

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](http://www.shaker.de) • eMail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Zusammenfassung

Polyelektrolyte kommen u.a. als Flockungshilfsmittel im ökologisch bedeutsamen Sektor der Abwasserreinigung, z.B. bei der Aufbereitung von kommunalen und industriellen Schlämmen oder Hafensedimenten, zum Einsatz. Die anwendungstechnische Wirkung dieser wasserlöslichen „funktionalen“ Polymere beruht auf ihrem Adsorptionsvermögen an den kolloidal-dispersen Feststoffpartikeln, die zu größeren Agglomeraten vereinigt und durch eine mechanische Fest/Flüssig-Trennung in effektiver Weise entfernt werden können. In der Verfahrenstechnik werden Entwässerungsprozesse anhand makroskopischer Parameter optimiert, während meist keine Betrachtung der Adsorptionsvorgänge von Polyelektrolyten an der Fest/Flüssig-Grenzfläche erfolgt.

Der erste Teil dieser Arbeit behandelt daher Wechselwirkungen von Polyelektrolyten mit Hafenschlickpartikeln, um dadurch neue Erkenntnisse zu Flockungsmechanismen am Beispiel der maschinellen Entwässerung einer technischen Schlammsuspension zu gewinnen. Dazu wurden die Entwässerungs- und Adsorptionseigenschaften von ausgewählten Polyelektrolyten in Abhängigkeit von der Molmasse, Ladungsdichte, Molekülgeometrie und dem Zugabemodus (z.B. Mono- und Dualverfahren) systematisch untersucht.

Um das Entwässerungsverhalten der Suspensionen als Funktion der Polyelektrolytkonzentration ( $c_{\text{PEL}}$ ) zu prüfen, wurde als Labortestmethode in Anlehnung an den technischen Hafenschlick-Trennproben (Siebbandfilterpresse) eine patentierte Druckfiltrationsapparatur eingesetzt. Hierzu wurde der sogenannte Entwässerungsindex ( $I_E$ ) definiert, eine dimensionslose Kenngröße zwischen 0 und 100, die mit steigendem Zahlenwert eine Zunahme der Entwässerungseffektivität anzeigt.

Änderungen des Ladungszustandes der Hafenschlickpartikel in Abhängigkeit von der Polymerdosierung konnten durch Zetapotential-Messungen via Laser-Doppler-Anemometrie (LDA) verfolgt werden. Aus den  $\zeta$ - $c_{\text{PEL}}$ -Kurven wurde diejenige Einsatzkonzentration ( $c_{\zeta=0}$ ) bestimmt, bei der eine Ladungsumkehr der negativ geladenen Schlicketeilchen erfolgt ( $\zeta=0$ ).

Bei Einsatz von hochgeladenem kationischen **Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)**, PDADMAC, mit geringen bis mittleren Molmassen ( $M_w = 7,3 \cdot 10^4 - 8,4 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $x_{\text{IG}} = 100 \text{ mol}\%$ ) stieg der Maximalwert des Entwässerungsindex ( $I_{E,\text{max}}$ ) innerhalb der homologen Reihe von 59 auf 75 an. Mit wachsender Kettenlänge ging gleichzeitig die optimale Polyelektrolytkonzentration ( $c_{\text{PEL,opt}}$ ) von  $1540 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  auf  $780 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  zurück. Ein Vergleich mit elektrokinetischen Untersuchungen (LDA) ergab für die PDADMAC-Probe mit der geringsten Molmasse ( $M_w = 7,3 \cdot 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) nahezu eine Übereinstimmung der Dosier-

mengen, die jeweils zum Erreichen des maximalen Entwässerungsgrades und des Ladungsneutralpunktes ( $\zeta = 0 \text{ mV}$ ) benötigt werden. Dieser Befund läßt sich durch den Patch-Mechanismus erklären, für den eine optimale Flockung theoretisch im Bereich des isoelektrischen Punktes zu erwarten ist. Mit steigender Molmasse wurde eine optimale Entwässerung schon deutlich vor dem  $\zeta$ -Nulldurchgang erreicht, was trotz der hohen Ladungsdichte von PDADMAC auf eine wachsende Tendenz zur Brückenbildung hindeutete.

Die Konditionierung von Hafenschlicksuspensionen mit **kationisch modifizierten Polyacrylamiden** (z.B. PTMAC<sup>1</sup>), die im Gegensatz zu PDADMAC über hohe Molmassen ( $M_w > 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und variable ionische Anteile ( $x_{iG} = 8, 25, 50$  und  $100 \text{ mol}\%$ ) verfügen, führte zu wesentlich höheren maximalen Entwässerungsindices ( $I_{E,\text{max}} = 71 - 90$ ). Innerhalb der Molmassenreihen konnte für eine gegebene Ladungsdichte nur noch eine geringe Zunahme von  $I_{E,\text{max}}$  festgestellt werden, wohingegen die Kationizität der PTMAC-Proben einen weitaus größeren Einfluß auf die Flockungseffektivität ausübte. Mit abnehmender Ladungsdichte war ein Anstieg von  $I_{E,\text{max}}$  und der optimalen Polyelektrolytmenge verbunden. Da bereits deutlich vor der vollständigen Ladungsneutralisation der maximale  $I_E$ -Wert detektiert wurde, konnte die Verbrückungsflockung als der vorherrschende Mechanismus angenommen werden. Durch Erhöhung des ionischen Anteils nahm die Differenz zwischen  $c_{PEL,\text{opt}}$  und  $c_{\xi=0}$  und damit die Tendenz zur Brückenbildung ab. Daher liegt die Annahme nahe, daß PTMAC mit wachsender Kationizität infolge der höheren Abstoßung zwischen den ladungstragenden Gruppen eine zunehmend flachere Adsorbathülle auf der Partikeloberfläche ausbildet. Mit der höheren Oberflächenbelegung geht eine geringere optimale Dosiermenge, jedoch auch ein Rückgang von  $I_{E,\text{max}}$  einher, da für eine effektive Verbrückung die Länge der nicht-adsorbierten Kettensegmente (*tails, loops*) von entscheidender Bedeutung ist.

Im Kontext mit den Bestrebungen, neue Anwendungsgebiete für Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen im Bereich der Schlammentwässerung zu erschließen, kamen **kationische Stärkeether** (KS) zum Einsatz. Diese wurden im Rahmen eines BML-Verbundprojektes durch ein neuartiges, wasserarmes Kochextrusionsverfahren aus Kartoffelstärke synthetisiert. Durch <sup>13</sup>C-IGATED-NMR-Spektroskopie an ultraschallabgebauten Proben wurde der Substitutionsgrad (DS) über einen Signalintensitätsvergleich des C1-Atoms (Anhydroglucoseeinheit) und des C10-Atoms (kationische Seitengruppe) bestimmt (DS = 0,14 - 0,67). Insgesamt zeigte sich ein positiver Einfluß des Substitutionsgrades auf die Flockungseffektivität. Nur bei Verwendung von Proben, die über einen DS von größer als 0,3 verfügen, konnten maximale  $I_E$ -Werte erreicht werden (KS3-5:  $I_{E,\text{max}} = 60-72$ ), die im Bereich

<sup>1</sup> Poly[acrylamid-co-(N,N,N-trimethyl-N-[2-methacryloylethyl]-ammonium-chlorid)]

von weniger effektiven, synthetischen Polyelektrolyten lagen (PDADMAC:  $I_{E,max} = 59-75$ ). Die gewichtsmittleren Molmassen ( $M_w$ ), die mit Hilfe der gekoppelten Methode Querflußfraktionierung/Lichtstreuung (QF/LS) ermittelt wurden, waren im Vergleich zu technisch eingesetzten kationischen Polyacrylamiden insgesamt deutlich niedriger (KS1-3, KS5:  $M_w = 1,9 \cdot 10^5 - 7,9 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , KS4:  $M_w = 5,1 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Aufgrund ihres hohen Aggregationsvermögens konnte jeweils nur ein Teil der kationischen Stärken detektiert werden, der nicht durch Filtration bei der Probenpräparation oder durch Vorfilter in der QF/LS-Anlage abgetrennt wurde. Eine direkte Korrelation zwischen Molmasse und  $I_{E,max}$ -Wert war nicht festzustellen, was auf unterschiedliche Aggregatanteile zurückgeführt wurde.

Aus viskosimetrischen Messungen ergaben sich STAUDINGER-Indices ( $[\eta]$ ) zwischen 90 und  $170 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ . Im Gegensatz zu den linear aufgebauten synthetischen Polyelektrolyten (z.B. PTMAC:  $[\eta] = 250 - 1060 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ) liegt damit bei den KS-Proben eine weitaus geringere Knäuelaufweitung vor, was sich durch die stark verzweigte Struktur von Amylopektin, der Stärke-Hauptkomponente, erklären läßt. Damit sind die kationischen Seitengruppen für eine Adsorption an der Partikeloberfläche nur schwer zugänglich, woraus Partikelagglomerate mit wenigen Haftstellen und geringerer mechanischer Stabilität resultieren.

Des weiteren wurde die Flockungswirkung von **dualen Polyelektrolytsystemen**, bei denen eine aufeinanderfolgende Dosierung von entgegengesetzt geladenen Flockungshilfsmitteln erfolgt, in Abhängigkeit von der Molmasse, Ladungsdichte, Einsatzkonzentration und dem Zugabealgorithmus der Polymerkomponenten untersucht:

Kombination (PK + PA)	Polykation	Polyanion	Synergistische Wirkung
PTAC + PAAM/AA	M hoch/LD mittel	M hoch/LD mittel	ja (PA+PK)
PTAC + PAA	M hoch/LD mittel	M gering/LD hoch	nein
PDADMAC + PAAM/AA	M gering/LD hoch	M hoch/LD mittel	ja (PA+PK, PK+PA)
PDADMAC + PAA	M gering/LD hoch	M gering/LD hoch	nein

(PTAC: Poly[acrylamid-co-(N,N,N-trimethyl-N-[2-acryloyl]ethyl)-ammoniumchlorid]),

PAAM/AA: Poly(acrylamid-co-Na-acrylat), PDADMAC: Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid),

PAA: Poly(Na-acrylat), M: Molmasse, LD: Ladungsdichte, PA: Polyanion, PK: Polykation)

Aus der Tabelle geht hervor, daß das Polykation in Kombination mit einem *hochmolekularen Polyanion* eingesetzt werden muß, um einen synergistischen Effekt bei der Hafenschlickentwässerung zu erzielen. So konnte z.B. bei der kombinierten Zugabe der hochmolekularen Polyelektrolyte PTAC und PAAM/AA (PTAC:  $M_n = 12,9 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $x_{iG} = 55 \text{ mol}\%$ ;

PAAM/AA:  $M_\eta = 7,6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $x_{iG} = 36 \text{ mol-}\%$ ) in der *anionisch-kationischen Abfolge* ein deutlicher Rückgang der optimalen Dosiermenge gegenüber der PTAC-Monoflockung festgestellt werden ( $c_{\text{PEL,opt}}: 2100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \rightarrow 1600 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ). In überraschender Weise zeigten auch Produktkombinationen, die aus einem *kurzkettigen Polykation* (PDADMAC:  $M_w = 1,5 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $x_{iG} = 100 \text{ mol-}\%$ ) und dem langkettigen PAAM/AA bestehen, eine stark verbesserte Entwässerbarkeit im Vergleich zum alleinigen Einsatz des Polykations ( $c_{\text{PEL,opt}}: 1800 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \rightarrow 700 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Werden die Polykationen PTAC und PDADMAC mit einem *kurzkettigen Polyanion* (PAA:  $M_w = 1,7 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $x_{iG} = 100 \text{ mol-}\%$ ) kombiniert, so ist bei beiden Dualverfahren keine synergistische Wirkung zu beobachten.

Die Wirksamkeit der Dualsysteme hängt im starken Maße vom Polykation/Polyanion-Verhältnis ab. Als am effektivsten erwiesen sich Produktkombinationen, bei denen das Polykation als Hauptkomponente fungiert und das Polyanion nur etwa 15 % der Gesamtdosiermenge ausmacht (z.B.  $270 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  PAAM/AA +  $1330 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  PTAC).

Mechanistische Untersuchungen ergaben eine signifikante Absenkung des Zetapotentials von Hafenschlickpartikeln mit wachsender PAAM/AA-Konzentration. Daraus läßt sich eine Polyanion-Adsorption an den negativ geladenen Schlickpartikeln folgern, die z.B. über mehrwertige Kationen (z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ) induziert wird. Weiterhin zeigten Hafenschlicksuspensionen, die mit dem Dualsystem  $240 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  PAAM/AA + PTAC geflockt wurden, deutlich geringere  $\zeta$ -Meßwerte als bei der kationischen Monoflockung. Die hohe Wirksamkeit dieses Dualverfahrens kommt möglicherweise dadurch zustande, daß eine Brückenbildung durch PTAC teilweise über *tails* und *loops* von bereits adsorbierten PAAM/AA-Makromolekülen erfolgt. Bei dualen Systemen mit *kurzkettigen Polyanionen* entsteht dagegen eine flache Adsorptionsschicht, womit keine zusätzlichen „Ankerstellen“ für eine Verbrückungsflockung zur Verfügung stehen.

Unter Verwendung der oben genannten Dualkomponenten wurden makroskopisch homogene Polykation/Polyanion-Mischungen (**Simplex-Precursor-Lösungen**) hergestellt, die durch hohe Salzkonzentrationen (1M-NaCl) stabilisiert wurden. Im Gegensatz zur Dualflockung ließ sich bei Entwässerungsversuchen unabhängig von der Molmasse, Ladungsdichte und dem Massenverhältnis der Polyelektrolyte jedoch keine synergistische Wirkung erzielen.

Insgesamt konnten durch die kombinierte Anwendung verschiedener Meßmethoden je nach Polymerstruktur und Konditionierungsverfahren verschiedene Flockungsmechanismen aufgezeigt werden. Für ein gegebenes System (Suspension + Polyelektrolyt) ermöglicht somit ein genaueres Verständnis des Entwässerungs- und Grenzflächenverhaltens eine gezieltere Vorhersage für eine optimale verfahrenstechnische Lösung bei der Schlammentwässerung.

Als weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit wurde eine neue Labortestmethode, die optische Zentrifugalanalyse, zur Optimierung der Polyelektrolytdosierung bei der mechanischen Klärschlammwässerung in Dekantierzentrifugen eingesetzt. Mit Hilfe des opto-elektronischen Sensorsystems eines Entmischungsanalysators LUMiFuge® war es möglich, die Entmischung von polymergeflockten Klärschlammuspensionen unter dem Einfluß variabler Zentrifugalkräfte zu verfolgen. Die örtliche Position der Phasengrenze zwischen Klarphase und Sediment konnte als Funktion der Zentrifugationszeit in Form von Entmischungskurven aufgezeichnet werden. Durch Anpassung der Exponentialfunktion

$$h_{PG} = h_{\infty} - \Delta h_{\infty} \cdot e^{-\frac{k}{c} \cdot t}$$

( $h_{PG}$ : radiale Position der Phasengrenze Klarphase/ Sediment,  $h_{\infty}$ : radiale Position für  $t \rightarrow \infty$ ,

$\Delta h_{\infty}$ : Länge der Klarphase für  $t \rightarrow \infty$ ,  $k_c$ : Zentrifugationskonstante,  $t$ : Zentrifugationszeit)

an die Sedimentationskurven gelang eine quantitative Beschreibung des Zentrifugationsprozesses. Als Maß für die Sedimentationsgeschwindigkeit wurde der Reziprokwert von  $k_c$ , die sogenannte Zeitkonstante  $t_c$ , herangezogen.

Für eine konstante Zentrifugalbeschleunigung war mit steigender Einsatzkonzentration von kationischen Flockungshilfsmitteln (z.B. das im Klärwerk Köhlbrandhöft eingesetzte PTAC\*:  $M_{\eta} = 1,6 \cdot 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) eine drastische Abnahme von  $t_c$  zu beobachten, was einem Anstieg der Entmischungsgeschwindigkeit entspricht. Mit Erhöhung der g-Zahl sank die Polyelektrolytmenge, die zum Erreichen eines Minimalwertes für  $t_c$  benötigt wird. Im Gegensatz zu weiteren Optimierungsmethoden (z.B. Sedimentationsversuche, Druckfiltration) zeigte die optimale PTAC\*-Dosierung, die aus Zentrifugalanalysen bei der höchsten g-Zahl (514 g) erhalten wurde, eine gute Übereinstimmung mit dem großtechnischen Zentrifugationsprozeß (Labor: ca.  $5000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Klärwerk Köhlbrandhöft:  $6000\text{-}7000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Weiterhin ließen sich aus den Entmischungskurven anhand der Endwerte für die radiale Position Klarphase/Sediment ( $h_{\infty}$ ) Informationen über die maximal erreichbare Sedimentkompression gewinnen. Mit wachsender g-Zahl war eine starke Abnahme der Sedimenthöhen zu detektieren. Ein Vergleich der Endwerte  $h_{\infty}$  für die Polykationen PTAC\* und PDADMAC\* ergab, daß die Konditionierung von Klärschlammuspensionen mit dem *hochmolekularen* PTAC\* zu stabileren Flockenstrukturen führt, die - insbesondere bei hohen g-Zahlen - eine geringere Packbarkeit im Vergleich zum *kurzkettigen* PDADMAC\* ( $M_{\eta} = 4,7 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) aufweisen.

## Summary

One application for polyelectrolytes is as flocculating agents in the ecologically important sector of effluent purification, e.g. in the treatment of municipal and industrial sewage sludges or harbour sediments. This technical application exploits the ability of these water-soluble “functional” polymers to adsorb onto the colloiddally dispersed solid particles and combine them into larger agglomerates, thus facilitating their removal in a mechanical solid/liquid separation process. In chemical engineering, dewatering processes are optimized by means of macroscopic parameters, with generally no consideration being given to the adsorption processes of polyelectrolytes on the solid/liquid interface.

Therefore the first part of this work deals with interactions of polyelectrolytes with harbour sediment particles, so that new knowledge can be obtained on flocculation mechanisms as illustrated by the mechanical dewatering of an industrial sludge suspension. For this purpose the dewatering and adsorption properties of selected polyelectrolytes were systematically investigated with respect to the molar mass, charge density, molecular geometry and the addition algorithm (e.g. mono and dual flocculation).

In order to examine the dewatering behaviour of the suspensions as a function of the polyelectrolyte concentration ( $c_{\text{PEL}}$ ), a patented pressure filtration apparatus was employed. This laboratory method enables the industrial method of separating harbour sediments (belt screen press) to be simulated. For the purpose of this examination the so-called dewatering index ( $I_D$ ) was defined. This is a dimensionless parameter between 0 and 100 that indicates an increase in dewatering efficiency as its magnitude rises.

Changes in the charge state of the harbour sediment particles that are dependent upon the polymer dosage were observed by means of zeta potential measurements using the technique of laser Doppler anemometry (LDA). From the  $\xi$ - $c_{\text{PEL}}$  curves it was possible to determine that concentration ( $c_{\xi=0}$ ) at which the a charge reversal ( $\xi=0$ ) of the negative sludge particles occurs.

When highly charged cationic **poly(diallyldimethylammonium chloride)**, PDADMAC, with a low to medium molar mass was used ( $M_w = 7.3 \times 10^4 - 8.4 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $x_{\text{IG}} = 100 \text{ mol } \%$ ) the maximum value of the dewatering index ( $I_{D,\text{max}}$ ) within the homologous series rose from 59 to 75. At the same time, with rising chain length, the optimum polyelectrolyte concentration ( $c_{\text{PEL,opt}}$ ) fell from  $1540 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  to  $780 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . A comparison with electrokinetic investigations (LDA) for the PDADMAC sample with the lowest molar mass ( $M_w = 7.3 \times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) showed that the quantities of additive required to achieve the maximum degree of dewatering

and the point of charge neutrality ( $\zeta = 0$  mV) were almost identical. This result can be explained by the patch mechanism, on the basis of which optimum flocculation can be expected to occur in the region of the isoelectric point. With increasing molar mass optimum dewatering was achieved well before the  $\zeta$  zero point was passed, which, despite the high charge density of PDADMAC, indicated a growing tendency towards bridge formation.

Conditioning of harbour sediment suspensions with **cationic polyacrylamides** (e.g. PTMAC<sup>1</sup>), which in contrast to PDADMAC have high molar masses ( $M_w > 10^6$  g·mol<sup>-1</sup>) and variable ionic components ( $x_{iG} = 8, 25, 50$  and  $100$  mol %), resulted in much higher dewatering indices ( $I_{D,max} = 71 - 90$ ). Only a small increase in  $I_{D,max}$  was observed for a given charge density within the molar mass series, whereas the cationicity of the PTMAC samples exerted a far greater influence on the flocculation effectiveness. Decreasing charge density was associated with an increase in  $I_{D,max}$  and the optimum charge density. As the maximum  $I_D$  value was detected well before complete charge neutralization, it can be assumed that the bridging mechanism is predominantly responsible for flocculation. Increasing the charge density reduced the difference between  $c_{PEL,opt}$  and  $c_{\zeta=0}$ , and hence also reduced the tendency towards bridge formation. Therefore it may be assumed that as cationicity increases due to the higher repulsion between the charge-bearing groups, PTMAC forms an increasingly shallower adsorption shell on the particle surface. The higher degree of surface coverage is accompanied by smaller optimum dosage quantity, but also a reduction in  $I_{D,max}$ ; this is because the crucial factor in effective bridging is the length of the non-adsorbed chain segments (*tails, loops*).

Efforts to open up new applications for products from renewable raw materials in the field of sludge dewatering have led to **cationic starch ether** (CS) being employed. This was synthesized as part of BML<sup>2</sup> research project by a novel boiling extrusion procedure for potato starch with low water consumption. The degree of substitution ( $DS = 0.14 - 0.67$ ) was determined by <sup>13</sup>C-IGATED-NMR spectroscopy on ultrasonically degraded samples via a signal intensity comparison for the C1 atom (anhydroglucose unit) and the C10 atom (cationic side group). Overall the degree of substitution exhibited a positive effect on the flocculation effectiveness. Only when samples with a DS of greater than 0.3 were used was it possible to achieve maximum  $I_D$  values (CS3-5:  $I_{D,max} = 60 - 72$ ) that lay within the range of less effective synthetic polyelectrolytes (PDADMAC:  $I_{D,max} = 59 - 75$ ).

Compared with cationic polyacrylamides used industrially, the weight-average molar masses ( $M_w$ ) that were determined by means of the method combining flow field-flow fractionation

<sup>1</sup> poly[acrylamide-co-(N,N,N-trimethyl-N-[2-methacryloyl]ethyl)-ammonium-chloride]

<sup>2</sup> Federal Ministry of Food, Agriculture and Forestry

and light scattering (FFFF/MALLS) were significantly lower (CS1-3, CS5:  $1.9 \times 10^5$  -  $7.9 \times 10^5$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , CS4:  $5.1 \times 10^6$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Owing to the high aggregation capacity of the cationic starches it was only possible to detect that part which was not separated by filtration during sample preparation or by the prefilter in the FFFF/MALLS apparatus. No direct correlation between molar mass and the value of  $I_{D,\text{max}}$  was detected, which was attributed to the differing aggregate components.

Viscometric measurements led to intrinsic viscosities ( $[\eta]$ ) between 90 and 170  $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$ . In contrast to the linearly formed synthetic polyelectrolytes (PTMAC:  $[\eta] = 250 - 1060$   $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$ ), coil expansion is much greater for the CS samples, which can be explained by the strongly branched structure of amylopectin, the main component of starch. Because of this the cationic side groups are very inaccessible for adsorption on the particle surface, which results in particle agglomerates with fewer bonding sites and lower mechanical stability.

In addition to this, investigations were also conducted into the flocculation efficiency of **dual polyelectrolyte systems**, which involve successive dosage of oppositely charged flocculating agents. The variables studied were molar mass, charge density, concentration and the addition algorithm of the polymer components.

Combination (PC + PA)	Polycation	Polyanion	Synergistic effect
PTAC + PAAM/AA	M high/CD medium	M high/CD medium	yes (PA+PC)
PTAC + PAA	M high/CD medium	M low/CD high	no
PDADMAC + PAAM/AA	M low/CD high	M high/CD medium	yes (PA+PC, PC+PA)
PDADMAC + PAA	M low/CD high	M low/CD high	no

(PTAC: poly[acrylamide-co-(N,N,N-trimethyl-N-[2-acryloylethyl]-ammoniumchloride)],

PAAM/AA: poly(acrylamide-co-Na-acrylate), PDADMAC: poly(dimethyldiallylammonium chloride),

PAA: poly(Na acrylate), M: molar mass, CD: charge density, PA: polyanion, PC: polycation)

The table shows that the polycation must be used in combination with a *high-molar-mass polyanion* in order to achieve a synergistic effect in the dewatering of harbour sediment. It was therefore possible, for example, with the combined addition of the high-molar-mass polyelectrolytes PTAC and PAAM/AA (PTAC:  $M_{\eta} = 12.9 \times 10^6$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $x_{iG} = 55$  mol %; PAAM/AA:  $M_{\eta} = 7.6 \times 10^6$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $x_{iG} = 36$  mol %) in the *anionic-cationic sequence* to observe a significant reduction in the optimum concentration compared with PTAC monoflocculation ( $C_{PEL,\text{opt}}: 2100$   $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} \rightarrow 1600$   $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Surprisingly, product combinations

consisting of a *short-chained polycation* (PDADMAC:  $M_w = 1.5 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $x_{iG} = 100 \text{ mol } \%$ ) and the long-chained PAAM/AA exhibited a greatly enhanced dewatering capacity compared with the single use of the polycation ( $C_{PEL,opt}: 1800 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} \rightarrow 700 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). If the polycations PTAC and PDADMAC are combined with a *short-chained polyanion* (PAA:  $M_w = 1.7 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $x_{iG} = 100 \text{ mol } \%$ ), then no synergistic effect is observed in either of the dual procedures. The effectiveness of the dual systems depends to a large extent upon the polycation/polyanion ratio. The most effective proved to be product combinations in which the polycation functions as the main component and the polyanion only accounts for approximately 15 % of the total dosage quantity (e.g.  $270 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  PAAM/AA +  $1330 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  PTAC).

Mechanistic investigations showed a significant reduction of the zeta potential of harbour sediment particles with increasing PAAM/AA concentration. From this it may be deduced that polyanions are adsorbed onto the negatively charged sludge particles, which is for example induced by multivalent cations (e.g.  $\text{Ca}^{2+}$ ). Furthermore, suspensions of harbour sediment that were flocculated with the dual system  $240 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  PAAM/AA + PTAC displayed substantially lower  $\zeta$  values than in cationic monoflocculation. The high efficiency of this dual procedure may be due to bridge formation by PTAC partially occurring via the *tails* and *loops* of already adsorbed PAAM/AA macromolecules. On the other hand, in dual systems with short-chained polyanions a flat adsorption layer is formed which has no additional anchor sites for flocculation via a bridging mechanism.

By using macroscopically homogeneous polycation/polyanion mixtures (**simplex precursor solutions** of the above-mentioned dual components, stabilized by high salt concentrations (1M-NaCl), it was not possible to achieve synergistic effects independently of molar mass, charge density and the polycation/polyanion ratio in contrast to dual flocculation.

Overall, the combined use of different measuring methods enables different flocculation mechanisms to be demonstrated depending on the polymer structure and conditioning procedure. For a given system (suspension + polyelectrolyte) a more exact understanding of the dewatering process *and* the interfacial behaviour makes it possible to give a more specific prediction of the optimum process engineering solution for sludge dewatering.

Another focal point of this work was the use of a new laboratory method, optical centrifugal analysis, for optimizing the polyelectrolyte dosage for the mechanical dewatering of sewage sludge in decanter centrifuges. By using the optoelectronic sensor system of a LUMiFuge® separation analyzer it was possible to observe the separation of sewage sludge suspensions

flocculated with polymers under the influence of variable centrifugal forces. The radial position of the interphase between the particle-free fluid and the sediment was recorded as a function of the centrifugation time. The time course of the increasing length of the liquid phase can be displayed as separation curve. By fitting the exponential function

$$h_{PG} = h_{\infty} - \Delta h_{\infty} \cdot e^{-k_c \cdot t}$$

( $h_{PG}$ : radial position of the interface liquid phase/sediment,  $h_{\infty}$ : radial position for  $t \rightarrow \infty$ ,  $\Delta h_{\infty}$ : length of the clear phase for  $t \rightarrow \infty$ ,  $k_c$ : centrifugation constant,  $t$ : centrifugation time)

to the sedimentation curves, a quantitative description of the centrifugation process was obtained. The reciprocal of  $k_c$ , the so-called time constant,  $t_c$ , was used as a measure of the sedimentation velocity.

For a constant centrifugal acceleration a drastic decrease in the time constants,  $t_c$ , was observed with increasing concentration of cationic flocculating agents (e.g. the PTAC\*:  $M_{\eta} = 1.6 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , used in the Köhlbrandhöft sewage treatment plant), which corresponds to an increase in the separation velocity. As the g-number was increased, the quantity of polyelectrolyte needed to achieve a minimum value of  $t_c$  fell. In contrast to other optimization methods (e.g. jar test, pressure filtration) the optimum PTAC\* dosage obtained from centrifugal analysis at the highest g-number (514 g) displayed good agreement with the large-scale centrifugation process (laboratory: approx.  $5000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Köhlbrandhöft sewage treatment plant:  $6000\text{-}7000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Furthermore, information on the maximum achievable sediment compression can be obtained from the separation curves using the final values for the position of liquid phase/sediment. As the g-number increased, a decrease in the sediment heights was detected. A comparison of the final values,  $h_{\infty}$ , for the polycations PTAC\* and PDADMAC\* showed that the conditioning of sewage sludge suspensions with the *high-molar-mass* PTAC\* leads to considerably more stable floc structures, which - particularly at high g-numbers - can undergo a greater degree of packing than the *short-chained* PDADMAC\* ( $M_{\eta} = 4.7 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).