

SEDIMENTATION. KOAGULATION. FLOCCULATION. II. ANWENDUNG POLYMERER FLOCKUNGSMITTEL

**ADINA GHIRIȘAN, ALEXANDRU POP, MARIANA MOCEANU
und VASILE MICLĂUȘ**

*Fakultät für Chemie und Chemieingenieurwesen, Universität "Babeș-Bolyai" Cluj-Napoca,
Arany Janos 11, 400028 Cluj-Napoca, Rumänien*

ZUSAMMENFASSUNG. Für die Verbesserung der Trennung einer Kaolin-Wasser-Suspension wurde die optimale Flockungsmittelmenge Praestol BC 611 durch Sedimentationsanalyse untersucht. Bei unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen, über qualitative und quantitative Eigenschaften, wurde der Einfluss der Agglomeration auf die Feststoffabscheidung dargestellt.

EINLEITUNG

In der Industrie wie in der Abwasserwirtschaft ist die Zugabe von Flockungsmitteln ein weit vorbereiteter Lösungsansatz für den effektiveren Umgang mit den Suspensionen, die feine Partikel enthalten. Die Partikel, die in einer Flüssigkeit suspendiert vorliegen, besitzen eine sehr grosse spezifische Oberfläche. Um ihre freie Energie zu reduzieren neigen in der Regel die Teilchen dazu, Agglomerate zu bilden [1].

Die Agglomeration von suspendierten Partikeln zu Flocken hat in der Hauptsache zwei Ziele [2]:

- Die *Sedimentationseigenschaften* der Feststoffe sollen verbessert werden. Dies wirkt sich in folgender Hinsicht aus: a) Beschleunigung der Absetzgeschwindigkeit des Feststoffes; b) Abtrennung auch feinsten kolloidaler Inhaltsstoffe von Suspensionen; c) Beschleunigung von Eindickvorgängen; d) Reduzierung des COD (Chemical Oxygen Demand) und des BOD (Biological Oxygen Demand).

- Die *Kuchenbildungs- und Entwässerungseigenschaften*, von durch Filtration entstandenen Haufwerken, sollen durch günstige Beeinflussung der Porenstruktur, auch verbessert werden. Dies wirkt sich in folgender Hinsicht aus: a) Abtrennung eines von absetzbaren Feststoffen feinen Filtrates; b) Hohe Feststoffmassendurchsätze infolge der Verringerung des Kuchenwiderstandes; c) Verringerung des Restflüssigkeitsgehaltes im Filterkuchen; d) Schaffung der Voraussetzungen zum Einsatz bestimmter Entwässerungsapparate (Siebbandpressen).

Die Flocculation ist der Mechanismus der Entstabilisierung, der von einer Vernetzung der Einzelpartikel in einer Flocke durch hochmolekulare Flockungsmittel ausgeht [3].

Bei der Flocculation werden die Partikel mit Hilfe von synthetischen oder natürlichen Flockungsmitteln verbunden durch die Bildung permanenter Brücken aus makromolekularen Substanzen.

Es handelt sich bei diesen Flockungsmitteln in der Regel, um wasserlösliche Kohlenwasserstoffverbindungen mit unterschiedlichem Molekulargewicht und unterschiedlichen reaktiven Gruppen. Man unterscheidet zwischen natürlichen

organischen Flockungsmitteln, wie z.B. Stärke oder Glucose, und synthetischen hergestellten Polymeren. Synthetische Flockungsmittel haben in den letzten Jahren eine immer größer werdende Bedeutung erlangt. Es gibt inzwischen eine große Anzahl von speziell modifizierten synthetischen Flockungsmittel, die zum grössten Teil durch Polymerisation von Acrylsäureamiden hergestellt werden [3]. Man unterscheidet sie über ihren spezifischen Polymerisationsgrad, ihre reaktive Gruppe, ihr Molekulargewicht und ihre Ladung [4]. Die synthetischen Flockungsmittel sind auf dem Markt als Granulat in fester Form, als Emulsion oder als wässrige Lösung erhältlich. Bei der Verwendung werden verdünnte Lösungen eingesetzt, die der zu flockenden Suspension zugegeben werden. Die Flockungsmittel sollen im gesamten pH-Bereich von 1 bis 14 wirksam sein. Die Wirksamkeit der Flockungsmittel soll auch bei extremen Elektolytgehalten gegeben werden. Durch die Flocculation soll: a) eine Abtrennung von Feststoffen und nicht von gelösten Inhaltsstoffen einer Suspension entstehen; b) die Abtrennung aus wässrigen Medien und nicht aus organischen Lösungen oder Lösungsmitteln erfolgen; c) die Arbeit in einem Temperaturbereich von 0°C bis 100°C möglich machen.

Nach der Theorie von Healy und La Mer [5], die für die Flockenbildung im Wesentlichen von der beschriebenen Polymerbrückenbildung ausgeht, verläuft die Bildung der Flocken nach folgender Beziehung:

$$-\frac{dn}{dt} = k_1 \cdot n^2 \cdot \Theta(1 - \Theta) \quad (1)$$

mit: n - Anzahl der Teilchen; k - Geschwindigkeitskonstante; Θ - Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Polymer ($\Theta = 0$ - keine Polymerbeladung; $\Theta = 1$ - volle Polymerbeladung).

Diese Funktion besitzt bei $\Theta = 0.5$ ein Maximum. Unter der Voraussetzung, dass bei $\Theta = 0.5$ nach dem Brückenbildungsmodell auch die maximale Stabilität der gebildeten Flocken erreicht ist, wobei bei $\Theta = 0$ als auch $\Theta = 1$ keine Agglomeration auftritt, ergibt sich für den Zerfall einer gebildeten Flocke die Gleichung:

$$\frac{dn}{dt} = k_2 R \frac{1}{\Theta(1 - \Theta)} \quad (2)$$

mit: k_2 - Zerfallgeschwindigkeitskonstante und R - Agglomeratradius.

Nach dieser Theorie sollte die Polymerkonzentration so gewählt werden, dass nach der Adsorption, 50% der Feststoffoberfläche mit Polymer bedeckt ist. Hierbei ist aber in der praktischen Anwendung zu berücksichtigen, dass die Polymeradsorption selbst einer Zeitfunktion unterliegt, die von dem Polymerkonzentrationsgefälle zwischen Feststoffoberfläche und Suspension abhängt. Ebenso, nicht berücksichtigt, sind auch andere Parameter wie Elektrolytkonzentration, pH-Wert, Turbulenzgrad usw.

Also, muss für jede Suspension das günstigste Flockungsmittel und dessen Zugabemenge durch Reihenuntersuchungen im Labor ermittelt werden.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurde durch Sedimentationsversuche der Kaolin-Wasser-Suspension (unterschiedlicher Konzentration), über die Absatzgeschwindigkeit des Trennspiegels, die optimale Konzentration (Menge) der Flockungsmittel beurteilt.

Für die Versuchsreihen stand als Feststoff Kaolin der Qualität **K 01** ($d_{\text{Kaolin}} < 63 \mu\text{m}$) zur Verfügung. Als Flockungsmittel kam das organisch-synthetische Praestol BC 611, der Firma Stockhausen GmbH, im Einsatz [6]. Dieses wirkt, durch einen geringen überwiegenden Anteil an positiv geladenen Gruppen, schwach kationisch. Praestol BC 611 ist ein langkettiges Copolymer auf Acrylamidbasis und quaternären Aminoester. Es besitzt ein hohes Molekulargewicht und dient der Vernetzung der, in der Suspension vorliegenden Feststoffpartikeln. Praestol BC 611 liegt als Ausgangsstoff in fester Form vor und wurde von uns unter Rühren in demineralisiertem Wasser gelöst.

Die Durchführung dieses Versuches ist die standardisierte Testmethode, die im ersten Teil dieser Forschung vorgestellt wurde [3], wobei die Sedimentation der geflockten Kaolinsuspensionen im Schüttelapparat (diskontinuierlicher Sedimentationsversuch) untersucht wurde.

Anfangs wurden Kaolin-Wasser-Suspensionen unterschiedlicher Konzentration, entsprechend 1 %, 3 % und 5 % (Masse %), vorbereitet. Dazu wurde der Standzylinder (Durchmesser $\phi = 50 \text{ mm}$ und Höhe $H = 300 \text{ mm}$) des Schüttelapparats mit 4 g, 12 g und 20 g Kaolin KO1 (die Dichte des trockenen Feststoffs $\rho_p = 2500 \text{ kg/m}^3$) und 400 ml demineralisiertes Wasser gefüllt. Der Zylinder wurde mit dem Stöpfel verschlossen und im Schüttelapparat kräftig geschüttelt, so dass eine homogene Suspension/Trübe entstand.

Die Dosierung der Flockungsmittel wurde durch Herabsetzung der Flockungsmittellösungskonzentration variiert. Zuerst wurde das Flockungsmittel als Lösung 0,1% vorbereitet. Das Flockungsmittel wurde von 0,5 g nichtionisches Polyacrylamid und 500 ml Leitungswasser nach einer starken magnetischen Vermischung hergestellt.

Jede Kaolinsuspension wurde dann mit Praestol BC 611 (verschiedener Konzentration) vermischt. Also, wurden bei jedem neuen Versuch verschiedene Volumen des Flockungsmittels BC 611 zugegeben und so wurden flockulate Suspensionen unterschiedlicher Konzentration C_{FM} (ppm) erhalten und zwar: 250 ppm; 500 ppm; 750 ppm; 1000 ppm; 1250 ppm; 1500 ppm; 1750 ppm; 2000 ppm und 2500 ppm. Der Wert C_{FM} (ppm) ergibt sich als Quotient aus der Masse des Flockungsmittels (mg) und der Masse des Feststoffes (kg). Die pH-Werte liegen in dem Bereich 5,0 – 7,0 in jedem Fall.

Die Zylinder wurden danach im Apparat zehnmal geschüttelt. Weil der Flockungsvorgang mit der Art der Dosierung des Flockungsmittels und dessen Vermischung mit der Suspension beginnt, wurden alle Versuche in denselben Bedingungen mehrmals durchgeführt. Danach wurden die Mittelwerte vorgestellt.

Die Bewegung des Trennspiegels (die Grenze zwischen den sedimentierenden geflockten Suspensionen und der mehr oder weniger geklärten Flüssigkeit) entsprechend einer Höhe $h = 150 \text{ mm}$ wurde über die Zeit gemessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In den hier beschriebenen Versuchen wurden Kaolin-Wasser-Suspensionen mit 1%, 3% und 5 % Feststoffkonzentration, die stabil sind und sehr schwach, unvollständig und langsam sedimentieren. Beim diskontinuierlichen Absetzversuch zeigen diese trübene Suspensionen, mit einem kolloidalen Aspekt, keine Grenzlinie zwischen den absetzenden Feststoffteilchen und dem Überstand. Die größeren Feststoffteilchen des Kaolins setzen sich mehr in Form einzelner Partikel ab.

Für eine Verbesserung der Fest-Flüssig-Trennung durch Sedimentation im Erdfeld wurde die Suspension mit dem Flockungsmittel vermischt. So können Kaolinteilchen der Suspension geflockt werden und nun besser als Flocken sedimentieren. Die Analyse des Sedimentationsverhaltens zeigt, dass die charakteristischen Eigenschaften der geflockten Suspensionen und die Trennspiegelgeschwindigkeit sich mit der Flockungsmittelkonzentration ändern.

In jedem Fall wird deutlich, dass die Steigung der Zugabemenge der Flockungsmittel zu einer schnellen Sedimentation der geflockten Teilchen führt, wie in der Abbildung 1 (bei einer Feststoffkonzentration $C = 3\%$) und Abbildung 2 (bei einer Feststoffkonzentration $C = 3\%$) gesehen ist. Bei einer Flockungsmittelkonzentration $C_{FM} = 250$ ppm war die Suspension noch eine Trübe, die sehr langsam sedimentiert, wie in der Abbildung 1 und in der Abbildung 2 gezeigt ist. Dann wurde mit zunehmender Flockungsmittelkonzentration eine deutliche Grenzlinie zwischen der Flüssigkeit und geflockten Suspension erschienen und eine Beschleunigung der Sedimentation bemerkt.

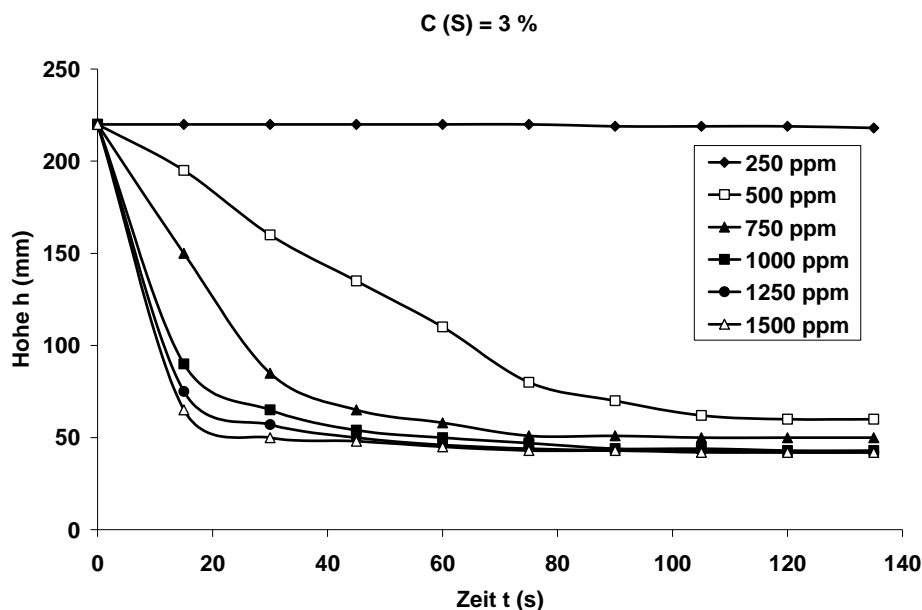


Abb. 1. Höhe des Trennspiegels Überstand/geflockte Suspension 3 % Feststoff in Abhängigkeit von der Zeit.

Für alle Versuche wurde die Absetzgeschwindigkeit (Trennspiegelgeschwindigkeit) nach der Gleichung (3) berechnet:

$$w_{\text{sed}} = \frac{h}{t} = \frac{150}{t} \text{ (mm/s)} \quad (3)$$

Die Absetzgeschwindigkeit des Trennspiegels sedimentierten Suspension/geklärten Wasser w (mm/s) wurde über den Flockungsmittelkonzentrationen C_{FM} (ppm) in dieser Forschungsarbeit verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 vorgestellt.

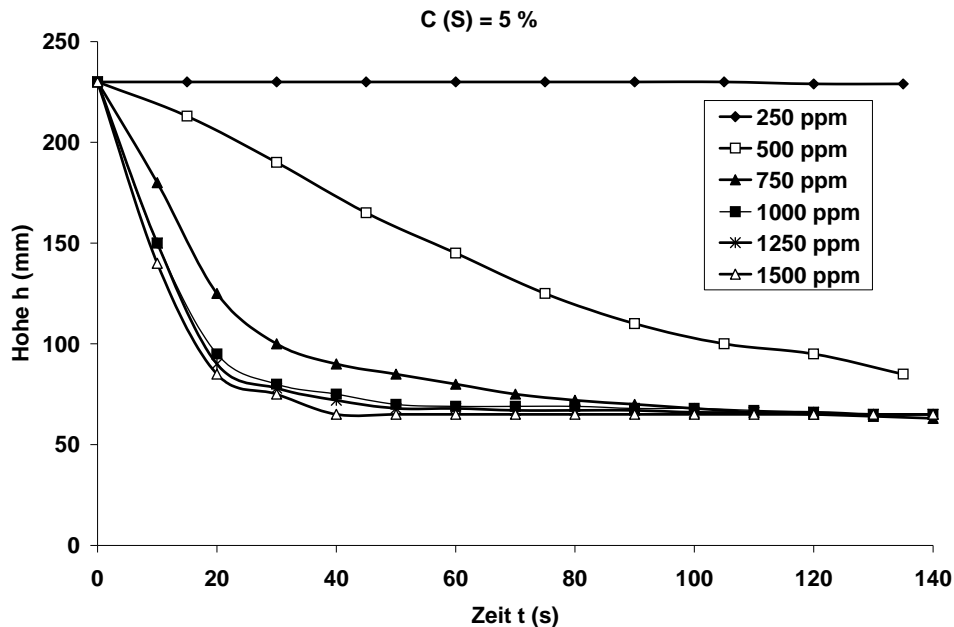


Abb. 2. Höhe des Trennspiegels Überstand/geflockte Suspension 5 % Feststoff in Abhängigkeit von der Zeit.

Tabelle 1.

Ergebnisse der Sedimentationsanalyse

Kaolin-Wasser-Suspension unterschiedlicher Konzentration						
	1 %		3 %		5 %	
C_{FM} (ppm)	V BC 611 (mL)	w (mm/s)	V BC 611 (mL)	w (mm/s)	V BC 611 (mL)	w (mm/s)
500	2,00	3,28	6,00	2,95	10,00	1,74
750	3,00	4,89	9,00	4,30	15,00	3,63
1000	4,00	8,37	12,00	6,82	20,00	4,84
1250	5,00	10,71	15,00	8,50	25,00	6,52
1500	6,00	13,87	18,00	12,50	30,00	9,14
1750	7,00	12,50	21,00	11,54	35,00	9,00
2000	8,00	10,43	24,00	11,54	40,00	8,77

Während der Durchführung wurden mit zunehmender Menge der Flockungsmittel grössere Flocken und somit ein poröseres, weniger kompaktes Sediment, schnellere Sedimentation und bessere Aufklärung des Überstands beobachtet. Die Ergebnisse zeigen für die Suspension mit 1 % Kaolin eine deutliche Erhöhung der Sedimentationsgeschwindigkeit mit zunehmender Flockungsmittelkonzentration nur bis zu einer Konzentration der Flockungsmittel

$C_{FM} = 1500$ ppm BC 611. Bei den Versuchen in denen der C_{FM} kleiner als 250 ppm war, war keine Sedimentation zu sehen und bis 1000 ppm weist der Überstand noch eine hohe bis sehr hohe Trübung auf. Das bedeutet, dass in der Suspension nicht genug Flockungsmittel zur Makroflockenbildung vorgegeben war, um die Kaolinteilchen quantitativ zu fällen. Man weiss, dass sich durch die Agglomeration in einem ersten Flockungsschritt sogenannte Mikrofloccen bilden. Diese Mikrofloccen bestehen aus wenigen schwach miteinander verbundenen Feststoffteilchen. In weiteren Schritten können sich nun Mikrofloccen zu grossen Makrofloccen zusammenlagern, wobei auch weitere Einzelpartikeln miteingebunden werden können.

Die Absetzgeschwindigkeit nimmt nur bis zu einer bestimmten Konzentration der Flockungsmittel zu, die noch nicht einer Überdosierung entspricht. Bei einer Überdosierung von Flockungsmittel $C_{FM} > 1750$ ppm BC 611 führt die Sedimentation zum gegenteiligen Effekt, zu einer Stabilisierung der Flockungsmittel-Partikel (die Absetzgeschwindigkeit bleibt ungefähr konstant) und zu einer schwächeren Separation (Abb. 3).

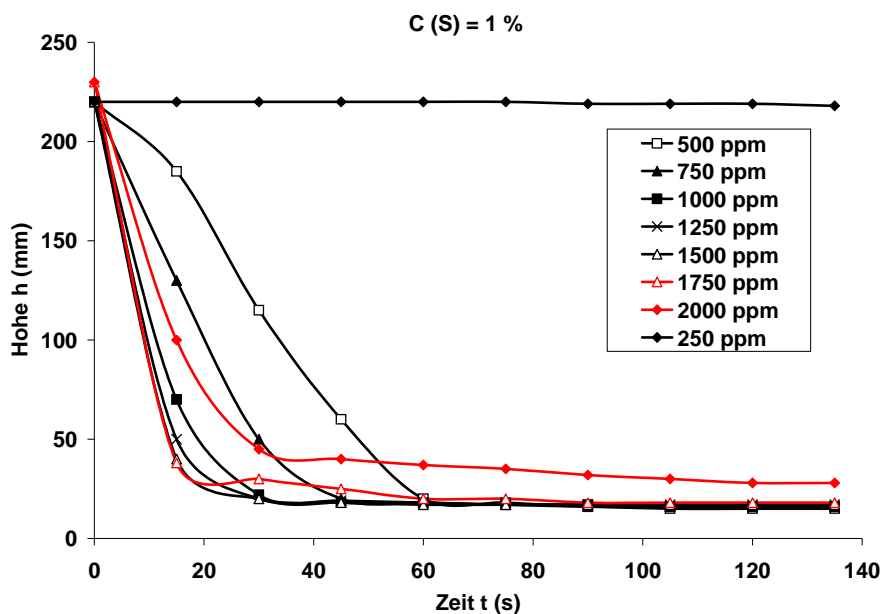


Abb. 3. Höhe des Trennspiegels Überstand/geflockte Suspension 1 % Feststoff in Abhängigkeit von der Zeit.

Trägt man die Trennspiegelgeschwindigkeit über die Flockungsmittelkonzentration als die Flockung einflussnehmenden Parameter in einer Suspension auf, ist nach Abbildung 4 ein Maximum der Flockunseffektivität zu bemerken.

Die Durchführung der Sedimentation einer Suspension 3 % Kaolin bestimmt das Optimum bei einer Flockungsmittelkonzentration $C_{FM} = 1500$ ppm, wenn alle feinen und feinsten Feststoffteilchen der Suspension in dem kompakten Netz gebunden sind und ein klarer Überstand erhalten wird. Das Flockungsergebnis war in diesem Fall sehr gut.

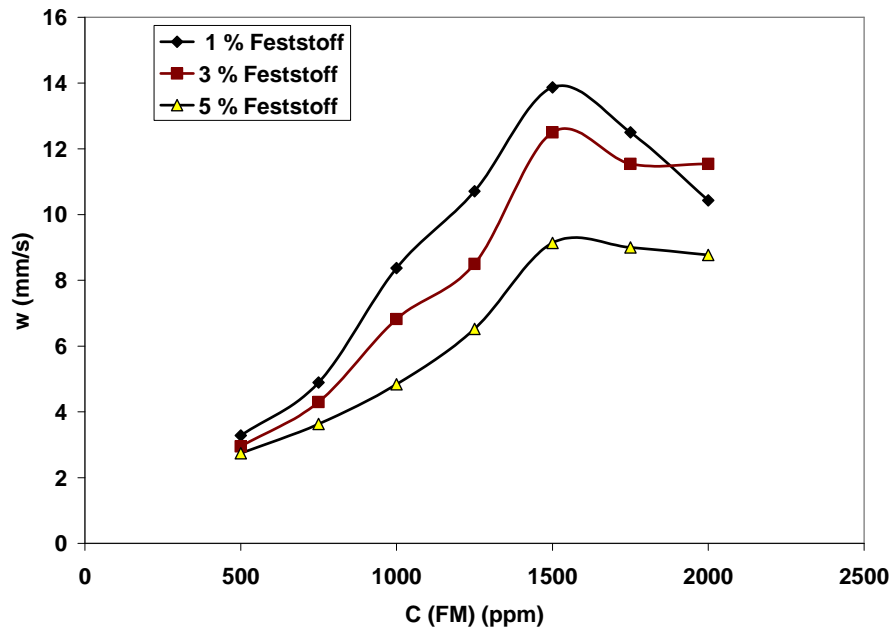


Abb. 4. Auftragung der Trennspiegelgeschwindigkeit w der unterschiedlichen Suspensionen über die Flockungsmittelkonzentration C_{FM} .

Eine höhere Flockungsmittelkonzentration lohnt sich nicht, weil das Flockungsmittel sehr teuer ist und die Trennspiegelgeschwindigkeit bleibt ungefähr gleich, wobei der Überstand nicht klarer wird.

Für die Suspensionen mit 5 % Kaolin sind die Ergebnisse ungefähr gleich, die maximale Absetzgeschwindigkeit wurde bei einer Konzentration der Flockungsmittel $C_{FM} = 1500$ ppm erreicht. Die Feststoffteilchen der Suspension wurden kompakt eingebunden und man erhält klares Wasser als Überstand, obwohl die Absetzgeschwindigkeiten geringer waren (Tabelle 1).

Die Ergebnisse dieser Forschungsarbeit zeigen, bei höherer Konzentration des Feststoffs und konstanter Flockungsmittelkonzentration in der Suspension, kleinere Absetzgeschwindigkeiten des Trennspiegels (wie z.B. für eine Flockungsmittelkonzentration $C_{FM} = 1000$ ppm ist die Absetzgeschwindigkeit $w = 8,37$ mm/s für 1%-ige Kaolinsuspension; $w = 6,82$ mm/s für 3%-ige Kaolinsuspension und $w = 4,84$ mm/s für 5%-ige Kaolinsuspension), weil der Einfluss der Agglomerate mit der Feststoffkonzentration steigt und so die Sedimentationsgeschwindigkeit reduziert werden kann.

In dem folgenden Schritt wurde der Einfluss der Flockung bei der Pressfiltration untersucht. In diesem Fall wurden Pressfiltrationsversuche der geflockten und ungeflockten Kaolin-Wasser-Suspensionen durchgeführt. Ungeflockte und geflockte Kaolinsuspensionen mit einer Feststoffkonzentration von 1 % und 3 % wurden bei einem Filtrationsvakuum von 50 mm Hg filtriert. Geflockte Suspensionen der Kaolin K 01 zeigen im Vergleich zu ungeflockten Suspensionen einen deutlich

verringerten spezifischen Kuchenwiderstand. Durch die Flockung konnte die lange Versuchsdauer aufgrund der großen Widerstandspotential der Kaolin Partikeln reduziert werden (Tabelle 2).

Es wurde gezeigt, dass, bei der Dosierung des Flockungsmittels vor der Versuchsdurchführung, nach kurzer Zeit eine bemerkbare Sedimentation der entstandenen Makroflocken eintritt. Es bildet sich ein Bodensatz aus geflockter Substanz mit hoher Porosität und kleinerem Kuchenwiderstand, so dass das Ausgangsvolumen des Filtratanfalls steigt.

Tabelle 2.

Ergebnisse der Filtrationsversuche

Art der Kaolinsuspension	Kaolinkonzentration (Masse %)	Filtrationszeit bei einem Filtratanfall von 400 ml (Minute)
ungeflockte	1	26,00
geflockte ($C_{FM} = 1500\text{ppm}$)	1	3,43
ungeflockte	3	38,00
geflockte ($C_{FM} = 1500\text{ppm}$)	3	1,56

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Das Flockungsmittel dient in einer Suspension zur Agglomeration der Partikeln. Die geflockten Partikeln zeigen eine deutlich höhere Sedimentationsgeschwindigkeit bis zu einer Flockungsmittelkonzentration bei welcher eine Flockenzerstörung auftritt.

Die resultierenden Flockengrößen müssen so groß sein, dass die Größe diejenige der größten Teilchen deutlich übersteigt. Anderenfalls liegen die groben Teilchen nicht im Flockenverband vor, oder große Teilchen klassieren mit wenigen fest angebundenen kleineren Teilchen.

Durch die Flockung konnte die lange Versuchszeit der Pressfiltration aufgrund der hohen Porosität des Haufwerks reduziert werden.

LITERATURVERZEICHNIS

1. J.E. Roth, *Grenzflächeneffekte bei der Fest-Flüssig-Trennung*, Chem.Ind.Tech., 1991, 63(2), 104
2. J. Reuter, *Vortragunterlagen zum Kurs „Fest-Flüssig-Trennung“*, an der Universität Karlsruhe (TH), 1999, Deutschland
3. A. Ghirişan, V. Miclăuş, Al. Pop, *Sedimentation. Koagulation. Flocculation. I. Sedimentationsanalyse einer geflockten Kaolin-suspension*, STUDIA Univ. „Babeş-Bolyai“ Chemia, 2003, XLVI(1), 183-190
4. J.M. Reuter, *Aufbau und Reaktionsmechanismen von Polyelektrolyten und ihre Anwendung in Fest-Flüssig-Prozessen*, Aufbereitungstechnik, 1986, **27**, 598
5. V.K. La Mer, *The rate of filtration in investigating the flocculation and redispersion of colloidal dispersions*, J. Phys. Chem., 1962, **66**, 1833
6. Katalog der Chemischen Fabrik Stockhausen GmbH, 1995