

Neue, umweltverträgliche polymere Flockungshilfsmittel

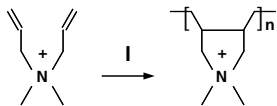


Abb. 1 Cyclopolymerisation von DADMAC

Einsatz von Polyelektrolyten in Fest/Flüssig-Trennprozessen

Bei der Reinigung kommunaler und industrieller Abwässer müssen suspendierte Feststoffe entfernt werden. Der dabei in großen Mengen (Deutschland: 20 Millionen t/a) anfallende Klärschlamm wird entwässert und muss fachgerecht entsorgt werden. Bei hohen Feststoffgehalten ist eine Verbrennung unter Energiegewinn und damit eine sowohl wirtschaftlich als auch ökologisch verträgliche Entsorgung möglich. Die Optimierung bestehender Systeme der Abwasserreinigung zielt daher vor allem darauf, höhere Trockensubstanz-Gehalte ohne eine Erhöhung von Kosten und Energieaufwand zu erreichen. Da die entsprechende Maschinenteknik sehr ausgereift ist, kommt der Entwicklung von Prozesshilfsmitteln entscheidende Bedeutung zu.

Als Primärflockungsmittel werden Eisen- und Aluminiumsalze genutzt. Sie bilden im Abwasser langsam sedimentierende Mikroflocken, die die suspendierten Feststoffpartikel einschließen. Um den Sedimentationsvorgang zu beschleunigen, werden zusätzlich hochmolekulare kationische Polyelektrolyte als Flockungshilfsmittel eingesetzt. Diese koagulieren die Mikroflocken zu schnell sedimentierenden Makroflocken. So bildet sich ein Klärschlamm mit höherem Feststoffanteil. Zur Zeit werden als Flockungshilfsmittel vor allem kationische Acrylpolymeren verwendet, die sich problemlos mit den erforderlichen hohen Molmassen ($>10^6$ g/mol) herstellen lassen. Ein großer Teil der anfallenden Abwässer besitzt jedoch pH-Werte zwischen 7 und 10. In diesem Bereich sind Acrylate sehr hydrolyseempfindlich, was zu einem Wirksamkeitsverlust führt, der im allgemeinen durch eine Nachdosierung ausgeglichen werden muss.

Synthese hydrolysestabiler polymerer Flockungshilfsmittel

Ein geeignetes Monomer zur Synthese hydrolysestabiler Flockungshilfsmittel ist das Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC; Abb. 1). Bisher existiert jedoch kein Polymerisationsverfahren, das es erlaubt, die erforderlichen hohen Molekulargewichte zu erzeugen. Ziel des Vorhabens war es daher, im Labormaßstab ein entsprechendes Verfahren zu entwickeln und es anschließend in den technischen Maßstab zu übertragen. Die Steigerung der Molmasse im Vergleich zu konventionellen Prozessen kann durch den gezielten Einbau bifunktionaler Monomere erfolgen. Eine zweiter Weg ist die Redoxinitiierung durch ein Initiatorsystem aus Persulfat und Amin mit der Möglichkeit der Reinitiierung bereits gebildeter Polymerketten (Abb. 2). Aufgrund der technischen Vorteile von Heterophasenpolymerisationen wurde die Polymerisation in inverser Mikroemulsion geführt. Die Auswahl des Vernetzers und der Aminkomponente des Redoxinitiators erwiesen sich als die entscheidenden Stellgrößen. Bei Verwendung klassischer Amine wie Tetramethylethylen-diamin erfolgt die postulierte Reinitiierung der Polymerketten nicht in ausreichendem Maße. Die Verwendung konventioneller wasserlöslicher Vernetzer wie Bisacrylamid führt zu teilweise vernetzten, nicht mehr molekular löslichen Polymeren. Erst mit dem Einsatz eines polymerisierbaren Amins als Teil des initiierenden Redoxsystems und eines bifunktionalen Monomers auf PEG-Basis (PEG-bisacrylat) konnten Polymere erzeugt werden, die das geforderte Eigenschaftsspektrum aufwiesen. Während bei einer klassischen freien radikalischen Polymerisation die Molmasse mit dem Umsatz abfällt, steigt sie für den entwickelten Prozess an. Dies belegt den postulierten Reinitiierungsmechanismus.

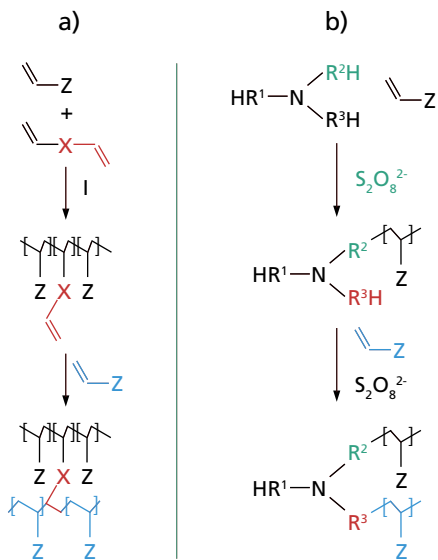


Abb. 2 Möglichkeiten zur Steigerung der Molmasse:
a) Verzweigung über bifunktionelles Monomer
b) Verzweigung über multiple Redoxinitiierung mit Reaktivierung von Polymerketten



Abb. 3 Klärschlamm geflockt nach Behandlung mit dem neuartigen PolyDADMAC

Die Optimierung des Verfahrens bezüglich Emulgatorsystem, Temperaturführung und Dosierregime von Initiator und Vernetzer resultierte in stabilen Dispersionen mit nahezu vollständigem Umsatz. Die Molmassen der auf diese Art synthetisierten Polymere liegen im Bereich $1-2 \cdot 10^6$ g/mol (M_w). Die Polymere sind vollständig und aggregatfrei wasserlöslich, wie durch Viskositätsmessungen belegt werden konnte. Das im Labor entwickelte Verfahren ist auf den technischen Maßstab übertragbar. Dies wurde durch einen erfolgreich verlaufenen Pilotversuch zur Herstellung von 1m^3 der Polymerdispersion beim Projektpartner KATPOL nachgewiesen.

Bewertung der Flockungseigenschaften

Eine Vielzahl der synthetisierten Latexpolymere wurde beim Projektpartner HWT in spezifischen Anwendungen erprobt. Die Polymere besitzen im Vergleich zu marktgängigen Produkten folgende Vorteile:

- **Möglichkeit zur Entwässerung von Klärschlämmen mit extremen pH-Werten und/oder hohen Salzfrachten.** Potentielle Anwendungsfelder ergeben sich in den engen Kreisläufen der Papierindustrie, bei bestimmten Aufbereitungsprozessen der Lebensmittelindustrie (Gelatineherstellung), die Abwässer mit hohen Salzfrachten und pH-Werten produzieren und auch in kommunalen Kläranlagen, in denen die durch anaerobe Faulung hervorgerufene Mineralisierung zu erhöhten Salzfrachten führt.
- **Vereinfachung der Dosiermengenfestlegung für die Druckfiltration.** Für die marktgängigen Polymere ist dies sehr aufwendig, da die für den jeweiligen Einsatzzweck optimale Dosiermenge durch Betriebsversuche genau ermittelt werden muss. Sowohl

Über- als auch Unterdosierungen können zum Zusammenbrechen der Druckentwässerung führen. Eine Co-Dosierung der neuen Polymere erweitert das Konzentrationsfenster beträchtlich.

- **Möglichkeit zur Arbeit bei hohen Temperaturen (>40 °C).**

Eine Erhöhung der Temperatur führt zu sinkenden spezifischen Filterwiderständen und damit zur Beschleunigung des Entwässerungsprozesses. Für kommunale Kläranlagen ergibt sich ein weiterer Vorteil bei erhöhten Temperaturen: Die die Faulung verursachenden Mikroorganismen tragen an der Zelloberfläche Biopolymere, die große Mengen Wasser binden. Dieses kann mechanisch nicht freigesetzt werden und erhöht den Restwassergehalt des Klärschlammes. Eine höhere Temperatur führt jedoch zur Freisetzung dieses Wassers.

Mit den synthetisierten Polymeren zeichnen sich somit potentielle Verbesserungen bei der Druckentwässerung in Kammerfilterpressen und der Eindickung von Schlämmen ab, was einen Beitrag zur nachhaltigen Ressourcenschonung liefert.

Kontakt



Dr. Antje Lieske
 Dr. Mathias Hahn
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 29
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00
 E-Mail: antje.lieske@iap.fraunhofer.de

Förderung

BMBF-Projekt 01RC0101

Kooperation

HWT Wassertechnische Anlagen GmbH, Heidelberg
 Katpol Chemie GmbH, Bitterfeld

Patent

»Wasserlösliche verzweigte Blockcopolymere«,
 DE 102 14 087 A1, W. Jaeger, M. Hahn, A. Lieske,
 H. Korth, R. Staeck, A. Scordialo