polyelektrolyte.....	35
4.1 Synthetische Polyelektrolyte als Flockungshilfsmittel	35
4.1.1 Klassifizierung und Eigenschaften	35
4.1.2 Synthese und Toxizität	38
4.2 Kationische Stärken als Flockungshilfsmittel.....	40
4.2.1 Chemische Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften von Stärke	41
4.2.2 Synthese und Anwendungen von kationisch modifizierten Stärken.....	43
4.3 Wirkungsprinzipien von Polyelektrolyten in kolloidalen Dispersionen	46
4.3.1 Lösungsstruktur von Polyelektrolyten.....	46
4.3.2 Adsorption von Polymeren/ Polyelektrolyten an Grenzflächen	48
4.3.3 Mechanismen der Polymerflockung.....	49
4.3.3.1 Brückenbildungs- und Mosaikhaftungsmodell	49
4.3.3.2 Flockung durch duale Polyelektrolytsysteme	52
4.3.3.3 Einschlußmechanismus.....	53

5 Untersuchungsmethoden.....	55
5.1 Methoden zur Optimierung der Schlammentwässerung.....	55
5.1.1 Druckfiltration mit der Flockungs- und Entwässerungsapparatur (FEA)	56
5.1.2 Optische Zentrifugalanalyse (Entmischungsanalysator LUMiFuge).....	58
5.2 Methoden zur Charakterisierung von dispersen Systemen.....	59
5.2.1 Partikelgrößenbestimmung mittels Laserdiffraktometrie (LD)	59
5.2.2 Zetapotential-Bestimmung mittels Laser-Doppler-Anemometrie (LDA).....	61
5.2.3 Polyelektrolyttitration mit Partikelladungsdetektor (PCD)	64
5.3 Polymeranalytische Methoden.....	66
5.3.1 Viskosimetrie	67
5.3.2 Kopplung von Querflußfraktionierung und Lichtstreuung	68
5.3.3 ¹³ C-NMR-Spektroskopie	70
6 Ergebnisse und Diskussion.....	72
6.1 Untersuchungen zum Adsorptions- und Flockungsverhalten von Polyelektrolyten bei der Hafenschlickentwässerung	72
6.1.1 Charakterisierung der eingesetzten Hafenschlicksuspensionen.....	72
6.1.2 Modifiziertes Auswerteverfahren für Druckfiltrationsversuche	80
6.1.3 Einsatz von Poly(diallyldimethylammoniumchlorid).....	83
6.1.3.1 Einfluß der Molmasse auf die Entwässerungseffektivität	83
6.1.3.2 Vergleich von Entwässerungs- und Adsorptionsverhalten	85
6.1.3.3 Entwässerungs- und Adsorptionsverhalten bei Überkonditionierung	90
6.1.4 Einsatz von hochmolekularen kationisch modifizierten Polyacrylamiden	95
6.1.4.3 Einfluß von Molmasse und Ladungsdichte auf Entwässerungseffektivität ...	96
6.1.4.2 Vergleich von Entwässerungs- und Adsorptionsverhalten	98
6.1.4.3 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf mecha- nistische Aspekte	100
6.1.5 Einsatz von kationischen Stärken.....	102
6.1.5.1 Bestimmung des Substitutionsgrades (DS).....	104
6.1.5.2 Bestimmung der intrinsischen Viskosität	108
6.1.5.3 Bestimmung der Molmasse und Molmassenverteilung	111
6.1.5.4 Einfluß von DS und Molmasse auf die Entwässerungseffektivität	114
6.1.5.5 Modellvorstellungen zum Adsorptionsverhalten von kationischen Stärken	117

6.1.6 Einsatz von dualen Polyelektrolytsystemen	119
6.1.6.1 Einfluß der Zugabekonzentration der Polyelektrolytkomponenten	120
6.1.6.2 Einfluß der Molmasse der Polyelektrolytkomponenten	123
6.1.6.3 Modellvorstellungen zum Adsorptionsverhalten von Dualsystemen	127
6.1.7 Einsatz von Simplex-Precursor-Lösungen	132
6.1.7.1 Phasenverhalten	133
6.1.7.2 Entwässerungsverhalten	135
6.2 Optische Zentrifugalanalyse - eine neue Methode zur Optimierung der Polyelektrolytdosierung bei der Klärschlamm entwässerung	139
6.2.1 Charakterisierung der eingesetzten Klärschlamm suspension	142
6.2.2 Zentrifugalanalysen von polymergeflockten Klärschlamm suspensionen	144
6.2.2.1 Auswerteverfahren zur Quantifizierung des Zentrifugationsprozesses	144
6.2.2.2 Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Polymerdosierung und der Zentrifugalbeschleunigung	147
6.2.2.3 Bestimmung der Packbarkeit der Sedimente	151
6.2.3 Vergleich mit anderen Optimierungsmethoden	154
6.2.3.1 Sedimentationsversuche (Jar-Test)	154
6.2.3.2 Druckfiltrationsversuche	157
6.2.3.3 Bestimmung des isoelektrischen Punktes (Zetapotential-Bestimmung)	158
7 Resümee und Ausblick	162
8 Anhang	170
8.1 Experimenteller Teil	170
8.1.1 Herstellung von Flockungshilfsmittel-Lösungen	170
8.1.2 Untersuchungen zum Entwässerungsverhalten von Schlamm suspensionen	170
8.1.2.1 Druckfiltrationstests	170
8.1.2.2 Sedimentationstests	171
8.1.2.3 Zentrifugalanalysen	171
8.1.3 Analytik von Schlamm suspensionen	172
8.1.3.1 Bestimmung des Trockenrückstandes	172
8.1.3.2 Bestimmung des Glühverlustes	172
8.1.3.3 Bestimmung der Ionenkonzentration im Suspensionsmittel	172
8.1.3.4 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung	173

8.1.4 Analytik von Polymeren.....	173
8.1.4.1 Bestimmung des Trockengehaltes	173
8.1.4.2 ¹³ C-NMR-Spektroskopie	174
8.1.4.3 Ultraschallabbau	174
8.1.4.4 Gefriertrocknung	175
8.1.4.5 FFFF/MALLS/DRI.....	175
8.1.4.6 Viskosimetrie.....	176
8.1.5 Laser-Doppler-Anemometrie (Zetapotential-Bestimmung)	176
8.1.6 Polyelektrolyttitration mit Partikelladungsdetektor.....	177
8.2 Sicherheitshinweise	178
8.3 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	179
8.4 Literaturverzeichnis	183
8.5 ¹³C-NMR-Spektren	191