

SCHLUSSBERICHT

Titel des Vorhabens 02WS94244:

VERBUNDVORHABEN: Klärschlammmentwässerung unter Einsatz biologisch abbaubarer Polyelektrolyte als Flockungshilfsmittel

Teil II: Charakterisierung der Polyelektrolyte und Präparation spezieller Symplexstrukturen

1. Gesamtziel des Vorhabens

In der Bundesrepublik Deutschland fallen in Wasserreinigungsprozessen erhebliche Schlammengen an. 1993 betrug der Anfall 6.1 Mio t Klärschlamm und 12.8 Mio t Schlämme aus der Trinkwasseraufbereitung [1,2]. Diese Schlämme können verbrannt, auf Deponien abgelagert oder der landwirtschaftlichen Verwertung zugeführt werden. Dabei ist die landwirtschaftliche Verwertung nicht kontaminierter Schlämme ökologisch sinnvoll und zugleich die ökonomisch günstigste Variante. In jedem Fall erfolgt vor der Endlagerung eine maschinelle Entwässerung unter Einsatz von Flockungshilfsmitteln, wobei im allgemeinen ein Trockensubstanzgehalt (TS) von ca. 22 Masse -% [3] erreicht wird.

Die Optimierung der gegenwärtigen Praxis der Schlammbehandlung im Hinblick auf sowohl die Schlammverwertung als auch die Berücksichtigung künftiger Auflagen des Gesetzgebers erforderte FuE - Arbeiten zu folgenden Schwerpunkten:

I. Bei der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung von Klärschlämmen werden Flockungshilfsmittel eingesetzt, die biologisch nicht oder nur schwer abbaubar sind. Für die landwirtschaftliche Verwertung nicht kontaminierter Schlämme ist die Verwendung effizienter, biologisch abbaubarer Flockungshilfsmittel erforderlich, um eine Anreicherung dieser Prozeßhilfsmittel im Boden zu vermeiden. Die Synthese entsprechender Prozeßhilfsmittel und sowohl systematische als auch grundsätzliche Untersuchungen zur Entwässerung von Klärschlamm mit diesen Hilfsmitteln haben deshalb eine wesentliche ökonomische und ökologische Bedeutung.

II. In der Bundesrepublik Deutschland dürfen zukünftig Schlämme nur noch in festem, mineralischen Zustand bzw. nur Schlämme mit einem Glühverlust $< 5\%$ deponiert werden (Technische Anleitung Siedlungsabfall), was eine thermische Vorbehandlung von Klärschlämmen erfordert. Eine wirtschaftliche Verbrennung der Schlämme (mit Energiegewinn) erfolgt erst, wenn der Trockensubstanzgehalt mindestens 33 Masse-% beträgt [4]. Die notwendige Steigerung des TS-Wertes um rund 50 % wird durch eine verbesserte Konditionierung, nicht aber über eine kosten- und energieintensive Vortrocknung angestrebt.

Es war das Ziel der in Kooperation von Arbeitsgruppen

- des Fraunhofer-Instituts für Angewandte Polymerforschung Teltow,
- des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Potsdam und
- des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg

durchgeführten Arbeiten, grundsätzliche Untersuchungen zum Mechanismus der Schlammentwässerung auf Basis von Modellpolymeren vorzunehmen, um daraus gezielt Ableitungen zur Synthese von biologisch abbaubaren Polymeren zu treffen, die den Kriterien einer praxisnahen Applikation entsprechen.

2. Bezug des Vorhabens zu förderpolitischen Schwerpunkten

Das Vorhaben ordnet sich in die Ziele der Umweltforschung ein, welche insbesondere Arbeiten zur Schlammentwässerung umfassen und dem Projektträger Wassertechnologie und Schlammbehandlung zugeordnet sind.

3. Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele des Vorhabens

Das Ziel des Teilprojektes II bestand in der umfassenden Charakterisierung der im Projektrahmen synthetisierten Polyelektrolyte, der Präparation spezieller Symplexstrukturen und der Vorbereitung für die Testung der Schlammentwässerung. Dazu wurden zwei Teilprogramme formuliert. Der erste Teil beinhaltete die makromolekulare und elektrochemische Charakterisierung aller im Projekt bearbeiteten Polyelektrolyte, wozu insbesondere auch Untersuchungen zu Polyelektrolyt-Schlammteilchen-Wechselwirkungen und zu Mechanismen

der Klärschlammflockung gehörten sowie die Ableitung von Bedingungen für die Entwässerungsexperimente. Im zweiten Teil waren spezielle Symplexstrukturen auszuwählen, zu charakterisieren und für die Schlammentwässerung zu präparieren und wiederum die Bedingungen für die durchzuführenden Entwässerungsversuche zu definieren.

4. Stand von Wissenschaft und Technik

Flockungsmittel werden in großem Umfang für die rationelle Gestaltung von Fest-Flüssig-Trennprozessen genutzt [5], sie haben hier technologiebestimmende Bedeutung erlangt. Mit ihrer Hilfe wird die Absetzgeschwindigkeit in Wasser suspendierter Feststoffe, die häufig in kolloidaler Form vorliegen, entscheidend erhöht. Wirksame Flockungsmittel erreichen eine nahezu vollständige Ausflockung der suspendierten Partikel, so daß die Restfeststoffgehalte in der flüssigen Phase weitgehend minimiert werden. Bei der Schlammentwässerung wird durch den Flockungshilfsmittelleinsatz der Feststoffgehalt der Schlämme so weit erhöht, daß eine maschinelle Entwässerung technisch und ökonomisch günstig gestaltet werden kann.

Für die Beschreibung der Trennvorgänge liegen verschiedene Modellansätze vor, welche die komplexen chemischen, physikochemischen und physikalischen Vorgänge bei der Fest-Flüssig-Trennung realer Systeme mit Flockungsmitteln nur summarisch beschreiben. Allgemein gültige, aus molekularen Modellvorstellungen abgeleitete Struktur-Wirkungsprinzipien im System Polyelektrolyt-Schlammteilchen existieren bisher nicht.

Bei der Wasserbehandlung und Schlammentwässerung werden technisch ausschließlich synthetische, wasserlösliche Polymere als Flockungshilfsmittel eingesetzt [5]. Dabei handelt es sich überwiegend um Kohlenstoffkettenpolymere, vorrangig Copolymere des Acrylamids, die biologisch nicht oder nur sehr schwer abbaubar sind [6]. Neuere Entwicklungen, die den Einsatz von aggregierenden Polyelektrolyten [7,9] und Symplexprecursoren betreffen [8] stehen erst am Anfang. Ihre Herstellung und ihr Einsatz bei der Schlammentwässerung werden jedoch als überaus erfolgversprechend betrachtet.

5. Ergebnisse im Teilprojekt II

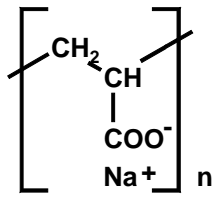
Im folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit zusammenfassend diskutiert, wobei chronologisch entsprechend dem Arbeitsprogramm vorgegangen wird.

5.1. Teilprogramm 1: Charakterisierung der Polyelektrolytkomponenten

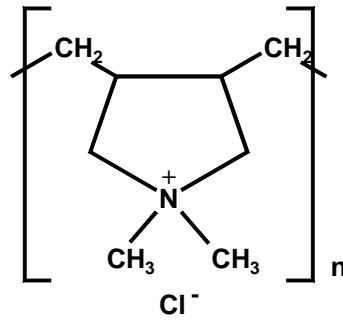
5.1.1. Probenpräparation, Ultrafiltration und Gefriertrocknung

Vom Projektpartner am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung wurden einerseits synthetische Modellpolyelektrolyte (Poly(diallyldimethylammoniumchlorid), **PD**) zur Verfügung gestellt und andererseits biologisch abbaubare kationisch funktionalisierte Polyvinylalkohol-Derivate (**PVA**) sowie kationische Polyvinylalkohol-Pfropfpolymere (Pfropfung von Methacryloylethyltrimethylammoniumchlorid auf Polyvinylalkohol, **PVA-P-MADAM**). Die Polymere wurden jeweils mittels Ultrafiltration und anschließender Gefriertrocknung gereinigt. Aus diesen Polykationen sowie aus den kommerziell erworbenen Polyanionen (Natrium-Polyacrylat, **PAA**, Fa. Fluka) wurden für die weiteren Untersuchungen wässrige Lösungen verschiedener Konzentration angesetzt.

Die verwendeten Polyelektrolyte sind in Abb.1 dargestellt.

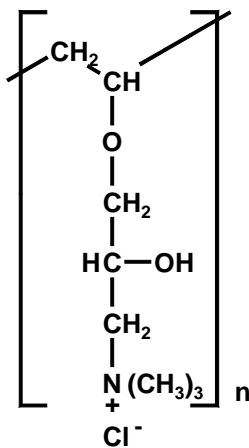


Na-Polyacrylat
(PAA)

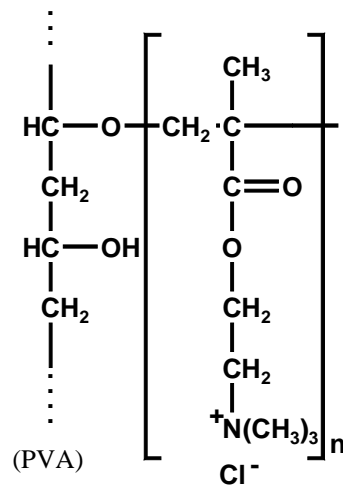


Poly(diallyldimethyl-
ammoniumchlorid)

(PD)



kationisch funktionalisierter
Polyvinylalkohol
(PVA)



(PVA)

(MADAM)

kationisches Polyvinylalkohol-
Pfropfpolymer
(PVA-P-MADAM)

Abb.1: Eingesetzte Polyelektrolyte

5.1.2. Elektrochemische Charakterisierung

Für die elektrochemische Charakterisierung der Polyelektrolyte wurden neben der Polyelektrolyttitration mit turbidimetrischer, konduktometrischer und potentiometrischer Titration auch elektrokinetische Methoden zur direkten Bestimmung des Zeta- bzw. Strömungspotentials eingesetzt. NMR-spektroskopische Untersuchungen an zur Klärschlammflockung verwendeten Polyelektrolyten wurden beim Projektpartner in Hamburg durchgeführt (vgl. [10]).

5.1.2.1. Synthetische Modellpolyelektrolyte **PAA** und **PD**

Durch den Einsatz einer kombinierten Meßmethodik zur Bestimmung des Oberflächenladungszustandes von Klärschlammpartikeln bei Zusatz synthetischer Modellpolyelektrolyte (**PAA** und **PD**), bestehend aus Zetapotentialmessung mittels elektrophoretischer Lichtstreuung, Strömungspotentialbestimmungen und Polyelektrolyttitrationen mit turbidimetrischer Detektion, gelang es, detaillierte Aussagen zu Schlammpartikel-Polyelektrolyt-Wechselwirkungen und Mechanismen der Klärschlammflockung zu erhalten. Diese Kenntnisse ermöglichten somit erstmals eine direkte Vorhersage optimaler Bedingungen für die Schlammmentwässerung, was in direkter Absprache mit dem Projektpartner an der Universität Hamburg nachgewiesen werden konnte.

Die grundlegenden mechanistischen Betrachtungen zur Schlammmentwässerung stellen ein wesentliches Ergebnis des Verbundprojektes dar und sind umfassend in zwei inzwischen erschienenen Publikationen dargestellt [11, 12], die dem Abschlußbericht in Anlage 1 und 2 beigefügt sind. Die Resultate sollen daher an dieser Stelle nur in Kurzform zusammengefaßt werden.

Grundsätzlich werden Polyanionen nicht nennenswert an die Klärschlammpartikel adsorbiert. Die Schlammmentwässerung wird durch Polyanionenzusatz eher verschlechtert. Der Zusatz von Polykationen bewirkt eine Flockung (kationische Monoflockung), die je nach Kettenlänge und Verzweigung der Polykationen nach unterschiedlichen Mechanismen erfolgt. Bei geringer Kettenlänge und bei verzweigten **PD**-Chargen wurde ein Patchmechanismus der Flockung aufgezeigt. Langkettige lineare Polykationen führen zu einer Verbrückung der Schlammpartikel, wobei die Flockung bereits ohne vollständigen Ladungsausgleich eintritt, und auch die Entwässerung in diesem Polykationenkonzentrationsbereich die besten Resultate ergibt. Bei anionisch-kationischer Dualflockung wird mit wachsender Kettenlänge der Flockungshilfsmittel aufgrund einer **PAA-PD**-Vorzugswechselwirkung die Symplexbildung unter Einschluß der Schlammpartikel zum bestimmenden Flockungsmechanismus. Bei kationisch-anionischer Dualflockung mit vollständiger Umladung der Schlammpartikel im ersten Schritt erfolgt eine Flockung dieser umgeladenen Partikel durch einen Patchmechanismus (in Analogie zu einer anionischen Monoflockung kationischer Partikel). Die insgesamt besten Entwässerungsergebnisse bei geringstem Flockungshilfsmittelverbrauch werden bei der kationischen Monoflockung mit langkettigen linearen Polykationen verzeichnet.

5.1.2.2. Biologisch abbaubare kationisch funktionalisierte **PVA**-Derivate

Ausgehend von den mit den synthetischen Modellpolyelektrolyten gewonnenen Erfahrungen zu Mechanismen der Schlammentwässerung, wurden mit den biologisch abbaubaren **PVA**-Derivaten analoge Untersuchungen durchgeführt. Auf die wesentlichen Ergebnisse soll hier nun etwas näher eingegangen werden.

Der jeweilige Substitutionsgrad der bisher untersuchten **PVA**-Derivate ist der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Tabelle 1: Substitutionsgrad und Konzentration ionischer Gruppen der **PVA** - Derivate

	PVA 57	PVA 58	PVA 60
Substitutionsgrad [mol%]	28,7	11,5	2,3
daraus berechnete Ionenkonzentration [mol ionische Gruppen / g]	$1,370 \cdot 10^{-3}$	$5,489 \cdot 10^{-4}$	$1,098 \cdot 10^{-4}$

5.1.2.2.1. Polyelektrolyttitrationen

Die Ergebnisse der Polyelektrolyttitrationen der **PVA**-Derivate mit **PAA 3** bei turbidimetrischer Detektion in Abwesenheit und in Anwesenheit von Klärschlamm (KS) sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Es wird jeweils das molare Verhältnis von kationischen (**PVA**) und anionischen (**PAA**) Gruppen im Trübungsmaximum angegeben ($[K] / [A] = \text{Mol kationische Gruppen} / \text{Mol anionische Gruppen}$, $[K]$ berechnet aus den mittels Elementaranalyse ermittelten Substitutionsgraden für die einzelnen **PVA**-Chargen, siehe oben).

Tabelle 2: $[K] / [A]$ im Trübungsmaximum der **PAA 3 / PVA** - bzw. **PVA / PAA 3** - Titrationen

Vorlage	PVA 57 (ohne KS)	PVA 57 (mit KS)	PVA 58 (ohne KS)	PVA 58 (mit KS)
PAA	$1,14 \pm 0,36$	$1,14 \pm 0,34$	0,29	0,29
PVA	$3,20 \pm 0,77$	nicht erkennbar	1,20	nicht erkennbar

Die Polyelektrolyttitrationen wurden nach folgendem Regime durchgeführt:

anionisch-kationisch

Vorlage: 50ml PAA 3 (0,002%ig) = 1mg

Zugabe: PVA (1%ig)

kationisch-anionisch

Vorlage: 50ml PVA (0,1%ig) = 50mg

Zugabe: PAA 3 (0,1%ig)

Titrationen in Anwesenheit von KS

analoge Vorlage, angesetzt in 0,04%iger Klärschlamm suspension

Generell sind die Trübungsmaxima sehr schwer erkennbar. Das besser lösliche **PVA 58** liefert etwas zuverlässigere Ergebnisse. **PVA 57** ist auch bei der höchsten verwendeten Konzentration von nur 1% schwer löslich, was die Resultate möglicherweise verfälscht. Die ermittelten $[K] / [A]$ - Verhältnisse sind beim Einsatz unterschiedlicher **PVA 57**-Ansätze schlecht reproduzierbar.

Prinzipiell zeigt sich, daß die Wahl der Überschußkomponente in der Titration von entscheidender Bedeutung für das $[K] / [A]$ - Verhältnis im jeweiligen Trübungsmaximum ist. Bei Anionenvorlage tritt dieser Trübungspunkt bei einem viel niedrigeren $[K] / [A]$ - Verhältnis auf als bei Kationenvorlage. Die z.T. starke Abweichung von der 1:1 - Stöchiometrie in Verbindung mit der Abhängigkeit von der Überschußkomponente und der sehr geringen Flockung im Endpunkt lassen auf schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Polykationen und Polyanionen schließen. Eine solch starke Abhängigkeit von der Wahl der Überschußkomponente wurde bei unseren systematischen Untersuchungen zur Symplexbildung bisher lediglich bei Polyvinylaminderivaten beobachtet und insbesondere auf den Einfluß von Wasserstoffbrücken zurückgeführt [13]. Dies berechtigt zu dem Analogieschluß, daß auch bei den hier untersuchten **PVA** - Proben H-Brückenbindungen von Bedeutung sind. Bei Vorlage des **PVA** führt dies zu einer zusätzlichen Strukturierung, wodurch wesentlich weniger kationische Gruppen für die Coulombschen Wechselwirkungen mit **PAA** zur Verfügung stehen.

Das nur zu 2,3% kationisch substituierte **PVA 60** zeigte aufgrund der äußerst geringen Ladungsträgerdichte bei den Titrationen keinerlei Veränderung der Trübung.

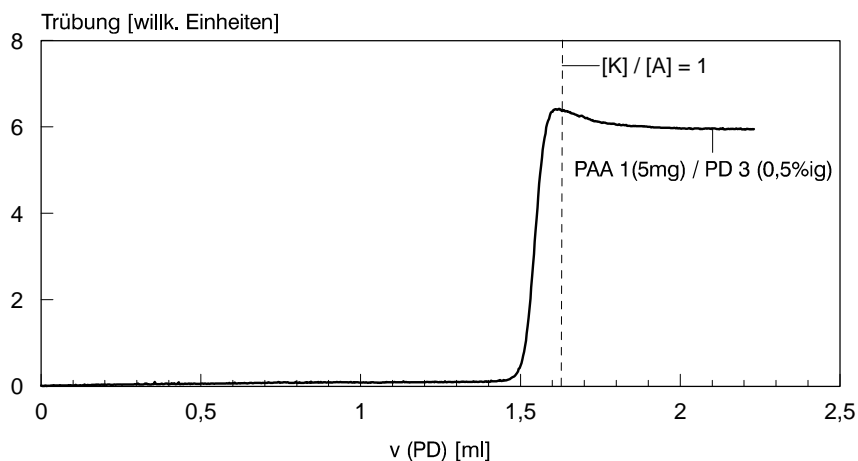
Titrationen in Gegenwart von Klärschlamm wurden mit dem Ziel durchgeführt, Aussagen zur Polykationen-Polyanionen-Stöchiometrie am Flockungspunkt zu erhalten sowie in begrenztem Umfang zur Qualität der Flockung. Es wurden im einzelnen die kationische Monoflockung und die anionisch-kationische Dualflockung analysiert. Bei der kationisch-

anionischen Dualflockung waren weder ein Trübungsmaximum noch eine signifikante Änderung der Trübung erkennbar.

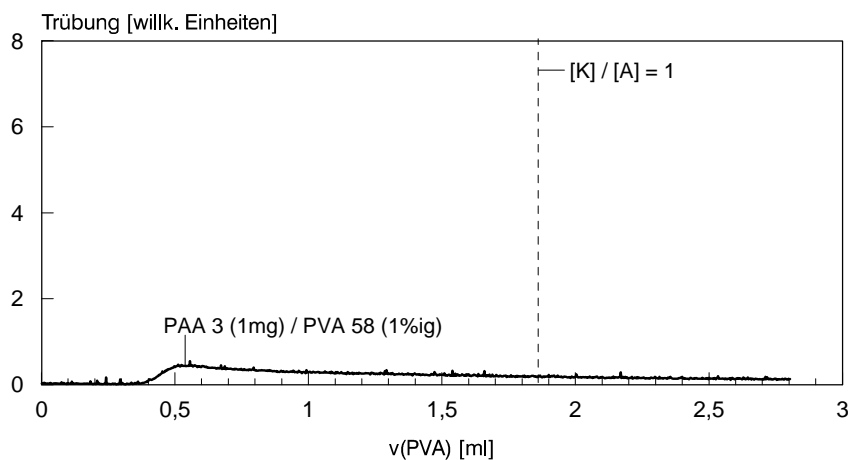
Die Zudosierung von **PVA** zum reinen Klärschlamm ergab eine leichte Flockung mit **PVA 57** und **PVA 58**, wobei **PVA 57** ein etwas besseres Resultat erbrachte. Ein eindeutiger Flockungspunkt ist nicht detektierbar. Mit **PVA 60** behandelter Schlamm zeigt überhaupt keine Flockung.

Bei Zusatz von **PVA** zu mit 50 000 ppm **PAA 3** vorbehandeltem Klärschlamm tritt ebenfalls eine leichte Flockung auf. In Anwesenheit und Abwesenheit von Klärschlamm liegt das Trübungsmaximum bei annähernd gleichem **PVA**-Verbrauch. Dies weist auf eine (allerdings nur sehr schwach ausgeprägte) Schlammflockung im Zuge der **PVA-PAA**-Symplexbildung hin (vgl. [11, 12]).

In Abb.2 und 3 sind exemplarisch die Titrationskurven der **PAA 3 - PVA 58**-Titration in Anwesenheit und Abwesenheit von Klärschlamm im Vergleich mit den entsprechenden **PAA 1 - PD 3**-Titrationen dargestellt.



a)



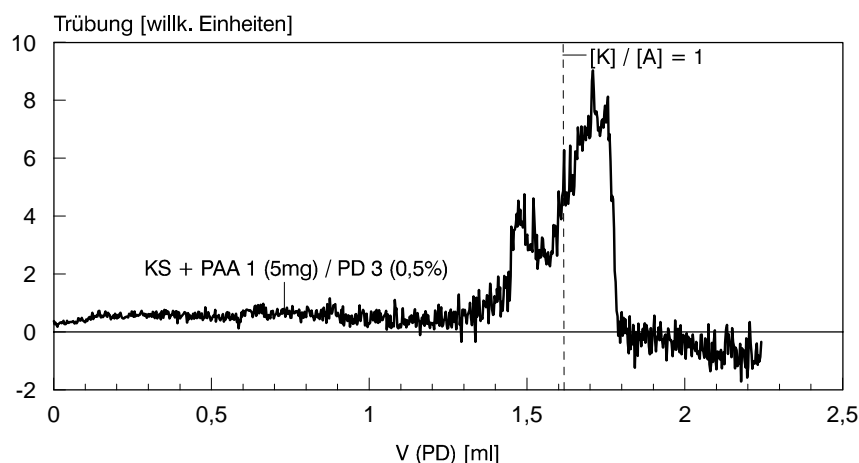
b)

Abb.2: Titration von **PAA 1** ($c = 0,01\%$) mit **PD 3** ($c = 0,5\%$) (a) bzw. **PAA 3** ($c = 0,002\%$) mit **PVA 58** ($c = 1\%$) (b)

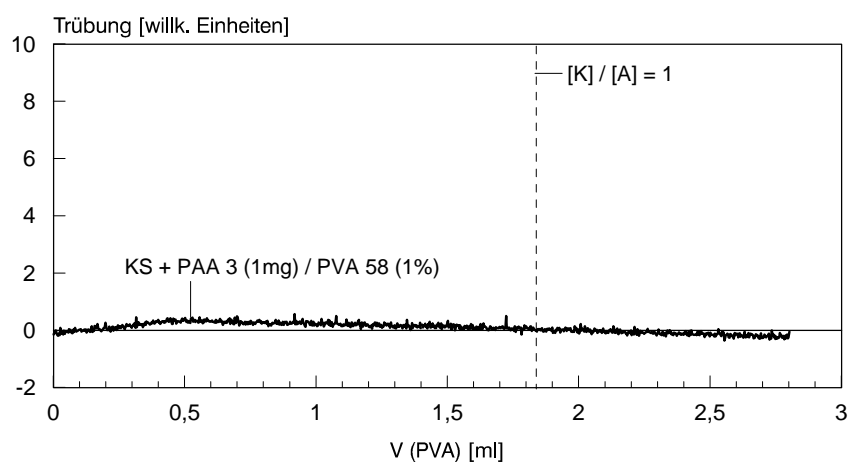
Der Vergleich der in der Polyelektrolyttitration erhaltenen Trübungskurven für **PAA / PD** einerseits und **PAA / PVA** andererseits (vgl. Abb.2) verdeutlicht, daß die gebildeten **PVA-PAA**-Symplexe im Gegensatz zu den **PD-PAA**-Symplexen nur zu einer kaum nachweisbaren Trübung führen. Dabei wurde für die Titration mit **PVA** als Polyanion das langkettige **PAA 3** eingesetzt, da das bei den Vergleichstitrationen mit **PD** verwendete kurzkettige **PAA 1** keine detektierbare Trübung ergab. Diese wenig effektive Symplexbildung mit **PVA** wird bei der Titration in Anwesenheit von Klärschlamm bestätigt (vgl. Abb.3) Eine Flockung ist mit **PVA 57** und **PVA 58** als Polykation wiederum kaum erkennbar.

Grundsätzlich scheint die Polyelektrolyttitration der zu beurteilenden Polykationen oder Polyanionen mit gut charakterisierten „Standartpolyelektrolyten“ geeignet, anhand des Trübungskurvenverlaufs die Verwendbarkeit dieser Verbindungen als Flockungsmittelkomponente vorherzusagen. Ein steiler Trübungsanstieg mit Flockenbildung, wie bei den synthetischen Modellpolyelektrolyten **PAA** und **PD** hoher Molmasse beobachtet, läßt auf eine gute Eignung schließen. Die bei Verwendung der bisher zur Verfügung stehenden **PVA** - Derivate erhaltenen Trübungskurven mit geringem Anstieg sowie die Existenz Nicht-Coulombscher Wechselwirkungskräfte (H-Brücken) deuten darauf hin, daß eine vorrangig elektrostatische Adsorption dieser Polykationen an der negativen Oberfläche der Klärschlammteilchen (kationische Monoflockung) nicht stattfindet. Weder der Mechanismus der kationischen Monoflockung noch der Mechanismus der anionisch-kationischen „Einschlußflockung“ der Schlammteilchen durch Ausbildung größerer Symplexaggregate ist demzufolge zu erwarten.

Die untersuchten **PVA**-Chargen sind demnach zwar aufgrund ihrer guten biologischen Abbaubarkeit als mögliche Flockungshilfsmittel für die Schlammentwässerung geeignet, nicht aber aufgrund ihrer makromolekularen und elektrochemischen Parameter (vgl. auch 5.1.2.2.2.). Eine weitere Modifizierung war daher erforderlich. Diese sollte insbesondere in Richtung einer wesentlich höheren Molmasse und einer höheren Ladungsdichte bei gleichzeitiger Unterdrückung von Wasserstoffbrückenbildung erfolgen.



a)



b)

Abb.3: Titration von **PAA 1** ($c = 0,01\%$) mit **PD 3** ($c = 0,5\%$) (a) bzw. **PAA 3** ($c = 0,002\%$) mit **PVA 58** ($c = 1\%$) (b) in Anwesenheit von Klärschlamm ($c = 0,053\%$, (a) bzw. $0,04\%$ (b))

Die Ergebnisse der Polyelektrolyttitration der **PVA**-Derivate mit dem Polyanion Na-Polystyrensulfonat (**PSS**) sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3: $[K] / [A]$ im Trübungsmaximum der **PSS / PVA** - bzw. **PVA / PSS** - Titrationsen

Vorlage	PVA 57	PVA 58
PSS	1,32	0,41
PVA	3,03	- *

* bei **PVA 58**-Vorlage keine Änderung der Trübung mit **PSS**-Zugabe beobachtbar

PSS als Na-Salz einer starken Polysäure weist im Vergleich zum **PAA** eine sehr starre Grundstruktur auf. Die Trübungskurven der Polyelektrolyttitrationen mit **PSS** verlaufen prinzipiell ähnlich wie die der entsprechenden Titrationen mit **PAA**, was wiederum auf relativ geringe Coulombsche Wechselwirkungen hinweist. Eine starke Abhängigkeit der Lage des Trübungsmaximums von der Überschusskomponente wird in Analogie zum **PAA** beobachtet. Wiederum tritt der Trübungsäquivalenzpunkt mit **PVA**-Vorlage bei wesentlich höheren $[K] / [A]$ - Verhältnissen auf als bei **PSS** - Vorlage. Bei vorgelegtem **PVA 58** wird gar keine Trübungsänderung mit **PSS** - Zugabe erreicht. Offensichtlich reicht die Ladungsdichte des **PSS** nicht aus, um mit den Ladungen der durch H-Brückenbildung vorstrukturierten **PVA 58** - Kationen noch nennenswerte Coulombsche Wechselwirkungen einzugehen. Die im einzelnen ermittelten $[K] / [A]$ - Verhältnisse entsprechen annähernd den in den Titrationen mit **PAA 3** erhaltenen Werten.

5.1.2.2.2. Zetapotential und Strömungspotential in Abhängigkeit von der **PVA**-Menge

Die drei **PVA**-Derivate **PVA 57**, **PVA 58** und **PVA 60** wurden jeweils zum verdünnten Klärschlamm ($c = 0,04\%$) zugesetzt und das Zetapotential in Abhängigkeit von der **PVA**-Menge bestimmt. Die erhaltenen Kurven sind in Abb.4 dargestellt.

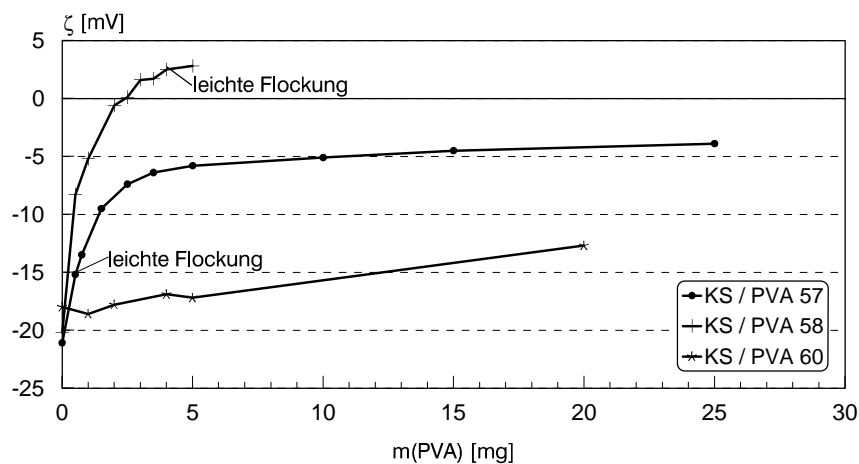


Abb.4: Zetapotential von 0,04% Klärschlamm in Abhängigkeit von der Menge zugesetzter **PVA**-Derivate
(Vorlage: 10ml Klärschlamm = 4mg TS)

Lediglich mit **PVA 58** wird eine Umladung der Schlammpartikel erreicht, jedoch erst bei einer sehr hohen Polykationenkonzentration ($c = 601\,000$ ppm, bezogen auf die Trockensubstanz - TS - Klärschlamm). Die Tendenz zur Ausbildung eines Plateauwertes ist

erkennbar. Dieser kennzeichnet die maximale Bedeckung der Schlammpartikel mit **PVA 58**. Eine optisch kaum erkennbare Flockung wird bei noch höherer **PVA**-Konzentration beobachtet, bei $c = 1\,000\,000$ ppm. Beim höher kationisch substituierten **PVA 57** ist eine solche leichte Flockung schon bei weit geringerer **PVA**-Menge zu verzeichnen ($c = 125\,000$ ppm). Eine Umladung der Schlammpartikeloberfläche wird hier aber selbst beim sechsfachen Masseüberschuß des **PVA 57** gegenüber dem Klärschlamm nicht erreicht. Ein Zetapotal-Plateauwert bei ca. -4mV nach anfänglich steilerem Anstieg der Kurve verdeutlicht wiederum die maximale Bedeckung der Partikel mit diesem **PVA**-Derivat. Das nur zu etwa 2% kationisch substituierte **PVA 60** bewirkt nur eine äußerst geringfügige Änderung des Zetapentials.

Insgesamt verdeutlichen auch die Zetapotalmessungen, daß die untersuchten **PVA**-Derivate kaum als Flockungshilfsmittel nach dem Prinzip der kationischen Monoflockung geeignet sind. Eine Umladung der Schlammpartikel erfolgt gar nicht oder nur bei sehr hoher Flockungshilfsmittelkonzentration, was offensichtlich auf die geringe Kationizität zurückzuführen ist.

Die in der Polyelektrolyttitration mit **PAA** untersuchten anionisch-kationischen bzw. kationisch-anionischen Dualverfahren wurden mit den Messungen von Zetapotal und Strömungspotential bei gleichen Polyelektrolytzugabealgorithmen verglichen.

Die **PAA**- und **PVA**-Zugabe erfolgte entsprechend dem nachstehenden Verfahren (vgl. auch [11, 12]):

PCD - anionisch-kationisch

Vorlage: 10ml H₂O + 10µl PAA 3 (0,1%ig) = 0,1mg

Zugabe: PVA (1%ig)

PCD - kationisch-anionisch

Vorlage: 10ml H₂O + 300 µl PVA (1%ig) = 3mg

Zugabe: PAA 3 (0,1%ig)

Zetasizer - anionisch-kationisch

Vorlage: 10ml H₂O + 10µl PAA 3 (0,1%ig) = 0,1mg

Zugabe: PVA (1%ig)

Zetasizer - kationisch-anionisch

Vorlage: 10ml H₂O + 300 µl PVA (1%ig) = 3mg

Zugabe: PAA 3 (0,1%ig)

Strömungspotential und Zetapotential wurden jeweils in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge **PVA** (anionisch-kationisches Dualverfahren) bzw. **PAA** (kationisch-anionisches Dualverfahren) bestimmt.

In Tabelle 4 sind die $[K] / [A]$ - Verhältnisse an den Nulldurchgängen der entsprechenden $U = f(m_{\text{Polyelektrolyt}})$ - und $\zeta = f(m_{\text{Polyelektrolyt}})$ - Kurven zusammengefaßt.

Tabelle 4: $[K] / [A]$ bei $U = 0$ und $\zeta = 0$ bei anionisch-kationischer und kationisch-anionischer Dualflockung mit **PVA** und **PAA**

Vorlage		PVA 57 (ohne KS)	PVA 57 (mit KS)	PVA 58 (ohne KS)	PVA 58 (mit KS)
PAA	PCD	2,26 ± 0,59	-	0,43	-
	Zetasizer	1,35	- *	0,37	1,13
PVA	PCD	2,94	-	0,38	-
	Zetasizer	0,96	- *	0,37	0,94

* wird nicht positiv

Generell liefert das zu 1% vollständig lösliche **PVA 58** zuverlässigere Ergebnisse. **PVA 57** ist auch bei einer Konzentration von nur 1% schwer löslich, wodurch die Resultate beeinflusst werden können. Dies äußert sich u.a. in der schlechten Reproduzierbarkeit bei Verwendung unterschiedlicher **PVA 57**-Ansätze. Auf die Untersuchung des gering substituierten **PVA 60** wurde verzichtet.

Eine reproduzierbare Meßwerterfassung am Zetasizer auch in Abwesenheit des Klärschlammes beweist, daß die gebildeten **PAA-PVA**-Symplexe sich grundsätzlich anders verhalten als die Symplexe aus den Modellpolyelektrolyten **PAA** und **PD**. Sie ziehen nicht so ausgeprägt auf die Wandung der Meßkapillare auf, was im wesentlichen wiederum auf verstärkte Wasserstoffbrückenbildung innerhalb des **PVA** und eine geringere Bedeutung elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen **PVA** und **PAA** schließen läßt.

Für **PVA 58** erhält man in beiden Dualverfahren sowohl am PCD als auch am Zetasizer vergleichbare $[K] / [A]$ - Verhältnisse von $\approx 0,4$. Dies beweist, daß auch das Komplexbildungsverhalten des **PVA 58** wesentlich von nicht-Coulombschen Wechselwirkungen, d.h. von H-Brücken beeinflusst wird.

Eine generelle Übereinstimmung mit den $[K] / [A]$ - Verhältnissen in den schwer detektierbaren Trübungsmaxima der Polyelektrolyttitrationen ist nicht gegeben.

5.1.2.3. Biologisch abbaubare kationische **PVA-Propf**copolymere

Ausgehend von den für die kationisch funktionalisierten Polyvinylalkoholderivate erhaltenen Ergebnissen ließen sich Anforderungen an die zu synthetisierenden biologisch abbaubaren Polyelektrolyte ableiten. Die Erhöhung der Ladungsdichte und die Unterdrückung der H-Brückenbildung gelang durch Veränderung des Synthesprinzips. Produkte der Pfropfung von Methacryloylethyltrimethylammoniumchlorid auf Polyvinylalkohol (**PVA-P-MADAM**, vgl. Abb.1) zeigten generell eine wesentlich bessere Eignung für die Schlammentwässerung, was in den folgenden Einzelergebnissen sichtbar wird. Die aus NMR-spektroskopischen Daten errechneten Konzentrationen ionischer Gruppen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Generell werden im Vergleich zu **PVA 57** und **PVA 58** etwa vier- bis zehnfach höhere Ladungsdichten erreicht.

Tabelle 5: Konzentration ionischer Gruppen der **PVA-P-MADAM** - Proben

	PVA-P-MADAM 8	PVA-P-MADAM 10	PVA-P-MADAM 11
$n_{\text{MADAM}}/n_{\text{PVA}}$ (NMR-spektroskopisch ermittelt)	7:1	10:1	8,1:1
daraus berechnete Ionenkonzentration [mol ionische Gruppen / g]	$4,656 \cdot 10^{-3}$	$4,679 \cdot 10^{-3}$	$4,674 \cdot 10^{-3}$

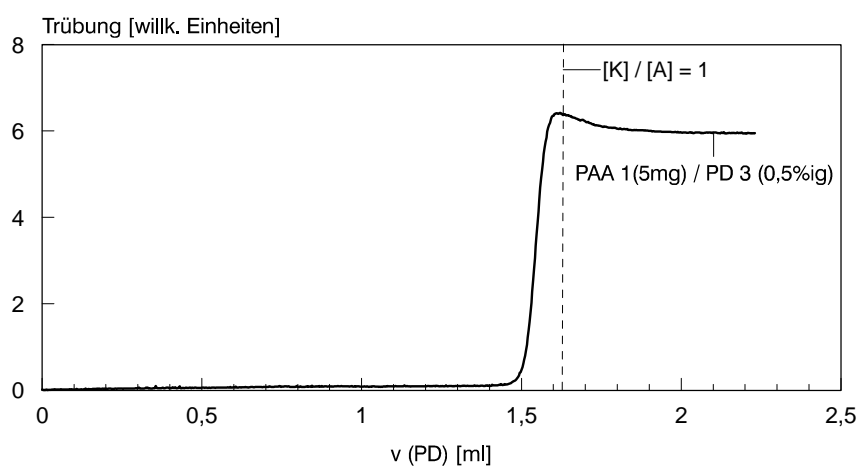
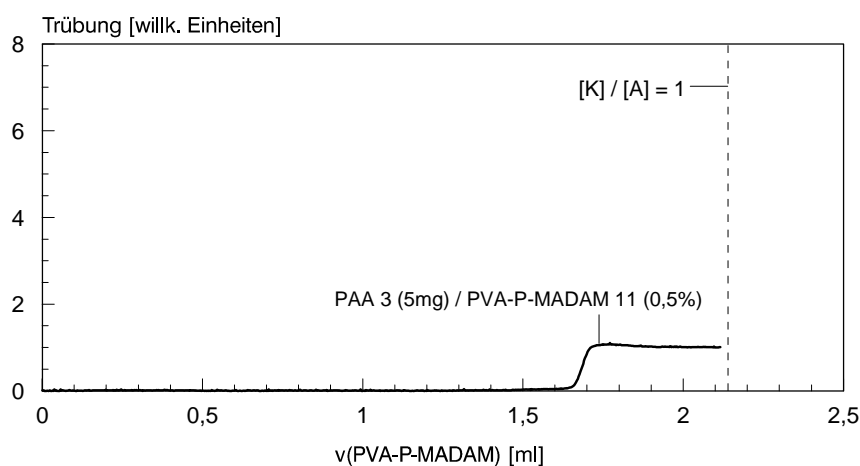
5.1.2.3.1. Polyelektrolyttitration

Die Ergebnisse der Polyelektrolyttitrationen der **PVA-P-MADAM**-Derivate mit **PAA 3** bei turbidimetrischer Detektion sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt, wobei jeweils das molare Verhältnis von kationischen (**PVA-P-MADAM**) und anionischen (**PAA**) Gruppen im Trübungsmaximum angegeben wird ($[K] / [A] = \text{Mol kationische Gruppen} / \text{Mol anionische Gruppen}$, [K] berechnet aus dem NMR-spektroskopisch ermittelten molaren MADAM-PVA-Verhältnis). Die potentiometrische und konduktometrische Detektion lieferten für diese Proben ähnliche Äquivalenzpunkte. Das Titrationsregime entsprach dem für die synthetischen Modellpolyelektrolyten verwendeten [11].

Tabelle 6: [K] / [A] - Verhältnisse am Trübungsäquivalenzpunkt der Polyelektrolyttitrationen mit **PVA-MADAM**

Vorlage	[K] / [A]	[K] / [A]	[K] / [A]
	PVA-P-MADAM 8	PVA-P-MADAM 10	PVA-P-MADAM 11
PAA 3	0,87	0,87	0,83
PVA-P-MADAM	0,94	0,91	0,87

Eine der erhaltenen Titrationskurven ist exemplarisch in nachstehender Abbildung dargestellt im Vergleich mit den Titrationskurven mit den synthetischen Modellpolyelektrolyten (**PAA / PD**) einerseits und den vorher beschriebenen kationisch modifizierten Polyvinylalkohol-Derivaten (**PVA**) andererseits. Die jeweilig eingesetzten Konzentrationen sind der Abbildungsunterschrift zu entnehmen und sind für den Fall der synthetischen Modellpolyelektrolyten und der Pfropfcopolymere identisch.



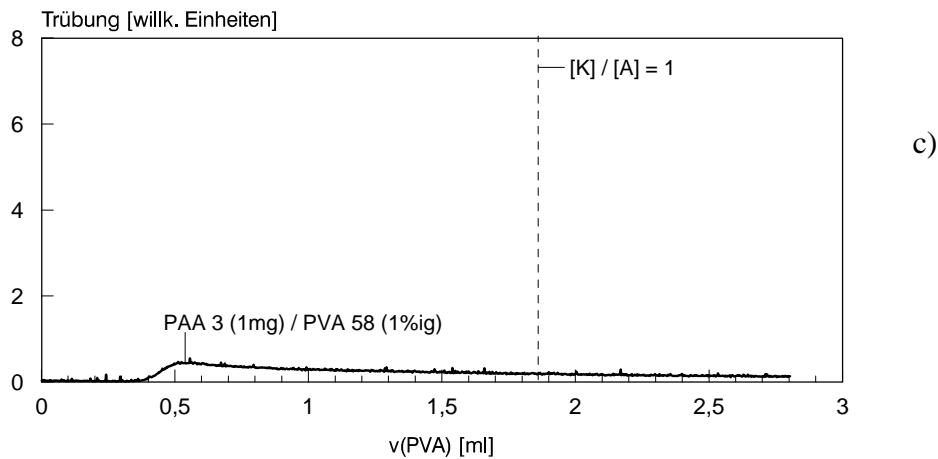


Abb.5: Titration von **PAA 3** ($c = 0,01\%$) mit **PVA-P-MADAM 11** ($c = 0,5\%$) (a),
PAA 1 ($c = 0,01\%$) mit **PD 3** ($c = 0,5\%$) (b) bzw. **PAA 3** ($c = 0,002\%$) mit **PVA 58**
($c = 1\%$) (c)

Generell ist die beobachtete Trübung stärker als bei den vorher untersuchten **PVA**-Derivaten, und der Anstieg der Trübungskurven ist ebenfalls größer. Auch das $[K] / [A]$ - Verhältnis von ca. 0,85-0,95 ist höher und die Werte sind im Gegensatz zu den kationisch substituierten **PVA**-Derivaten für die anionisch-kationische Titration etwa gleich groß wie für die kationisch-anionische. Eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken liegt demnach nicht mehr vor.

Das in der Polyelektrolyttitration charakterisierte Verhalten der untersuchten **PVA-P-MADAM** - Chargen läßt insgesamt auf eine wesentliche bessere Eignung zur Schlammentwässerung schließen.

5.1.2.3.2. Zetapotential und Strömungspotential in Abhängigkeit von der **PVA-P-MADAM**-Menge

Die drei **PVA-P-MADAM** - Derivate wurden jeweils zum verdünnten Klärschlamm ($c = 0,04\%$) zugesetzt (Verfahren analog [11]) und das Zetapotential sowie das Strömungspotential in Abhängigkeit von der **PVA-P-MADAM** -Menge bestimmt. Die erhaltenen Kurven sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

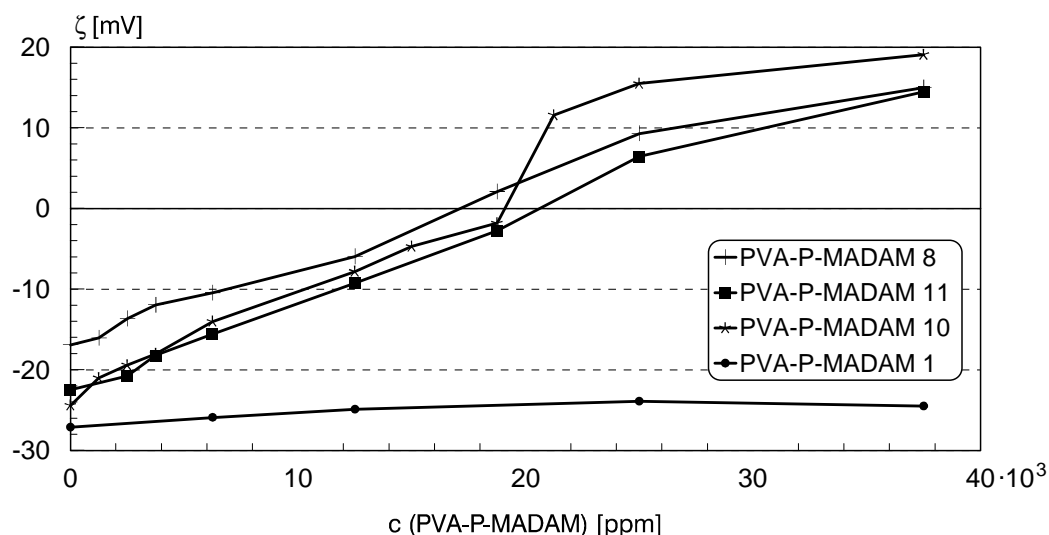


Abb.6: Zetapotential von 0,04% Klärschlamm in Abhängigkeit von der **PVA-P-MADAM**-Konzentration

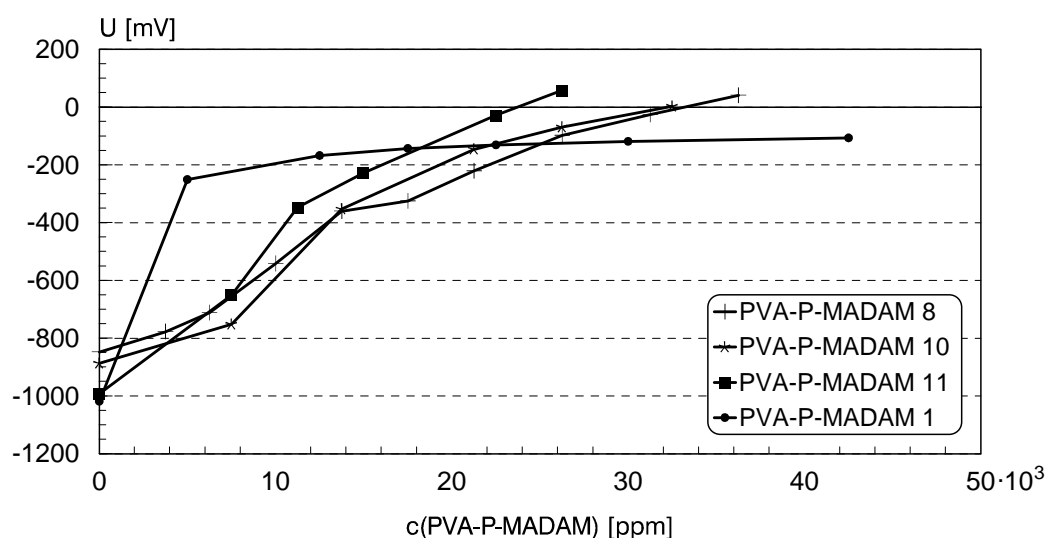


Abb.7: Strömungspotential im System 0,04% Klärschlamm / **PVA-P-MADAM** in Abhängigkeit von der **PVA-P-MADAM**-Konzentration

Mit Ausnahme der **PVA-P-MADAM 1** - Charge werden für alle untersuchten Proben mit wachsender Konzentration Umladungen zu positiven Zetapotential- bzw. Strömungspotentialwerten erreicht. **PVA-P-MADAM 1** wurde daher nicht für weitere Untersuchungen verwendet. Die Chargen **PVA-P-MADAM 8, 10** und **11** weisen hingegen einen dem **PD** vergleichbaren Polykationenverbrauch bis zum Erreichen von $\zeta=0$ bzw. $U=0$ auf (vgl. Tabelle 7). Der Verbrauch für $\zeta=0$ ist dabei grundsätzlich geringer als der für $U=0$, was wie bei den höhermolekularen **PD**-Proben auf eine Ausbildung größerer Aggregate hindeutet, die bei der Mes-

sung des Strömungspotentials durch die mechanische Beanspruchung teilweise wieder zerstört werden (vgl. [11]).

Insgesamt sollten die hier untersuchten **PVA-P-MADAM** - Chargen also ähnlich gut für die Anwendung in der Schlammentwässerung geeignet sein wie die synthetischen Modellpolyelektrolyte.

Tabelle 7: Notwendige **PVA-P-MADAM** - Konzentration zum Erreichen von $\zeta=0$ bzw. $U=0$

	c (PVA-P-MADAM) [ppm*] ($\zeta = 0$)	c (PVA-P-MADAM) [ppm*] ($U = 0$)
PVA-P-MADAM 1	— (ζ bleibt < 0)	— (U bleibt < 0)
PVA-P-MADAM 8	17 200 ($\pm 2,8\%$)	33 800 ($\pm 1,7\%$)
PVA-P-MADAM 10	19 100	33 800 ($\pm 3,8\%$)
PVA-P-MADAM 11	20 100 ($\pm 4,1\%$)	24 100 ($\pm 0,0\%$)

* bezogen auf TS Klärschlamm

5.1.3. Entwässerungsverhalten

Die Bedingungen für die Entwässerung wurden jeweils aus den Ergebnissen der beschriebenen Untersuchungen zur elektrochemischen Charakterisierung der Polyelektrolyte abgeleitet (Zeta- und Strömungspotentialmessungen, Polyelektrolyttitration). Die Entwässerungsversuche an allen im Rahmen des Projektes verwendeten Polyelektrolyten wurden grundsätzlich beim Projektpartner an der Universität Hamburg durchgeführt.

Das Klärschlammmentwässerungsverhalten bei Einsatz der synthetischen Modellpolyelektrolyte als Flockungshilfsmittel ist ausführlich in [12] beschrieben.

Die Ergebnisse der Schlammentwässerungstests mit den verschiedenen **PVA-P-MADAM** - Chargen sind in der folgenden Abbildung zusammengefaßt, wobei jeweils die Endpunkte der bei den Untersuchungen erhaltenen Filtrationskurven für die einzelnen Polykationenkonzentrationen gegen diese Konzentration aufgetragen wurden.

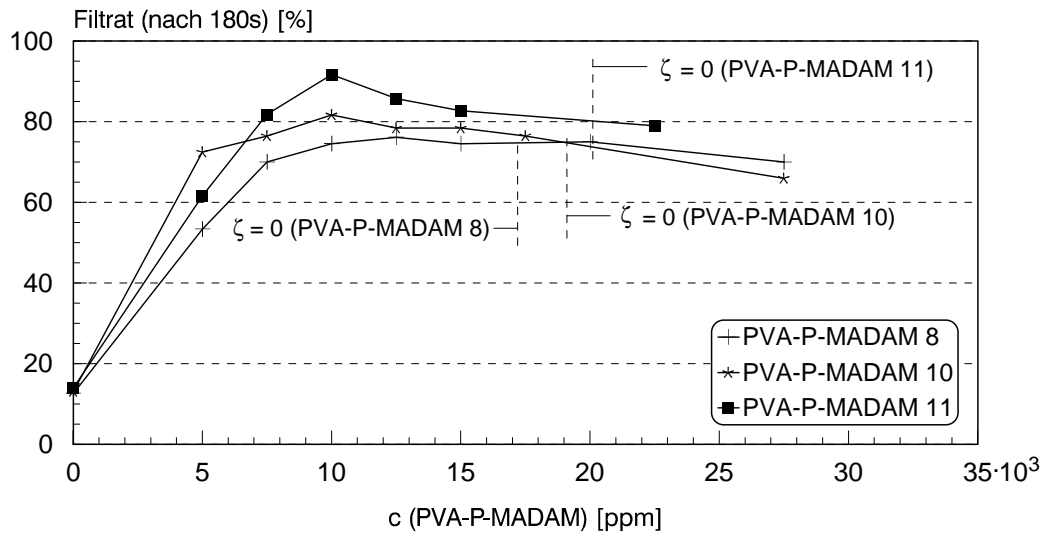


Abb.8: Maximale Entwässerbarkeit von 0,4% Klärschlamm in Abhängigkeit von der zugesetzten **PVA-P-MADAM** - Menge

Prinzipiell wird auch hierbei ein ähnliches Verhalten beobachtet wie bei den synthetischen Modellpolyelektrolyten. Das Maximum der Entwässerbarkeit liegt in einem Konzentrationsbereich ($\approx 10\,000$ ppm) deutlich unter dem der Oberflächenladungsneutralisation ($\zeta=0$) d.h. bei Ausbildung größerer Aggregate durch Verbrückung bzw. Patchmechanismus ohne vollständige Neutralisation der Oberflächenladung dieser Aggregate (Flocken). Insbesondere mit **PVA-P-MADAM 11** wird ein Entwässerungsergebnis erreicht (ca. 92% Filtrat mit $10\,000$ ppm Flockungshilfsmittel), das dem von **PD 3** nahekommt (ca. 98% Filtrat mit $6\,000 - 10\,000$ ppm Flockungshilfsmittel).

5.1.4. Makromolekulare Charakterisierung

Mit den biologisch abbaubaren kationifizierten **PVA**-Derivaten und **PVA**-Ppropfcopolymeren wurden ebenso wie mit den synthetischen Modellpolyelektrolyten viskosimetrische Untersuchungen am automatischen Viskosimeter durchgeführt, um die Grenzviskositätszahl $[\eta]$ zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Daraus wurde die kritische Überlappungskonzentration berechnet nach

$$c^* = 2,5 / [\eta].$$

Tabelle 8: Grenzviskositätszahlen, kritische Überlappungskonzentration und Molmasse der verwendeten Polyelektrolyte

Verbindung	$[\eta]$ [dl / g]	c^* [g / cm ³]	Molmasse [g / mol]
PAA 1	—	—	5 100 ⁴⁾
PAA 2	0,19 ¹⁾	0,132	60 000 ⁴⁾
PAA 3	0,49 ¹⁾	0,051	170 000 ⁴⁾
PD 1	0,13 ²⁾	0,192	5 000 ⁵⁾
PD 2	1,12 ²⁾	0,022	100 000 ⁵⁾
PD 3	3,05 ²⁾	0,008	411 000 ⁵⁾
PD v	1,04 ²⁾	0,024	
PVA-57	0,17 ³⁾	0,147	
PVA-58	0,33 ³⁾	0,076	
PVA-60	0,37 ³⁾	0,068	
PVA-P-MADAM 1	0,55 ²⁾	0,045	
PVA-P-MADAM 8	0,43 ²⁾	0,059	
PVA-P-MADAM 10	0,53 ²⁾	0,047	
PVA-P-MADAM 11	0,67 ²⁾	0,037	

¹⁾ gemessen in 1N NaCl bei 25°C

²⁾ gemessen in 1N NaCl bei 30°C

³⁾ gemessen in 0,5N NaCl bei 30°C

⁴⁾ Herstellerangabe

⁵⁾ M_n bestimmt mittels Osmometrie

5.2. Teilprogramm 2: Präparation spezieller Symplexstrukturen

5.2.1. Symplextitration und rheologisches Verhalten von konzentrierten homogenen Polyanionen-Polykationen-Wasser-Systemen

Bei der Polyelektrolyttitration der bisher zur Verfügung stehenden biologisch abbaubaren **PVA**-Derivate wurde, erkennbar am kaum detektierbaren Trübungsanstieg, nur eine sehr geringe Tendenz zur Ausbildung größerer Symplexaggregate beobachtet (vgl. 1.2.). Daher wurde bei diesen ersten **PVA**-Chargen auf eine weitere Charakterisierung der Komplexbildungseigenschaften mittels Symplextitration verzichtet.

Die eingesetzten synthetischen Modellpolyelektrolyte **PAA** und **PD** weisen dagegen unter Einhaltung bestimmter spezieller Randbedingungen Eigenschaften eines Primärflockungsmittels auf. Zu diesen Polyelektrolyten liegen im Arbeitskreis bereits umfangreiche Erfahrungen hinsichtlich ihres Phasenverhaltens vor. Das Phasendiagramm des ternären Systems **PAA-PD-Wasser** weist bei hoher Polymerkonzentration erneut homogene Bereiche auf [14] (vgl. Abb.9). Beim Eintrag in Wasser werden spontan Flockungsprozesse (Primärflockung) durch Symplexbildung induziert. Die makroskopisch homogenen einphasigen konzentrierten **PAA-PD-Systeme** werden demzufolge auch als „Symplexbremsprecursor“ bezeichnet.

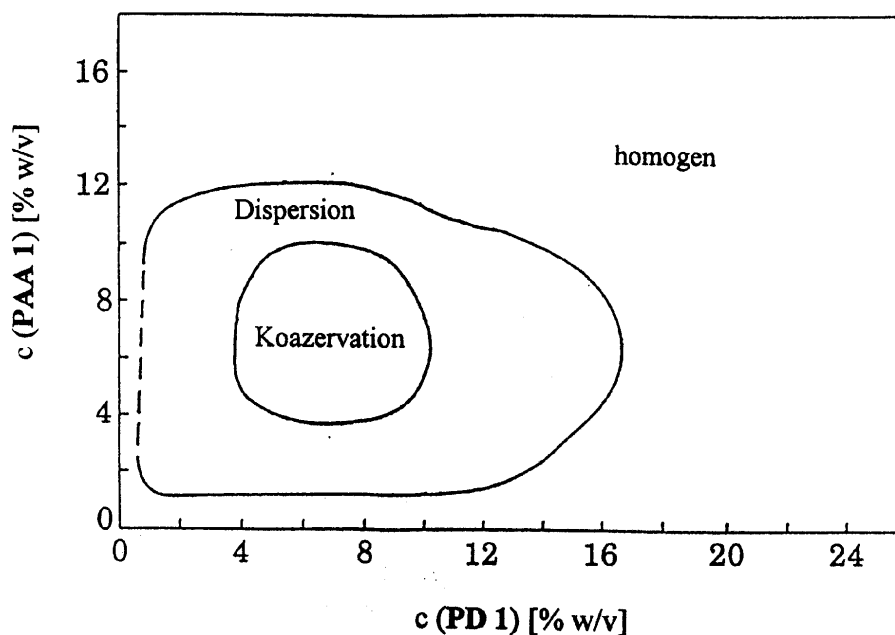


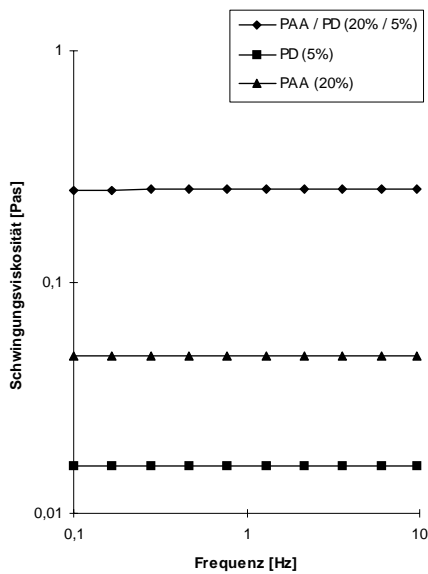
Abb.9: Phasendiagramm des ternären Systems **PAA 1 / PD 1 / Wasser**

Zur weitergehenden Charakterisierung des Phasenzustandes solcher einphasigen Systeme wurden rheologische Untersuchungen vorgenommen.

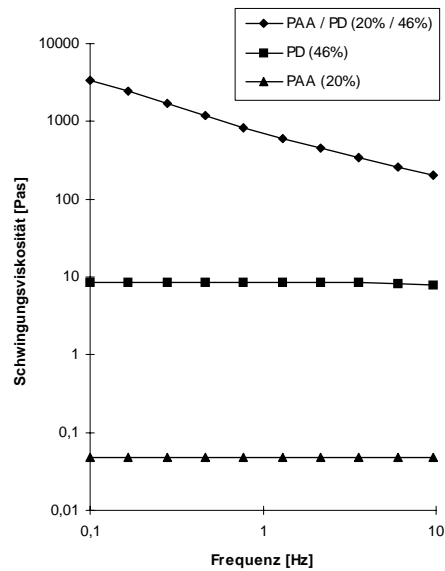
Es zeigte sich, daß die Schwingungsviskosität der Mischungen deutlich über dem Niveau der Schwingungsviskositäten der Einzelkomponenten lagen, wie das in Abb.10 dargestellt ist. Oszillationsmessungen belegen, daß in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis von **PD** zu **PAA** und der Gesamtpolymerkonzentration verschiedene rheologische Strukturtypen diskutiert werden können. Abb.11 (a) zeigt im Fall der Mischung mit einer Gesamtpolymerkonzentration von 12,5% Newtonsches Fließverhalten. G'' ist größer als G' und beide Moduli steigen mit zunehmender Schwingungsfrequenz linear an. Das heißt, diese

Symplextrecursormischung weist ein rheologisches Verhalten auf, wie es typisch ist für konzentrierte Polymerlösungen.

Abb.11 (b) zeigt das Rheogramm der Mischung mit einer Gesamtpolymerkonzentration von 33% mit Nicht-Newtonschem Fließverhalten bei prinzipiell größerem Speichermodul - ein Verhalten, wie es für „Netzwerkstrukturen“ bei Gelen charakteristisch ist.



a)



b)

Abb.10: Schwingungviskosität in Abhängigkeit von der Schwingfrequenz - Vergleich von konzentrierten **PAA / PD** - Mischungen verschiedener Zusammensetzung mit den Einzelkomponenten - (a) Gesamtpolymerkonzentration = 12,5%, (b) Gesamtpolymerkonzentration = 33%

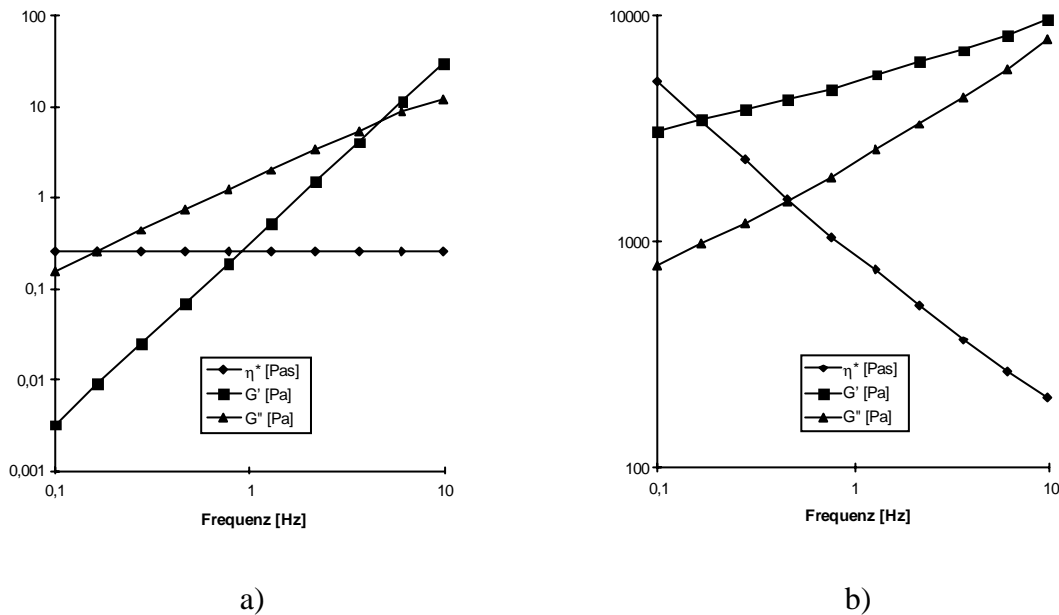


Abb.11: Schwingungsviskosität η^* , Speichermodul G' und Verlustmodul G'' in Abhängigkeit von der Schwingfrequenz - (a) **PAA / PD** - Verhältnis = 20 : 5 (Newtonsches Verhalten), (b) **PAA / PD** - Verhältnis = 20 : 46 (Nicht-Newtonsches Verhalten)

Die rheologischen Ergebnisse belegen, daß es sich bei den konzentrierten „Symplexbremsorsystemen“ um strukturierte Systeme handelt, deren rheologisches Erscheinungsbild durch Variation des Mischungsverhältnisses von Polykation zu Polyanion gesteuert werden kann. Inwieweit diese Strukturierung den spontanen Aggregationsprozeß in verdünnten Systemen beeinflusst, stellt den Forschungsgegenstand weitergehender Untersuchungen dar.

5.2.2. Präparation von speziellen Symplexbremsorsystemen

Wegen der geringen Tendenz zur Ausbildung größerer Symplexaggregate wurde bei den zur Zeit zur Verfügung stehenden **PVA**-Chargen auf die Präparation von konzentrierten Symplexbremsorsystemen verzichtet, so daß wir uns vorerst auf **PAA-PD**-Modell-Symplexbremsorsoren beschränkten.

Prinzipiell sind zwei Varianten der Herstellung von Symplexbremsoren realisierbar: 1. die Präparation hochkonzentrierter Lösungen (im Falle einer Kombination von **PAA** und **PD** in einem Konzentrationsbereich $> 15\%$) und 2. der Einsatz von salzhaltigen Lösemitteln für die Polyanionen und Polykationen, da oberhalb einer systemspezifischen Ionenstärke eine Wiederauflösung der Symplexpartikel impliziert wird [15]. Im Fall des Einsatzes von nieder-

molekularen Salzlösungen sind daher makroskopisch homogene Symplexprecursorsysteme bei wesentlich geringerer Gesamtpolymerkonzentration zugänglich (verdünnte salzhaltige Symplexprecursorsysteme). In beiden Fällen sind die erhaltenen Lösungen optisch klar und zeigen beim Einbringen in ein „Fällmedium“ (Wasser bzw. Klärschlamm) eine spontane Phasentrennung.

Vorversuche wurden mit dem Ziel durchgeführt, eine möglichst effektive „Einschlußflockung“ von Klärschlamm infolge dieser Phasentrennung zu erreichen (Prinzip eines Primärflockungsmittels). Dabei erwies sich die Verwendung der hochkonzentrierten Symplexprecursoren als verfahrenstechnisch ungünstig. Eine Zudosierung bei gleichzeitig ausreichender und gleichmäßiger Verteilung in der Schlammsuspension ist nicht realisierbar. Daher kamen verdünnte salzhaltige Symplexprecursorsysteme (0,1%ige und 1%ige Lösungen von **PAA** und **PD** in 1N NaCl) zur Anwendung. Diese Lösungen wurden entsprechend den in den Dualflockungsversuchen ermittelten **PAA-PD**-Verhältnissen angesetzt. Eine Zugabe zur Klärschlammsuspension bei optimaler Verteilung ist wie beim Zusatz der Einzelkomponenten im Dualverfahren möglich. Diese Systeme werden in den in Hamburg durchgeführten Entwässerungsuntersuchungen u.a. im direkten Vergleich zu den entsprechenden Dualverfahren eingesetzt (vgl. 5.2.2.3.).

An 0,4%igen mit **PAA** und **PD** behandelten Klärschlammsuspensionen wurden rheologische Untersuchungen durchgeführt, um eventuelle Unterschiede im System Klärschlamm-Polyanion-Polykation zwischen der anionisch-kationischen Dualflockung und der Flockung durch Zugabe von Symplexprecursoren zu detektieren.

Das Vorliegen von Aggregatstrukturen bewirkt prinzipiell eine Viskositätserhöhung im System. Bei einer rheologischen Scherbeanspruchung können diese Aggregate zerstört werden, was zu einer Viskositätserniedrigung führt. Je nach Stabilität und Größe der Aggregate wird bei einer systemspezifischen Schubspannung eine solche „Zerstörung“ der Aggregatstruktur (Fließgrenze) beobachtet. Eine Verschiebung der Fließgrenze zu höheren Schubspannungen läßt sich demzufolge mit der Ausbildung größerer scherstabiler Flocken interpretieren.

Abb.12 zeigt das Rheogramm des „reinen“ im Vergleich zum entsprechend vorbehandelten Klärschlamm. Die Rheogramme lassen sich dahingehend interpretieren, daß im Fall des „symplexprecursorvorbehandelten“ Klärschlamm sich offensichtlich die scherstabilsten Aggregatstrukturen ausgebildet haben.

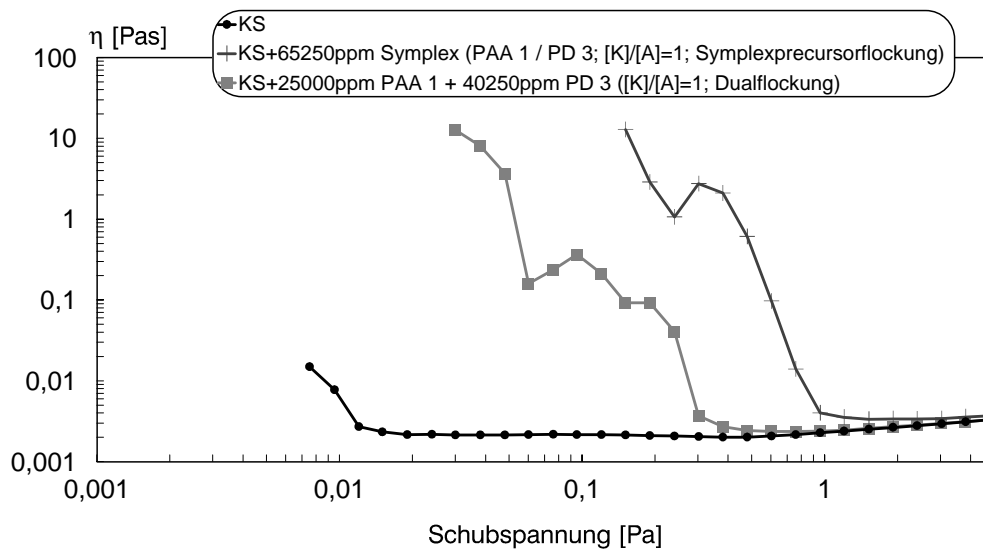


Abb.12: Fließkurven, Vergleich von unbehandeltem Klärschlamm mit Symplexprecursor-behandeltem Schlamm und Klärschlamm nach der anionisch-kationischen Dualflockung

5.2.3. Entwässerung von Klärschlamm mit speziellen Symplexprecursorsystemen aus synthetischen Modellpolyelektrolyten

Für das untersuchte System ist aus den in Abschnitt 5.2.2. dargestellten Gründen die ionenstärkeinduzierte Symplex-Einschlußflockung günstiger als die konzentrationsinduzierte. Erste orientierende Untersuchungen wurden in dieser Richtung unternommen, wobei die Zusammensetzung der Precursorsysteme aus vorher durchgeführten anionisch-kationische Dualflockungen abgeleitet, und damit die Versuche z.T. im direkten Vergleich durchgeführt wurden.

5.2.3.1. Verhältnis der kationischen und anionischen funktionellen Gruppen = 1:1 ($[K]/[A]=1; m_{PD}/m_{PAA}=1,6$)

In Abb. 13 und 14 sind die nach 180s Entwässerung auf der Druckfiltrationsanlage an der Universität Hamburg erhaltenen Filtratmengen in Abhängigkeit von der Konzentration des jeweiligen Symplexprecursors dargestellt. (**PD 3'** ersetzt z.T. als neue Charge mit geringfügig höherer Molmasse das bisher verwendete **PD 3** - vgl. Abb.13b, 14)

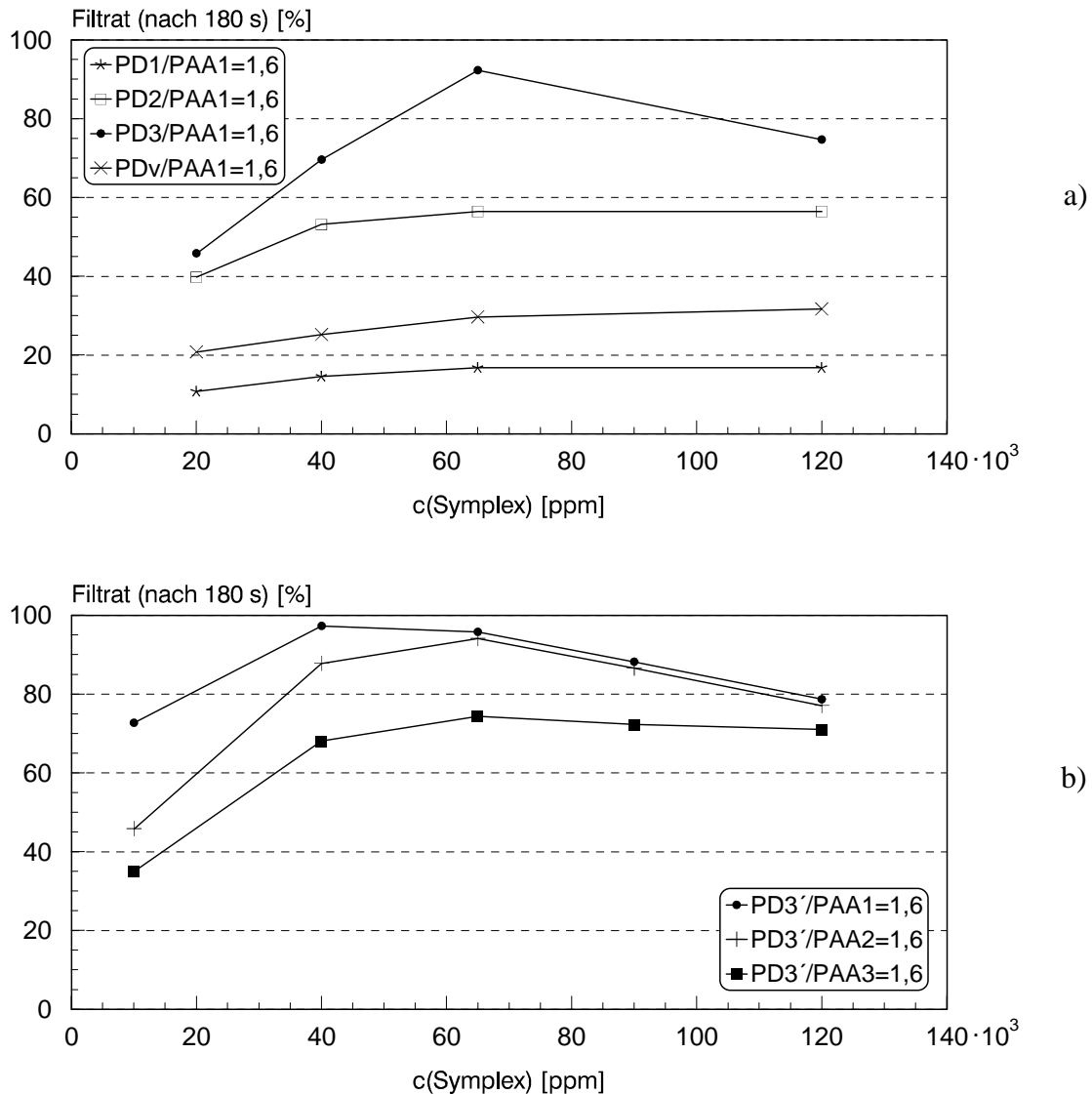


Abb.13: Entwässerungsergebnis nach 180 s Druckfiltration bei Zusatz von **PAA/PD**-Symplexprecursor ($[K] / [A] = 1$; $m_{\text{PAA}} / m_{\text{PD}} = 1:1,6$) zu 0,4% Klärschlamm
 a) Variation der **PD**-Charges bei gleicher **PAA**-Charge
 b) Variation der **PAA**-Charges bei gleicher **PD**-Charge

Generell wird ein Maximum der Entwässerbarkeit verzeichnet, das z.T. in dem Konzentrationsbereich liegt, der bei der anionisch-kationischen Dualflockung die besten Ergebnisse erbracht hat: 25000ppm **PAA** + 40000ppm **PD** ($[K]/[A]=1$).

Abb.13a zeigt bei gleichbleibendem **PD/PAA**-Verhältnis in Symplexprecursor und bei gleicher anionischer Komponente den Einfluß des Polykations auf das Entwässerungsergebnis. Bei Verwendung linearer Polykationen steigt mit wachsender Molmasse des verwendeten **PD** die Entwässerungseffektivität deutlich an. Der Einsatz der verzweigten **PD** verschlechtert das Resultat. In Abb.13b wird dagegen deutlich, daß eine Erhöhung der **PAA**-Molmasse bei jeweils gleicher **PD**-Charge und gleicher Symplexprecursor-

sozusammensetzung ($[K] / [A] = 1$) eher eine Verschlechterung der Entwässerungsergebnisse zur Folge hat.

Dies läßt sich dahingehend deuten, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schlammpartikeln, Polykationen und Polyanionen im Moment des Einbringens des Symplexprecursors in die Klärschlamm suspension die Wechselwirkung Polykation-Schlammpartikel durchaus eine Rolle spielt (im Gegensatz zur ausgeprägten Polyanionen-Polykationen-Vorzugswechselwirkung bei anionisch-kationischer Dualflockung). Der Verbrückungsmechanismus, der mit langkettigen linearen Polykationen bei der kationischen Monoflockung auftritt, sollte auch hier zusätzlich zur Symplexeinschlußflockung eine Rolle spielen. Das Vorhandensein langkettiger Polyanionen wird dagegen die Wechselwirkung der langkettigen Polykationen mit den Klärschlamm partikeln und ihre Funktion als Brückenbilder beeinträchtigen (siehe Abb.13b).

5.2.3.1. Kationenüberschuß im Symplexprecursor ($[K]/[A]=1,86$; $m_{PD}/m_{PAA}=3$)

Symplexprecursoren mit einem Polykationenüberschuß sollten den dominierenden Einfluß des **PD** noch stärker verdeutlichen. Daher wurden Precursorsysteme mit einem Ladungsverhältnis $[K]/[A]=1,86$ präpariert (Masseverhältnis $m_{PD}/m_{PAA}=3$). Abb.14 zeigt die Entwässerungsergebnisse bei Einsatz dieser Kationenüberschuß-Symplexprecursoren, wobei bei jeweils gleicher **PD**- unterschiedliche **PAA** - Chargen eingesetzt wurden.

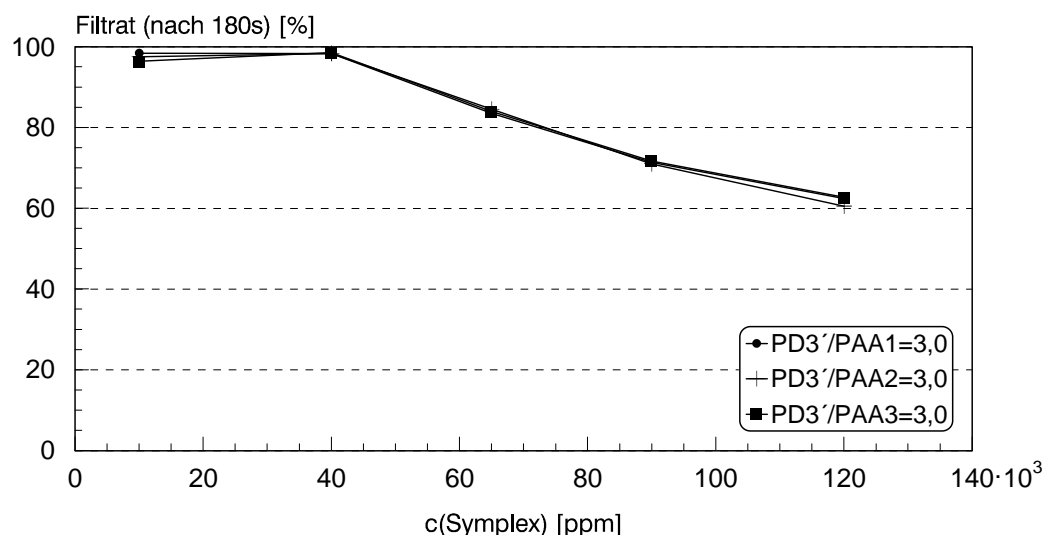


Abb.14: Entwässerungsergebnis nach 180 s Druckfiltration bei Zusatz von **PAA/PD** - Symplexprecursor ($[K] / [A] = 1:1,86$; $m_{PAA} / m_{PD} = 1:3$) zu 0,4% Klärschlamm (Variation der **PAA**-Chargen bei gleicher **PD**-Charge)

Die für den Einsatz von Kationenüberschuß-Precursoren erhaltenen Kurven haben einen deutlich anderen Verlauf als die der **PAA-PD**-Kombinationen mit Ladungsausgleich. Das Entwässerungsmaximum liegt im Bereich geringerer Symplexprecursorkonzentrationen (10 000 ppm bis maximal 40 000 ppm) und erreicht Werte, die bei der kationischen Monoflockung mit **PD 3** erzielt werden (ca. 98% Filtrat). Bei gleicher **PD**-Probe treten hier zwischen den verschiedenen **PAA**-Chargen keine signifikanten Unterschiede auf.

Offensichtlich wird das Entwässerungsverhalten im Falle eines Kationenüberschusses noch deutlicher von der **PD**-Charge dominiert. Die Precursorkonzentrationen mit den besten Entwässerungsergebnissen liegen bei 10 000 ppm bzw. maximal 40 000 ppm, was einer Konzentration an überschüssigem **PD** (im Symplex nicht für den Ladungsausgleich des **PAA** notwendig) von 3 475 ppm bzw. 13 900 ppm entspricht. Diese **PD 3** - Konzentrationen ergeben noch keinen vollständigen Ladungsausgleich der Schlammpartikel ($\zeta=0$ bei 17 000 ppm **PD 3**), führen aber andererseits in der Entwässerung bei kationischer Monoflockung mit **PD 3** zu optimalen Ergebnissen ("Halbneutralisation", Brückenbildung ohne vollständiger Oberflächenladungsneutralisation der gebildeten Aggregate). Eine Precursorkonzentration von 65 000 ppm entspricht einer Konzentration an überschüssigem **PD** von 22 588 ppm. Dieser Wert liegt bereits über dem der Oberflächenladungsneutralisation bei kationischer Monoflockung mit **PD 3** und führt bei der entsprechenden Entwässerung zu schlechteren Ergebnissen. Abb.15 vergleicht zusammenfassend die Entwässerungen bei Einsatz von Kationenüberschuß-Precursoren mit der kationischen Monoflockung mit **PD 3**, wobei zur Verdeutlichung der Analogien für den Symplex nicht die Gesamtkonzentration sondern die Konzentration an überschüssigem **PD** angegeben wird.

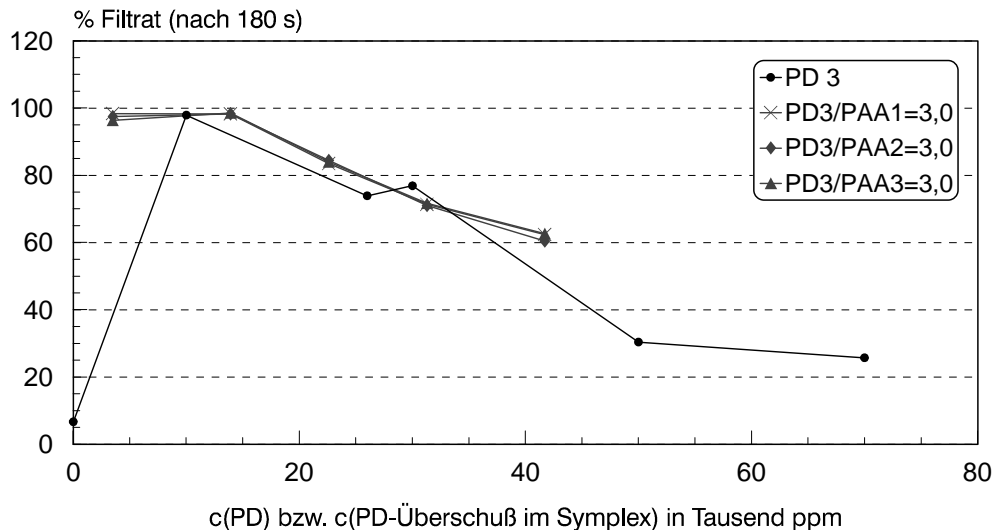


Abb. 15: Entwässerungsergebnis nach 180 s Druckfiltration bei Zusatz von **PAA/PD** - Symplexprecursor ($[K] / [A] = 1$; $m_{PAA} / m_{PD} = 1:3$) zu 0,4% Klärschlamm (Variation der **PAA**-Chargen bei gleicher **PD**-Charge) - Vergleich mit kationischer Monoflockung mit **PD 3**

In dieser Darstellungsweise liegen die Kurven für die kationische Monoflockung und die Symplexflockung recht dicht zusammen, was wiederum für die dominierende Rolle des Polykations im Symplex spricht.

Grundsätzlich tritt also unter den vorliegenden Bedingungen im System Klärschlamm / Symplexprecursor neben der ionenstärkeinduzierten Symplex-Einschlußflockung eine zusätzliche Flockung auf, die nach den Mechanismen der kationischen Monoflockung verlaufen sollte.

5.4 Ableitungen

Auf Basis der erzielten überaus interessanten Ergebnisse wurde ein Aufstockungsantrag gestellt, worin die Ableitungen aus den hier vorgelegten Resultaten dargelegt sind. Auf Grundlage dieses Antrages wurde bis zur endgültigen Entscheidung eine kostenneutrale Laufzeitverlängerung bis 06/97 bewilligt.

5.5 Verzeichnis von Publikationen, Vorträgen, Postern

5.5.1. Publikationen

- C. Schuster, J. Kötzer, W. Jaeger, W.-M. Kulicke
Wechselwirkung zwischen Klärschlammteilchen und Polyelektrolyten
Chem.-Ing. Tech. **68** (1996) Nr. 8, 980-984.

- C. Schuster, J. Kötzt, W.-M. Kulicke, S. Parker, N. Böhm, W. Jaeger
Das Entwässerungsverhalten von Klärschlamm in Gegenwart von Polyelektrolyten
Acta hydrochim. hydrobiol. **25** (1997) Nr. 1, 27-33.
- S. Parker, W.-M. Kulicke, N. Böhm, J. Kötzt, W. Jaeger:
Flockung und Entwässerung von Klärschlamm mit Hilfe von Polyelektrolyten
Angew. Makromol. Chem., im Druck
- W. Jaeger, J. Kötzt, C. Schuster, W.-M. Kulicke
Synthesis of model polyelectrolytes and investigations of separation processes
(Manuskriptfassung liegt vor)

5.5.2. Vorträge

- C. Schuster
Zum Mechanismus der Klärschlamm-Entwässerung in Gegenwart von Polyelektrolyten
4. Anwendertagung „Ladungsmessung“, Potsdam 1996

5.5.3. Poster

- C. Schuster, J. Kötzt
Wechselwirkung von Klärschlamm-Partikeln mit Polyelektrolyten
-37. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft, Dresden 1995
-Chemie in Berlin und Potsdam, Berlin 1995
- C. Schuster, J. Kötzt
Flockung und Entwässerung von Klärschlamm in Gegenwart von Polyelektrolyten
Chemie in Berlin und Potsdam, Potsdam 1996
- C. Schuster, J. Kötzt
Einsatz von Polyelektrolyten zur Klärschlamm-Entwässerung
Technologie-Dialog Umwelt, Halle 1996

6. Zusammenfassung des Verbundprojektes

An den in der Arbeitsgruppe Dr. Jaeger synthetisierten wohldefinierten Modellpolyelektrolyten wurden in der Arbeitsgruppe Prof. Kötz detaillierte elektrochemische und elektrokinetische Untersuchungen mit dem Ziel der Aufklärung von Mechanismen der Klärschlammflockung vorgenommen. Auf Basis dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß je nach Eigenschaftsprofil der eingesetzten Polyelektrolytkomponenten verschiedene Mechanismen der Schlammentwässerung zum Tragen kommen. Als technologisch interessanteste Lösung erwies sich dabei der Mechanismus der „Halbneutralisation“ durch Brückenbildung bei Verwendung langkettiger linearer Polykationen. Basierend auf diesem Kenntnisstand gelang es, erstmals optimale Bedingungen (insbesondere hinsichtlich der Flockungsmittelkonzentration) für die in der Arbeitsgruppe Prof. Kulicke durchgeführten Schlammentwässerungsversuche vorherzusagen.

Die diesbezüglichen Ergebnisse der engen Kooperation zwischen den Verbundpartnern Teltow-Potsdam-Hamburg dokumentieren sich in zwei gemeinsamen mittlerweile erschienenen Publikationen zu den Klärschlamm-Polyelektrolyt-Wechselwirkungen und zum Mechanismus der Schlammentwässerung (Anlage 1 und 2, [11, 12]).

Mit der an den synthetischen Modellpolyelektrolyten erprobten Methodenkombination bestehend aus Zetapotentialmessung, Strömungspotentialmessung und Polyelektrolyttitration wurden die ersten biologisch abbaubaren Polyvinylalkohol-Derivate (**PVA**) untersucht, um Aussagen zu ihrer prinzipiellen Eignung als Flockungshilfsmittel für die Klärschlammmentwässerung und gegebenenfalls zu Flockungsmechanismen zu erhalten.

Aus den Resultaten dieser Versuche wurden direkte Ableitungen für die Synthese von biologisch abbaubaren Flockungshilfsmitteln mit einem optimalen Eigenschaftsprofil für die Klärschlammmentwässerung getroffen:

1. Der kationische Polyelektrolyt muß eine Molmasse $> 100\,000$ mol/l aufweisen.
2. Der kationische Polyelektrolyt muß eine lineare Molekülarchitektur besitzen.
3. Die Ausbildung von intra- bzw. intermolekularen H-Brücken muß unterdrückt werden.

Ausgehend von diesen Vorgaben wurden biologisch abbaubare kationische Polyvinylalkohol-Pfropfcopolymere (**PVA-P-MADAM**) synthetisiert. Die elektrochemisch / elektrokinetischen Untersuchungen und die Schlammentwässerungstests mit diesen speziell synthetisierten Pfropfcopolymeren ergaben ähnlich gute bis hervorragende Resultate wie die mit synthetischen Modellpolyelektrolyten. Damit wurde auf Basis der mechanistischen

Untersuchungen zur Flockung und Entwässerung erstmals ein Weg zur Synthese biologisch abbaubarer Flockungshilfsmittel mit optimalen Eigenschaften für die Klärschlammmentwässerung aufgezeigt.

Überaus interessante Ansatzpunkte ergeben sich darüber hinaus beim Einsatz von Symplexprecursoren, da diese Systeme die Möglichkeit einer Kombination des Prinzips eines Primärflockungsmittels mit dem eines Flockungshilfsmittels eröffnen. Durch die Variation des Kationen-Anionen-Verhältnisses im Precursor und in Abhängigkeit vom zu flockenden kolloidalen System läßt sich dabei das Wirkprinzip zusätzlich in die eine oder andere Richtung verschieben.

Die bisher erreichten Resultate mit Symplexprecursoren auf Basis synthetischer Polyelektrolyte zeigen prinzipielle Lösungswege für die Klärschlammmentwässerung auf, wobei eine Optimierung unter Einbeziehung biologisch abbaubarer Polyelektrolyte im Rahmen eines Aufstockungsantrages bearbeitet werden soll.

Darüber hinaus kann bereits zum jetzigen Zeitpunkt eingeschätzt werden, daß derartige Symplexprecursor-Systeme sich auf Grund ihrer Variabilität auch für andere kolloidale Systeme (wie z.B. Hafenschlick, industriell anfallende Trüben) als Flockungs- und Entwässerungsmittel eignen.

Untersuchungen zum Entwässerungsverhalten unterschiedlicher Trüben zeigten, daß die Optimierung der Entwässerbarkeit auf das jeweilige kolloidale System zugeschnitten werden muß [16].

Mechanistische Untersuchungen, gekoppelt mit einer maßgeschneiderten Synthese, wie sie im Rahmen des Verbundprojektes am Beispiel Klärschlamm hier aufgezeigt werden konnten, sind aus unserer Sicht auch im Bereich der Aufarbeitung von industriellen Trüben und der Bodensanierung dringend geboten und stellen einen aktuellen Forschungsbedarf dar.

Literatur

- [1] Th. Goppel, in: (P.A. Wildner, ; M. Faulstich, ; C. Rothemund, ; R. Angerhöfer, ; Hrsg) „Perspektiven der Klärschlamm Entsorgung“, S. 1 ff., Berichte aus Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität München, Berichtsheft 126, Hieronymus Buchreproduktions-GmbH, München 1996
- [2] W. Rügemeier: VDI Nachrichten, Düsseldorf 16.02.1996, S. 20
- [3] Klärwerk Köhlbrandhöft, Informationen der Umweltbehörde - Stadtentwässerung-Hamburg (1992)
- [4] M. Steger, in: (P.A. Wildner, ; M. Faulstich, ; C. Rothemund, ; R. Angerhöfer, ; Hrsg.) „Perspektiven der Klärschlamm Entsorgung“, S. 1 ff., Berichte aus Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität München, Berichtsheft 126, Hieronymus Buchreproduktions-GmbH, München 1996
- [5] Polyelectrolytes. Formation, Characterization and Application
H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötzt, B. Phillip, Ch. Seidel, D. Stscherbina; Carl Hanser Verlag, München 1994, S. 272 ff
- [6] S.J. Huang: Biodegradable Polymers, in: Encyclopedia
Polymer Science Technology, Wiley, New York/
Chichester 1985, Vol. 2, S. 220 ff
- [7] U. Gohlke, A. Otto, G. Kießig: Vom Wasser, 84, 117 (1995)
- [8] J. Kötzt: Polyelectrolyte Complexes, in: The Polymeric Materials Encyclopedia,
CRC Press Inc., 1996, S 990 ff.

- [9] W. Jaeger, U. Gohlke, M. Hahn, Ch. Wandrey, K. Dietrich: *Acta Polymerica* 40 (1989) 161
- [10] Parker, S.; Kulicke, W.-M.; Böhm, N.; Kötz, J.; Jaeger, W: *Angew. Makromol. Chem.*, im Druck
- [11] Ch. Schuster, J. Kötz, W. Jaeger, W.-M. Kulicke: *Chem.-Ing.-Tech.* 68, (1996) Nr.8, 980
- [12] Ch. Schuster, J. Kötz, W.-M. Kulicke, S. Parker, N. Böhm, W. Jaeger: *Acta hydrochim. hydrobiol.* 25 (1997) Nr.1, 27
- [13] J. Kötz, B. Philipp, B. Pfannemüller: *Makromol. Chem.* 191 (1990), Nr. 6, 1219
- [14] J. Kötz. S. Kosmella: *Il Nuovo Cimento*, 16D (1994), Nr.7, 865
- [15] Dautzenberg, H.; Jaeger, W.; Kötz, J.; Philipp, B.; Seidel, Ch.; Stscherbina, D.: *Polyelectrolytes*. München, Wien, New York, Carl Hanser Verlag, 1994, S. 257
- [16] Böhm, N.; Kulicke, W.-M.: *Colloid Polym. Sci.* 275 (1997), Nr.1, 73

ERFOLGSKONTROLLBERICHT

Titel des Vorhabens 02WS94244:

VERBUNDVORHABEN: Klärschlammwässerung unter Einsatz biologisch abbaubarer Polyelektrolyte als Flockungshilfsmittel

Teil II: Charakterisierung der Polyelektrolyte und Präparation spezieller Symplexstrukturen

Das bearbeitete Projekt fällt in den Bereich Schlammverwertung und -entsorgung, betreut durch den Projektträger Wassertechnologie und Schlammbehandlung des BMBF innerhalb des BMBF-Rahmenprogramms „Umweltforschung und Umwelttechnologie“.

Es konnte gezeigt werden daß eine Klärschlammwässerung mit biologisch abbaubaren Polyelektrolyten möglich ist.

Im Verlauf des im Verbund bearbeiteten BMBF-Projektes konnte gezeigt werden, daß für ein gegebenes System (Klärschlamm) eine mechanistische Durchdringung der verschiedenen die Flockung und Entwässerung bestimmenden Wirkmechanismen möglich ist. Die Kombination von gezielter Flockungsmittelsynthese mit detaillierten Untersuchungen zu den Mechanismen der Flockung ermöglichte unmittelbar Rückschlüsse auf das Entwässerungsverhalten. Eine Vorhersage optimaler Flockungsmittelsatzmengen konnte am Beispiel Klärschlamm erstmals mechanistisch unteretzt werden

Diese an Modellpolyelektrolyten erarbeiteten Erkenntnisse konnten auf biologisch abbaubare Flockungshilfsmittel übertragen und diese mit Hilfe der entwickelten Methodenkombination in ihrer Wirksamkeit optimiert werden (vgl. Abschnitt 6 des Schlußberichtes).

Der Finanzierungs- und der Zeitplan wurden eingehalten.

Die Verwertbarkeit der Ergebnisse verdeutlicht sich in zwei bereits erschienenen, einer im Druck befindlichen und einer als Manuskriptfassung vorliegenden Publikation (vgl. Pkt. 5.5. des Schlußberichtes). Die im Bearbeitungszeitraum durchgeführten mechanistischen Untersuchungen, gekoppelt mit einer maßgeschneiderten Synthese und Vorhersagen für die Entwässerungsoptimierung sind auch im Bereich der Aufarbeitung anderer industrieller Trüben von grundlegender Bedeutung.

Es wurden keine Erfindungen in Anspruch genommen. Schutzrechtsanmeldungen liegen nicht vor.