

Auswahl und Einsatz von organischen Flockungshilfsmitteln — Polyelektrolyten — bei der Klärschlamm-entwässerung*)

Arbeitsbericht des ATV/BDE/VKS-Fachausschusses 3.2 „Stabilisation, Entseuchung, Eindickung, Entwässerung und Konditionierung von Schlämmen, einschließlich der Kompostierung von Schlämmen und festen Abfällen“

Der ATV/BDE/VKS-Fachauschuß 3.2 mit seinen Mitgliedern

- Dr.-Ing. U. Loll, Darmstadt Wiesbaden (Obmann)
- Dipl.-Ing. Melsa, Essen (stellv. Obmann)
- Dipl.-Ing. Birkholz, Wuppertal
- Dr.-Ing. Bischof, Essen
- Dipl.-Ing. Blei, Ludwigshafen
- Dr.-Ing. Busse, Aarbergen
- Dipl.-Ing. Kassner, Stuttgart
- Prof. Dr.-Ing. Möller, Essen
- Dipl.-Chem. Sarfert, Berlin
- Dipl.-Ing. Wolf, Fürstenfeldbruck
- Dr.-Ing. Zingler, Viersen

hat unter Einbeziehung und dankenswerter Mithilfe der nachfolgend genannten Gäste

- Biege, Fa. ACM
- Dr. Gebhardt, Fa. BASF
- Geradts, Fa. ACM
- Häusler, Fa. Stockhausen
- Dr. Klesse, Fa. Röhm
- Lehmkuhl, Fa. Nalco
- Nikesch, Fa. Nalco
- Dr. Reuter, Fa. Stockhausen
- Schneider, Fa. Tensid-Chemie und
- Scordialo, Fa. HWT

den nachstehenden Arbeitsbericht erarbeitet.

Es erscheint besonders hervorhebenswert, daß die einvernehmliche Bearbeitung unter Einbeziehung von Experten aller am deutschen Markt beteiligten Herstellerfirmen für Polyelektrolyte gelang, obwohl die Thematik in starkem Maße die konkurrierenden Marktinteressen dieser Firmen berührt.

Der Bericht soll dem praktischen Anwender Hilfestellung beim eigenen Entscheidungsprozeß zur Auswahl und zum sachgerechten Einsatz von Polyelektrolyten bei der Klärschlammkonditionierung leisten. Es soll außerdem dazu beitragen, daß durch die Beschreibung von Definitionen und kennzeichnenden Begriffen eine Verständnishilfe für die Beurteilung verfügbaren Prospektmaterials bzw. entsprechender Fachliteratur entsteht, nachdem dort vielfach mit relativ diffusen Begriffsbestimmungen Produkte und Wirkungsmechanismen beschrieben werden.

1. Einführung

Organische Flockungshilfsmittel (Polyelektrolyte — PE) haben bei der Klärschlamm-entwässerung seit Ende der 60er Jahre als Konditionierungsmittel einen hohen Marktanteil erreicht. Nicht nur bei der Entwässerung mit Zentrifugen und Bandfilterpressen, bei denen die Entwässerung die Zugabe organischer Flockungshilfsmittel — FHM — erfordert, sondern auch in zunehmendem Maße bei Kammerfilterpressen werden PE eingesetzt.

Die in Europa von 7 Herstellern (4 Hersteller in der BRD) gefertigten Produkte werden auch von zahlreichen nicht mit der Herstellung befaßten Firmen verkauft. 1990 wurden in Europa rd. 30 000 Tonnen PE überwiegend in der Klärtechnik eingesetzt, wobei kationische Produkte (im wesentlichen bei der Entwässerung kommunaler Klärschlämme notwendig) davon einen Anteil in Höhe von rd. 90 % hatten.

*) Anregungen zum nachfolgenden Arbeitsbericht sind erwünscht. Richten Sie diese bitte an die ATV-Hauptgeschäftsstelle, Markt 71, Postfach 11 60, W-5205 St. Augustin 1.

Dem Anwender/Klärwerksbetreiber soll mit diesem Arbeitsbericht eine Hilfe bei der Auswahl und beim Einsatz der organischen FHM/PE für die einstufige Entwässerung gegeben werden. — Beim Einsatz von organischen FHM/PE in hintereinander geschalteten Verfahrensstufen zur Schlammwasserabtrennung (Eindickung und Entwässerung) können verfahrenstechnische Unverträglichkeiten auftreten, die in diesem Arbeitsbericht nicht betrachtet werden.

2. Was sind Polyelektrolyte?

Die in der Wasser- und Abwassertechnologie als wasserlösliche synthetische, organische hochmolekulare FHM eingesetzten PE sind zum größten Teil Polymere oder Copolymere auf der Basis von Acrylamid. Je nach Ladungscharakter der Makromoleküle unterscheidet man zwischen

- nichtionogenen,
- anionischen und
- kationischen

Polymeren.

Hochmolekulare PE können aus über 100 000 Monomermolekülen aufgebaut sein. Bei der Herstellung von Polymeren ist es wichtig, daß sich die vielen einzelnen Monomere vollständig miteinander verbinden/verketten.

Das industrielle Herstellen von PE ist wie jede Polymerisation ein komplizierter Prozeß. Um qualitativ hochwertige Produkte zu erhalten, ist die Reinheit der Rohstoffe, die Art des Polymerisationsprozesses und die Steuerung der Reaktion (Druck, Temperatur, Zeit, Katalysatoren) von entscheidender Bedeutung.

Es ist wichtig zu wissen, daß PE z. Z. noch überwiegend im Chargenbetrieb/Batchbetrieb (je nach Produkt 1 bis 10 Std.) hergestellt werden und somit jede Charge in ihrem Ergebnis Toleranzen unterliegt.

Viele der eingesetzten Rohstoffe sind aufgrund ihrer Reaktivität Gefahrstoffe — einige sind sogar karzinogen. Zu letzteren gehören Acrylnitril, Acrylamid, Dimethylsulfat, Äthylenimin oder Epichlorhydrin. Gleichzeitig sind sie jedoch Ausgangsstoffe für die Herstellung unterschiedlicher Polymere, wobei durch vollständige Polymerisation ungiftige und nicht gesundheitsgefährdende Produkte wie z. B. Kunststoffe, Kunstfasern oder PE entstehen.

Man unterscheidet PE neben ihrer Ionogenität auch nach Molekulargewicht bzw. Polymerisationsgrad, Ladung sowie nach ihrer Handelsform.

Die Handelsform ergibt sich durch das Herstellverfahren. Es gilt die Zuordnung:

Art der Polymerisation	Endprodukt
Fällungspolymerisation	Pulver/Granulat
Suspensionspolymerisation	Perlen
Emulsionspolymerisation	Emulsion/Dispersion
Lösungspolymerisation	Polymerlösung/ Pulver/Granulat

Tab. 1: Protokoll zum Betriebsversuch Schlamm-entwässerung auf Bandfilterpressen (Beispiel)

Aufgrund der Herstellung liegt in den Produkten ein unterschiedlicher Polymergehalt mit unterschiedlichen Bestandteilen vor. Dies sind im wesentlichen:

Pulver/Granulat/Perlen — Polymergehalt 90—95 %, Rest Wasser.

Emulsion Polymergehalt 25—50 %, paraffinische Öle¹⁾ 25—50 % zuzügl. Emulgatoren 1—10 %, Wasser 2—30 %.

Polymerlösung — Polymergehalt 3—50 %, Rest Wasser.

In den Handelsprodukten können auch andere Begleitstoffe enthalten sein, z. B.:

- Fließmittel/Antibackmittel
- Stabilisatoren zur Verbesserung der Lagerungsfähigkeit von Stamm- und Gebrauchslösung
- Viskositätsregler.

Die hier eingesetzten Begleitstoffe/Additive sind nach Angabe der Hersteller alle nicht kennzeichnungspflichtig. Ihr Anteil am Handelsprodukt liegt in der Regel bei wenigen Gew.-%-Punkten und ist für den Einzelfall vom Hersteller zu erfragen.

2.1 Wirkungsweise der PE

Die Wirkungsmechanismen von PE als FHM sind sehr komplex. Sie lassen sich unterteilen in Koagulation und Flockulation.

Fein suspendierte Teilchen oder Kolloide sind in einem wäßrigen Medium meist negativ geladen und stoßen sich auf Grund der gleichen elektrostatischen Ladung gegenseitig ab. Deshalb wird die Sedimentation der Teilchen erschwert. Mit der Zufuhr einer entsprechenden Menge positiver Ionen (z. B. kationischer PE) erfolgt eine Entladung an den Oberflächen. Das ermöglicht dann das weitere Zusammenlagern der Teilchen zu Mikrofloccen (Koagulation).

Die Makromolekülstruktur von PE führt über eine Wechselwirkung zwischen Feststoffoberflächen und polaren Polymergruppen und/oder mit einer indirekten Brückenbildung über Wasserstoffionen oder andere Kationen zum Vernetzen von Feststoffteilchen. Daraus bilden sich größere Agglomerate (Flockulation). Dabei spielen die Art der Feststoffteilchen, die Temperatur, der pH-Wert und der Salzgehalt des Wassers eine bedeutende Rolle. Die gebildeten Makrofloccen können schneller sedimentieren und sind besser filtrierbar.

In der Praxis überlagern sich verschiedene Mechanismen. Entstabilisierung, Mikro- und Makrofloccenbildung sowie chemische Fällung und Adsorption können gleichzeitig ablaufen.

2.2 Definitionen und kennzeichnende Begriffe

Im Anhang 1 werden Begriffe erläutert, die bei der Arbeit mit FHM/PE bekannt sein sollten.

2.3 Qualitätsmerkmale; Qualitätssicherung beim Hersteller

Durch die Art der Herstellung bedingt, können auch PE mit identischer Produktbezeichnung nie vollständig gleichartig sein. Die zwangsweise so vorgegebenen Unterschiede sollten für den Anwender von untergeordneter Bedeutung bleiben. Zur Beurteilung des gelieferten Produktes bieten sich folgende Kenngrößen bzw. Spezifizierung an:

- Aussehen
- Farbe
- Körnung/Siebung
- Schüttgewicht/Schüttdichte
- Wassergehalt
- chemische Zusammensetzung
- Ladungscharakter
- Ladungsdichte

¹⁾ Sollten den Reinheitsanforderungen nach DAB 9 (Deutsches Arzneibuch) und dem Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz vom 15. 8. 1974 §§ 30 und 31 oder gleichwertigen Anforderungen entsprechen.

- polymere Wirksubstanz
- pH-Wert der Lieferform (bei Polymerlösungen)
- pH-Wert der Stamm- u. Gebrauchslösung
- Viskosität der Lieferform (bei Polymerlösungen)
- Viskosität der Stammlösung
- Viskosität der Gebrauchslösung
- Flockungswerte an Modelltrüben
- Schlammentwässerungswerte an Modellschlämmen
- Restmonomeregehalt

Zur Bestimmung dieser Parameter werden Untersuchungen nach DIN bzw. firmenspezifische Prüfverfahren angewandt. Die für die einzelnen Parameter geltenden Grenzwerte sind vom Hersteller für jedes Einzelprodukt einforderbar.

Im Hinblick auf eine einheitliche Regelung wird nachfolgend eine Übersicht von z. Z. angewandten Zertifikaten vorgestellt:

Dokument	DIN	Inhalt	Bezug	Kosten
Kundeninformation		allgemein	Charge	
Werksprüfzeugnis 2.1	50049-2.1	Bestätigung der Vereinbarung keine Einzelheiten	Charge	rd. 100 DM
Werksprüfzeugnis 2.3	50049-2.3	genormte Bescheinigung Ergebnisse spezifischer Prüfung	Charge	rd. 250 DM
Analysenbefund	—	nicht genormt Ergebnisse allgemeiner Prüfung	Charge	rd. 350 DM
Analysenzertifikat	50049-3.18	entspricht Abnahmeprüfzeugnis	Charge	rd. 500 DM
externes Zertifikat	EN 10204-3.1A	Sonderfall, meist Export	Charge	rd. 5000 DM

Tab. 2: Protokoll zum Betriebsversuch Schlammentwässerung in Zentrifugen (Beispiel)

Der Begriff Zertifikat umfaßt als Oberbegriff schriftliche Mitteilungen an Kunden, die im Sinne eines Qualitätsnachweises für das gelieferte Produkt verwendet werden. Sie beinhalten nicht die Warenbegleitpapiere sowie die Sicherheitsdatenblätter.

Grundsätzlich ist eine Unterscheidung zwischen produktbezogenen Dokumenten (Sicherheitsdatenblatt, Kundeninformation mit Angabe von physikalisch/chemischen Produktparametern) und chargenbezogenen Dokumenten (eine oder mehrere Einzelprüfungen an der Charge) notwendig. Allen Zertifikaten ist gemeinsam, daß die in ihnen gemachten Angaben — soweit sie keine zugesicherten Eigenschaften sind — im Regelfall keine besondere Haftung auslösen. Der Käufer kann allerdings seinen schriftlichen Auftrag so formulieren, daß eindeutig erkennbar ist, welche ihm vorliegenden Daten/Angaben (genaue Beschreibung) als zugesicherte Eigenschaften Bestandteil des Auftrags sind. In diesem Fall löst das Fehlen zugesicherter Eigenschaften nicht nur normale Gewährleistungsfolgen, sondern auch besondere Ansprüche aus.

Merkmal der Kundeninformation ist, daß sie vollständige Informationen zur Anwendung der PE gibt.

Die Produktprüfung über ein akkreditiertes, externes Prüflabor ist nur im Einzelfall anzustreben, da neben den verursachten Kosten der Zeitaufwand zu berücksichtigen ist.

2.4 Transportrisiko

FHM sind (siehe auch Kap. 2.5) wassergefährdende Stoffe. Hierdurch bedingt, kann ein besonderes Transportrisiko entste-

hen. Gleichzeitig können durch verschiedene Ereignisse beim Verladen und beim Transport die bestellten Produkte (z. B. in ihrer Wirkung) beeinträchtigt werden.

Meist geht der Besteller bei der üblichen frachtfreien Lieferung davon aus, daß sein Lieferant, der den Transport veranlaßt und bezahlt, auch das hier vorhandene Transportrisiko trägt.

Dies ist nicht der Fall! Bei frachtfreier Lieferung zu einem benannten Bestimmungsort trägt der Verkäufer die Frachtkosten für die Beförderung der Ware bis zum Bestimmungsort. Die Gefahr des Verlustes oder der Beschädigung sowie eventuelle zusätzliche Kosten, die auf Ereignisse nach Lieferung an den Frachtführer/Transporteur zurückzuführen sind, sind auf den Käufer übergegangen!

Das volle Transportrisiko liegt z. B. dann beim Verkäufer, wenn im Vertrag der Erfüllungsort dem Lieferort (z. B. Kläranlage) entspricht oder die Versandungsgefahr ausdrücklich dem Lieferanten übertragen wurde.

2.5 Umweltverträglichkeit

Im Rahmen der Umweltverträglichkeit soll eingangs die direkte Wassergefährdung angesprochen werden. Hier ist zunächst auf die Einstufung in Wassergefährdungsklassen (WGK) hinzuweisen, die nach § 19 Wasserhaushaltsgesetz — WHG — ermittelt/festgesetzt wird.

Dazu hat der Bundesinnenminister Anfang der achtziger Jahre eine „Kommission Bewertung wassergefährdender Stoffe“ — KBwS eingesetzt. Diese stuft vorwiegend auf der Grundlage von Prüfdaten über

- akute orale Säugetiertoxizität
- akute Bakterientoxizität
- akute Fischtoxizität
- biologisches Abbauverhalten

Stoffe in die 4 Wassergefährdungsklassen (WGK) ein:

- WGK 3: stark wassergefährdende Stoffe
- WGK 2: wassergefährdende Stoffe
- WGK 1: schwach wassergefährdende Stoffe
- WGK 0: im allgemeinen nicht wassergefährdende Stoffe

Bisher hat die KBwS mehrere hundert Stoffe, jedoch keine Zubereitungen in WGK eingestuft. Darauf hat der Verband der Chemischen Industrie — VCI in Abstimmung mit der KBwS ein „Konzept zur Selbsteinstufung von Stoffen und Zubereitungen in Wassergefährdungsklassen“ erarbeitet.

Eine erste unverbindliche Einstufung kann der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

kationische Granulate:	WGK: 2
kationische, wäßrige Lösungen:	WGK: 2
kationische Emulsionen:	WGK: 2
anionische Granulate:	WGK: 1
anionische E-Polymerisate:	WGK: 1
nichtionogene Produkte:	WGK: 1

Für die einzelnen PE können vom Hersteller neutrale Gutachten zur Bestimmung der WGK angefordert werden. Es ist bei Auswertung dieser Gutachten darauf zu achten, daß sie jeweils für das angelieferte Produkt, die Stammlösung und die Gebrauchslösung Aussagen getrennt beinhalten müssen.

Die obige Einstufungsübersicht betrifft die jeweils versandte Produktform, für die die Selbsteinstufung dem Sicherheitsdatenblatt entnommen werden kann. Bei einer Verdünnung auf unter 3% vermindert sich die WGK-Zahl um eine Stufe nach dem VCI-Selbsteinstufungskonzept.

Für den Anwender ist bei Pulverprodukten zunächst davon auszugehen, daß eine Wassergefährdung dann nicht vorliegt,

wenn die Produkte so gelagert werden, daß die Behälter nicht beschädigt werden und kein Wasser hinzutreten kann. Bei flüssigen PE und Lösungen sind in Abhängigkeit von den gelagerten Mengen nach den Verordnungen über Anlagen zum Lagern, Abfüllen und Umschlagen wassergefährdender Stoffe — VAWS — die für die einzelnen Bundesländer ausgewiesenen Maßnahmen erforderlich. Dabei bleiben in weiten Bereichen Wahlmöglichkeiten zwischen überwachungsintensiven und -extensiven Ausbauarten.

Zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit — über die Wassergefährdung hinaus — liegen in der Literatur und bei den einzelnen Produktherstellern umfangreiche Einzelaussagen vor.

Für die landwirtschaftliche Verwertung von mit PE konditionierten Klärschlämmen wurden z. B. die Bodenmikroflora, das Pflanzenwachstum sowie die Pflanzenverträglichkeit (in Wasserkulturen und im Boden) verschiedentlich untersucht. Das Ergebnis läßt die Aussage zu, daß unter Versuchsbedingungen beim Einsatz der beschriebenen PE das Bodenleben gefördert wird, mikrobiologische Bodenaktivitäten nicht negativ beeinflusst werden und die Pflanzenverträglichkeit gewährleistet scheint.

Die Einleitung von Zentrat/Filtrat aus PE konditionierten Schlämmen in Gewässer hat nach vorliegenden Untersuchungen für Goldorfen und Daphnien ergeben, daß Fische bei Anwesenheit von bestimmten Restpolymermengen durch Kiemenverklebungen starben. Nach Optimierung des Systems — Minimierung eines Restpolymergehaltes im Zentrat/Filtrat — trat die Fischsterblichkeit nicht mehr auf. — Dennoch ist die Rückführung von Zentrat/Filtrat in die biologische Behandlungsstufe einer Kläranlage zur Adsorption des potentiellen Restpolymergehalts am Schlammfeststoff grundsätzlich vorzunehmen.

Eluatuntersuchungen von mit PE entwässerten Schlämmen zeigen keine wesentlichen Unterschiede im Vergleich zu nicht mit PE entwässerten Schlämmen. Lediglich Gesamtphenol und Kohlenwasserstoffe wurden im Eluat von PE-konditioniertem Schlamm vermindert festgestellt.

Ebenfalls keine besonderen/negativen Feststellungen wurden bei der Fütterung von Ratten mit zwei kationischen PE über vier Wochen gemacht. Dabei wurden bis zu 3 000 mg PE Originalprodukt/kg/Tag dosiert.

Nach heutigem Kenntnisstand kann somit davon ausgegangen werden, daß der Einsatz von PE weder im Kläranlagenbetrieb — einschließlich biologischer Schlammstabilisierung — noch bei der Nutzung der entwässerten Schlämme in der Landwirtschaft zu negativen Auswirkungen führt.

3. Vorarbeiten beim Einsatz zur Klärschlammmentwässerung

Dem Einsatz von PE auf den Entwässerungsmaschinen gehen sinnvollerweise Laborversuche voraus, um aus der Fülle der verfügbaren PE die Mittel abzustecken, die im Hinblick auf ihre Eignung dem vorliegenden Schlamm und den gegebenen Entwässerungsverfahren weitmöglichst entsprechen. Diese Untersuchungen können nur im Vorfeld der eigentlichen technischen Versuche auf den Entwässerungsmaschinen selbst Hinweise/Aussagen ermöglichen. So dienen sie im wesentlichen der Auswahl geeigneter PE.

3.1 Versuche im Labor

Durchgeführt werden die Laborversuche in der Regel von Hand, wobei die einzelnen PE-Hersteller für den Einsatz zur Zentrifugen-, Bandfilter- und Kammerfilterpressenentwässerung unterschiedliche Laboruntersuchungen bevorzugen. So kann für den Einsatz auf Zentrifugen die Scherbeanspruchung der Flocken mit einem Vierfingerührer geprüft werden.

Beim Einsatz auf Bandfilterpressen dient als Ergänzung zu Absetzversuchen/Eindickversuchen ein Filtrierversuch. Den höheren Drücken auf Kammerfilterpressen kann man dadurch in Teilen entsprechen, daß der Filtrationsversuch durch eine Absaugung unterstützt wird. Zweckmäßigerweise können hier auch Laborkammerfilterpressen eingesetzt werden.

Die Konzentration der Gebrauchslösung kann in allen Versuchsreihen 0,1 Gew. % (bezogen auf die polymere Wirksubstanz) oder einen anderen konstanten Wert aufweisen. Eine Anpassung an die Schlammqualität und -konsistenz in Bezug auf die Gebrauchslösungskonzentration ist vernachlässigbar, da auf der Entwässerungsmaschine ohnehin andere Verbrauchswerte ermittelt werden. Dies liegt an den im Labor nicht nachvollziehbaren Verhältnissen der technischen Entwässerung. Insoweit ist die Reproduzierbarkeit der Laborversuche im technischen Maßstab nur bedingt gegeben. Dies gilt auch, wenn gleichartige Klärschlämme nach Bestimmung des Trockenrückstands und Glühverlusts eingesetzt werden.

Grundsätzlich sollte der PE-Hersteller die Laborversuche mit von ihm gewählten Produkten durchführen und anschließend das oder die Produkte vorschlagen, die im technischen Maßstab in der vorgesehenen Versuchsdauer geprüft werden sollen.

3.2 Versuche im technischen Maßstab

Die nach den Laborversuchen ausgewählten Produkte sind nachfolgend auf den Maschinen unter Praxisbedingungen zu prüfen.

Vor Durchführung der Entwässerungsversuche hat der Betreiber eindeutig festzulegen, welche Wertigkeit er welchen Versuchsparametern zuschreibt (siehe auch Kapitel 3.3).

Wesentlichste Voraussetzung ist für die Versuchsphase, daß der anstehende Schlamm homogen zur Verfügung steht.

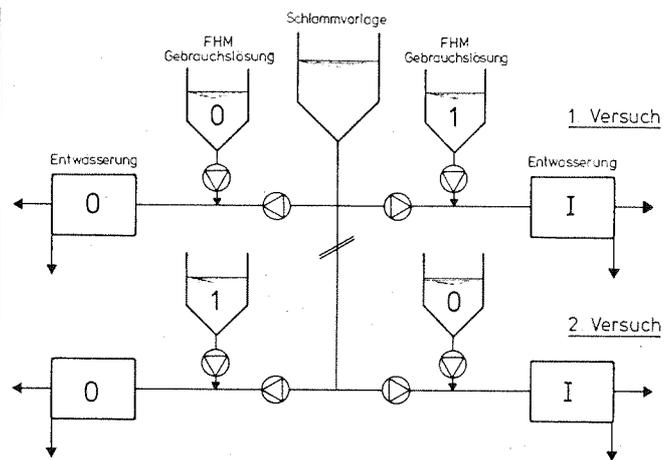
Dies gilt nicht nur für die Versuchsreihe mit einem Produkt, sondern auch für die Versuchsreihen mit verschiedenen Produkten, um eine Auswertung der Wirksamkeit und der ansonsten zu berücksichtigenden Parameter zu ermöglichen. Die Laufzeit eines repräsentativen Entwässerungsversuches sollte etwa fünf Arbeitstage nicht unterschreiten, um den Schlammschwankungen innerhalb der Wochentage entsprechen zu können. Dieser Hinweis ist bei der Entwässerung von Faulschlamm, der einem gut durchmischten, homogenen Faulbehälterinhalt entnommen wird, zu relativieren.

Wo die technischen Einrichtungen dies ermöglichen, soll auf zwei parallel laufenden Entwässerungsmaschinen aus derselben Schlammvorlage entnommen werden, wobei die eine Entwässerungsstraße als Vergleichsversuch (Null-Versuch) dient. Auch bei baugleichen Entwässerungsstraßen ist zur Absicherung gleicher Ergebnisse ein Kreuzversuch notwendig. Erst dann sollen im Vergleich zu dem Null-Versuch die verschiedenen PE parallel zum ursprünglich eingesetzten PE gefahren werden (Bild 1).

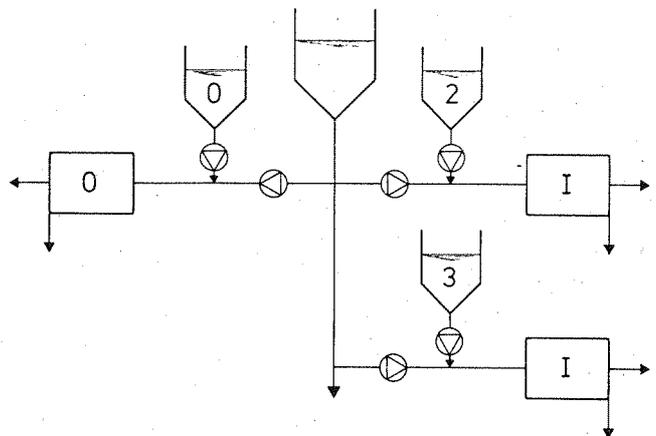
Die Bestimmung der eingesetzten FHM-Produktmenge sollte nicht nur über die mittelbare Messung der Gebrauchslösungsmenge mit Dosierpumpen/Durchflußmessern sowie der theoretischen Konzentration der Lösung vorgenommen werden. Die Gebinde sind nicht nur zu zählen, sondern auch zu wiegen! Nur die so festgestellten Verbrauchsmengen sind maßgebend.

Der Anwender hat sicherzustellen, daß die eingesetzten Produkte in ihren Kennwerten bekannt sind.

Ein Vergleich zu späteren Lieferungen muß über Rückstellproben — nicht unter 1 kg/Produkt — machbar bleiben. Pulver-PE lassen sich etwa zwei Jahre aufbewahren, wenn dies luftdicht und lichtgeschützt geschieht. Flüssige PE lassen sich lichtgeschützt für 1/2 Jahr aufbewahren, wenn sie gleichzeitig durch Umpumpen oder gelegentliches Umrühren homogenisiert werden.



KREUZVERSUCH ZUR EICHUNG



VERSUCHSREIHEN MIT WEITEREN FHM

Abb. 1: Versuchsanordnung und -ablauf zur Entwässerung mit verschiedenen Flockungshilfsmitteln

3.3 Bewertung der Versuchsergebnisse

Wie bereits ausgeführt, hat der Betreiber vor Durchführung der Entwässerungsversuche zunächst festzulegen, welche Wertigkeit er welchen Parametern zuschreibt.

Die zu berücksichtigenden Parameter können sein:

- Kosten PE pro to TR
- Abscheidegrad²⁾
- Trockenrückstand im Austrag
- organische Belastung im Zentrat/Filtrat (z. B. CSB)
- Schlammdurchsatz in m³/Std. bzw. to TR/Std.

In den Tabellen 1 bis 3 werden mögliche Formblätter vorgestellt, mit denen die Versuche mit ihren Ergebnissen auswertbar aufgelistet werden.

3.4 Optimierungsmöglichkeiten

Vor den und während der Versuche, aber insbesondere beim späteren Betrieb hat der Anwender die Aufgabe, den Einsatz der PE und damit das erwünschte Ergebnis zu optimieren.

²⁾ Abscheidegrad

$$\text{in \%} = \frac{TR_{\text{Austrag}} (TR_{\text{Zentrat}} - TR_{\text{FiltratZentrat}}) \cdot 100}{TR_{\text{Zentrat}} (TR_{\text{Austrag}} - TR_{\text{FiltratZentrat}})}$$

Für Überschussschlamm und Zentrat/Filtrat wird der Feststoff aus der filtrierten Probe bestimmt.

zen gibt, werden von den einzelnen Herstellern unterschiedliche Bestimmungsmethoden verwandt. Diese ist jeweils vor dem Vergleich bzw. zur Bestimmung der Schüttdichte der verschiedenen Produkte zu erfragen.

- b) pH-Wert der Lösung
Der pH-Wert wird in einer mit destilliertem Wasser hergestellten Lösung bestimmt.
- c) Flockungsversuch an einer Modelltrübe
Der Test kann entweder als Kaolintest (Anhang 2) oder mit einer künstlich hergestellten Trübe aus Kreide oder Aktivkohle durchgeführt werden.
- d) Bestimmung des Entwässerungsverhaltens
— Filtrationsversuch —
Versuchsdurchführung siehe Anhang 3.
- e) Bestimmung der Schlammflockung — Schnelltest
Versuchsdurchführung siehe Anhang 4
- f) Bestimmung der Flockenstabilität — Labortest
Versuchsdurchführung siehe Anhang 5
- g) Bestimmung der Feuchte bei Festprodukten
Versuchsdurchführung als Trocknungsversuch bei 110 °C über drei Stunden. Das Ergebnis ergibt einen Vergleich zwischen Festprodukten, da die Feuchte bei gleichen Produkten eine bestimmte Bandbreite nicht überschreitet.
- h) Bestimmung der Korngrößenverteilung bei Pulverprodukten
Versuchsdurchführung siehe Anhang 6.

4.1.2 Untersuchungen in besonderen Laboratorien

Die nachfolgenden Prüfungen/Untersuchungen beinhalten einen höheren Aufwand, so daß ein Kläranlagenlabor meist überfordert ist.

- a) Bestimmung der Ladungsdichte (Polyelektrolyttitration)
Versuchsdurchführung nach Anhang 7.
- b) Bestimmung der Viskosität (Brookfield-Viskosimeter) in einer Gebrauchslösung
Versuchsanordnung nach Anhang 8.
- c) Bestimmung des Polymergehaltes in FHM-Emulsionen
Versuchsdurchführung gemäß Anhang 9.

Die einzelnen Versuche werden sinnvollerweise nur in wenigen Einzelfällen durchzuführen sein.

4.2 Lagerung

Flüssige PE sind in verschlossenen Gebinden ohne Zusatz von Wasser etwa sechs Monate haltbar. Je nach Produkt ist das Flüssigpolymer vor Anwendung zu homogenisieren, da sich während der Lagerzeit eine Schichtenbildung durch Sedimentation ergeben kann. Feste PE sind trocken und luftdicht abgeschlossen bei Raumtemperatur etwa zwei Jahre haltbar.

Beide Produktarten können zeitweise dem Frost ohne Nachteil ausgesetzt werden.

Weitere Hinweise können dem Kapitel 2.5 entnommen werden.

4.3 Aufbereitung

Zur Aufbereitung der Produkte zu Stamm- und Gebrauchslösungen werden von den Herstellern in den anwendungstechnischen Merkblättern Empfehlungen ausgesprochen. Löseanlagen sind mit eindeutigen meß- und regeltechnischen Einrichtungen zu versehen, die jederzeit eine Aussage über den Betriebszustand/die Konzentration ermöglichen.

Sinnvoll ist es, Löseanlagen einzusetzen, die je nach Bedarf Fest- oder Flüssigprodukte gleichermaßen verarbeiten können. Die Kapazität dieser Anlagen ist so zu bemessen, daß die empfohlene Reifedauer eingehalten wird. Nach Möglichkeit sind bereits bei mittleren Anlagegrößen mindestens zwei Löseanlagen vorzuhalten, um Versuche nach Kapitel 3.2 durchführen zu können.

Dem Anwender ist zu raten, die Aufbereitungsstationen unabhängig vom eingesetzten Produkt bzw. seinem Hersteller in sein Eigentum zu übernehmen. Er ist damit bei der Auswahl/Umstellung seiner Produkte freier.

Es ist z. Z. nicht erkennbar, daß durch die Technik der einzelnen Aufbereitungsstationen eine meßbare Steigerung der Effektivität der PE bei gleichzeitig geringerem Verbrauch erreicht werden kann. — Allerdings führen falsch oder zu sparsam ausgelegte Stationen meist zu einem erheblichen Mehraufwand an PE. Fehler können dabei u. a. verursacht sein durch

- keine oder zu geringe Reifedauer
- zu geringe Lösezeit
- zu hohen Durchsatz
- unzureichende Benetzung
- unzureichende Einmischung (z. B. durch fehlende oder zu kleine Rührer).

4.4 Mischbarkeit

Feste Produkte gleicher Ladungsart können unmittelbar miteinander gemischt werden.

Bei Emulsionspolymerisaten sind Hersteller- und Produktabhängigkeiten zu beachten, da es nach der Mischung zu einer Bildung von Gelkörpern (Klumpen) kommen kann. Vor der Einmischung eines neuen Produktes sollten deshalb Versuche im Labor vorgeschaltet sein. Im Zweifelsfall ist das gesamte Dosier- und Lagersystem mit paraffinischen Ölen oder entsprechend geeigneten Mitteln — siehe Kap. 2.0 — zu spülen (nicht mit Wasser!). Zweckmäßigerweise wird der neue Lieferant mit der Durchführung dieser Arbeiten beauftragt.

4.5 Variation der Dosierstellen

Eine generelle Empfehlung für eine ideale Dosierstelle — in Abhängigkeit vom Entwässerungsaggregat — kann nicht gegeben werden. Oft ist eine Dosierstelle vor einer Schlammpumpe günstig, weil die Pumpe gleichzeitig als Mischaggregat funktioniert. Ideal sind mehrere Dosierstellen, die einzeln oder in geeigneter Staffelung beschickt werden. Die Ermittlung der optimalen Dosierstelle sollte produktabhängig mit dem jeweiligen PE-Lieferanten erfolgen. Wesentlich ist die Kenntnis, daß für unterschiedliche PE auch unterschiedliche Dosierstellen in der gleichen Entwässerungsstation optimal sein können.

4.6 Einmischung in den Klärschlamm

Bei der notwendigen Einmischung der Gebrauchslösung in den Klärschlamm treten ebenso wie bei der nachfolgenden Entwässerung mechanische Kräfte auf, die die Schlammflocke zerkleinern oder sogar ganz zerstören können. Aus diesem Grund ist nicht nur an der richtigen Stelle zu dosieren, sondern auch die Mischenergie jeweils zu optimieren, da die erforderliche Einmischenergie des FHM in den Klärschlamm produkt- und schlammspezifisch ist.

Es gilt die Forderung zu erfüllen, die FHM-Gebrauchslösung optimal einzumischen, ohne die sich bildenden Flocken zu zerstören.

Zusätzlich ist die Gebrauchslösungskonzentration in Abhängigkeit vom Schlammfeststoffgehalt zu berücksichtigen. Entwässerungsstationen sollten deshalb so ausgeführt sein, daß der jeweilige FHM-Hersteller Dosierstelle und das Einmischen in den Klärschlamm für sein Produkt optimieren kann.

4.7 Wiederholungstests

Die nach den technischen Versuchen optimierte Entwässerungsstation ist turnusmäßig zu überprüfen. Unabhängig davon, daß sich einzelne Stellglieder verändert haben können, hat auch eine

veränderte Schlammqualität erheblichen Einfluß auf die erreichbaren Entwässerungsergebnisse.

Zwischenzeitlich mag auf dem Markt auch ein neues PE angeboten werden, das den Belangen des Anwenders besser entspricht als das bisher eingesetzte Produkt. Die Überprüfung der Entwässerung hat allerdings nicht nur das Produkt und den Schlamm zu berücksichtigen, sondern hat die gesamte Anwendungskette einzuschließen. Hier ist auch der Einsatz eines Anwendungstechnikers gefragt.

4.8 Betreuung durch Flockungshilfsmittelhersteller

Die Betreuung des Anwenders durch Techniker des FHM-Herstellers ist unabdingbar. Bei Großanlagen kann ein prüfender Besuch des Herstellers in Zeitabständen von jeweils vier Wochen sinnvoll sein.

Da diese Betreuung einen nicht unbeträchtlichen Aufwand verursacht, sollte sie bei der Ausschreibung der Konditionierungsmittel bereits berücksichtigt sein. Ebenso ist in diesem Vorfeld bereits die Art und der Umfang der Berichte festzulegen, die zweckmäßigerweise vom Anwendungstechniker des FHM-Lieferanten gefertigt werden.

Anhang 1

Definitionen und kennzeichnende Begriffe

- **Alterung** bewirkt den Verlust an Wirksamkeit der Produkte. Sie hängt ab von der Lagerungszeit sowie den örtlichen Randbedingungen.
- **Dispersion** nennt man die kolloiddisperse Verteilung einer festen Phase in einer flüssigen Phase, wobei beide Phasen nicht oder nur teilweise ineinander löslich sind. In der angelsächsischen Literatur auch als Emulsion bezeichnet.
- **Emulsion** nennt man die kolloiddisperse Verteilung einer flüssigen Phase in einer anderen flüssigen Phase, wobei beide Phasen nicht oder nur teilweise ineinander echt löslich sind.
- **Emulsionspolymerisation** Bei der Herstellung von Polyelektrolyten durch Emulsionspolymerisation wird ein hydrophiles, in Wasser gelöstes Monomer in einer hydrophoben Ölphase emulgiert und polymerisiert. Da die Monomere bzw. Polymere nicht in einer wäßrigen, sondern in einer organischen Phase verteilt vorliegen, spricht man meist von „inverser Emulsionspolymerisation“. Die entstehenden Dispersionen, die vor allem in der angelsächsischen Literatur häufig als Emulsionen bezeichnet werden, stellen eine flüssige, gut handhabbare Lieferform der Polyelektrolyte dar.
- **Fällungspolymerisation** Bei einer Fällungspolymerisation liegen die Ausgangssubstanzen in homogener Mischung vor, während das gebildete Polymerisat im Monomer oder im Lösungsmittel unlöslich ist und im Verlaufe der Reaktion ausfällt. Es kann separiert und zu einem Pulver getrocknet werden.
- **Flockungshilfsmittel** setzt man dem Abwasser/Klärschlamm zu, um die Fest-Flüssig-Trennung zu unterstützen (in der Regel PE).
- **Flockungsmittel** sind Substanzen, die unter Hydrolyse Flocken bilden (in der Regel Metallsalze).
- **Gebrauchslösung** ist die Lösung, mit der das Abwasser/der Klärschlamm zur Konditionierung versetzt wird. Sie liegt in der Regel um 0,1 Gew.-% der polymeren Wirksubstanz.
- **Ladungscharakter** kennzeichnet die elektrische Ladung des Polymers:
 - nktionogen (Polymer trägt keine Ladung, wirkt über Wasserstoffbrückenbildung (kaum Anwendung bei Kläranlagen)
 - anionisch — negativ geladen (Anwendung bei der Abwasserfällung)
 - kationisch — positiv geladen (Einsatz bei der Entwässerung kommunaler Schlämme).
- **Ladungsdichte**, wird bestimmt durch das Gewichtsverhältnis der ladungstragenden zu den nicht ladungstragenden Bestandteilen der Produkte.
- **Lösungspolymerisation** ist eine Polymerisation in homogener Phase, bei der sowohl das Ausgangsmonomer als auch das entstehende Polymer im Lösungsmittel — im Falle der Polyelektrolyte meist Wasser — löslich sind. Je nach Wasseranteil und Molmasse des Polyelektrolyten entstehen dabei handhabbare Lösungen oder aber mehr oder weniger zähe Gele oder Festprodukte, die getrocknet und zu Granulaten zerkleinert werden können.
- **Makroflocken** sind bereits mit dem Auge wahrnehmbare Flocken. Sie entstehen durch das Zusammenlagern von Mikrofloccen.
- **Mikrofloccen** entstehen durch das Entstabilisieren von kolloiddispersen Systemen.
- **Molmasse** ist das mittlere Molekulargewicht in Gramm (Polymerisationsgrad x Molekulargewicht der eingesetzten Monomere).
- **polymere Wirksubstanz** (Polymergehalt) gibt den polymeren Anteil des Produktes an. — Für sich allein genommen nicht zur Beurteilung der Wirksamkeit eines Produktes (siehe: Wirksamkeit) geeignet.
- **Polymerisationsgrad** ist die mittlere Anzahl der zu einem Polymer verbundenen Monomere.
- **Reifedauer** ist die erforderliche Zeit, um die Wirksamkeit der Produkte in der Stamm- bzw. Gebrauchslösung optimal entwickeln zu können.
- **Restmonomergehalt** ist der Gehalt an monomeren Acrylamid nach der Polymerisation. Handelt es sich bei diesen um krebserzeugende Stoffe, so liegt ab einem bestimmten Gehalt, der für die in Betracht kommenden Gefahrenstoffe 0,1 % beträgt, eine Kennzeichnungspflicht gemäß Gefahrstoffverordnung vor.
- **Stammlösung** ist die Lösung, die aus dem Produkt vor der Gebrauchslösung angesetzt wird, um die Lagerstabilität der Lösung, die Ansetzkapazität und die Reifedauer zu optimieren. — Sie liegt in der Regel bei 1 Gew.-% der polymeren Wirksubstanz.
- **Suspensionen** sind Systeme, bei denen Feststoffe in einer Flüssigkeit grobdispers verteilt sind.
- **Suspensionspolymerisation** Bei der Herstellung von Polyelektrolyten durch Suspensionspolymerisation werden wäßrige Monomerlösungen unter Verwendung von geeigneten Verteilern in einem organischen Medium emulgiert und polymerisiert. Da das Monomer bzw. Polymer nicht in einer wäßrigen, sondern einer organischen Phase verteilt vorliegt, spricht man auch von „Suspensionspolymerisation in umgekehrter Phase“. Die entstehenden Perlen werden separiert und zu einem Pulver getrocknet.
- **Viskosität**, beschreibt das Fließverhalten/die innere Zähigkeit. Im wesentlichen abhängig von:
 - Molekulargewicht und Art des Polymers,
 - Temperatur,
 - Zusammensetzung des Lösewassers.
 Jeweils getrennt zu ermitteln für die Handelsware, Stammlösung und Gebrauchslösung. Die Viskosität wird bestimmt mit dem Brookfield-Viskosimeter.
- **Wirksamkeit** der Produkte ist für den jeweiligen konkreten Anwendungsfall unter Berücksichtigung der erzielbaren/gewünschten Entwässerungsergebnisse zu ermitteln (Preis-/Leistungsvergleich).

- **Wirksubstanz**, irreführender Begriff, der zu vermeiden ist, da die Wirksamkeit des angelieferten Produktes insgesamt (nicht von Teilen des Produktes) zu bewerten ist.

Anhang 2

Laborprüfverfahren — Anwendungstechnik Flockungshilfsmittel

Flockungsversuch an einer Kaolin-Modelltrübe

Methode:

Die Flockungseigenschaften von 0,1 bzw. 0,05%igen Polymerlösungen werden an einer Kaolintrübe durch die Ermittlung der Sedimentationszeit in einem genormten Prüfgefäß bestimmt. Die Meßwerte dienen der Produktcharakterisierung bzw. der Qualitätskontrolle.

Die Flockungseigenschaften werden in 2 Meßwerten angegeben:

- KSD 1 — Flockung nur durch Polymerdosierung
- KSD 2 — Flockung mit dem Polymer nach kationischer Beladung des Kaolins mit Al^{3+} -Ionen.

Geräte:

- Vorratsgefäß für die Kaolinsuspension, 10 l mit Rührereinrichtung (Blattrührer)
- Prüfzylinder (s. Anlage)
- Fingerrührer mit Rührereinrichtung
- Stoppuhr
- Meßzylinder 250 ml
- Dosierspritzen 1 ml
- Mensur 2 l

Ansetzen der Kaolintrübe:

Pro Liter Wasser (ca. 20 °dH) werden 20 g Kaolin suspendiert und 1 h bei 80 Upm mit einem Blattrührer gerührt. Bis zur Messung wird mit der gleichen Drehzahl weitergerührt.

Kaolintyp:

(Typ G3G, Kaolinwerk Otto Schmitt, Oberneisen)

Messung:

250 ml Kaolinsuspension werden in das Prüfgefäß eingefüllt und unter Rühren mit einem Fingerrührer (Eintauchtiefe bis 1 cm über den Boden) bei 320 UpM konstant gehalten.

Zur Dosierung des Flockungshilfsmittels wird die Rührung kurz unterbrochen.

Dosierung:

Kationische und nichtionische Produkte: 1 ml 0,1%ige Lösung = 4 g/m³
anionische Produkte: 0,5 ml 0,05%ige Lösung = 1 g/m³

Anschließend wird die Rührung eingestellt und bei laufender Stoppuhr nach 15 sec wieder abgestellt.

Wenn der Sedimentationsspiegel die Markierung erreicht hat, wird die Zeit gemessen und notiert.

KSD 1 = Gemessene Zeit — 15 Sekunden Rührzeit

Die KSD 2-Bestimmung erfolgt nach gleicher Methode. Vor der Flockungshilfsmitteldosierung werden 200 g/m³ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ (= 0,5 ml 10 %-Lösung) in die Kaolinsuspension dosiert und ca. 30 sec gerührt.

Anmerkungen:

Um Alterungseffekte auszuschließen, sollen Kaolintrübe und Flockungshilfsmittel-Lösung nicht älter als 4 Stunden sein.

Es sollte mindestens eine Doppelbestimmung gemacht werden.

Meßfehler können entstehen, wenn die Flockungshilfsmittel-Dosierung zu hoch (KSD-Wert kleiner 5 Sekunden) oder die Konzentration (größer 0,1 % bei Kation/0,05 % bei Anion) zu hoch ist.

Als Vergleich sollte ein Standardprodukt mit bekannten Flockungseigenschaften mitgeprüft werden.

Anhang 3

Bestimmung des Entwässerungsverhaltens

Methode:

Die Methode bestimmt die Wirksamkeit von Flockungshilfsmitteln über die Filtrierbarkeit von geflockten Roh- und Faulschlämmen. Hierzu wird eine Schwerkraftfiltration durchgeführt und die Filtratmenge nach geeigneten Zeiten gemessen.

Geräte:

- Meßzylinder 1 l, 500 ml, 100 ml
- Gummistopfen
- Glasfilternutsche
- Haltering
- Pipetten oder Spritzen
- Filtertuch aus Polypropylen

Ausführung:

500 ml Schlamm werden in einen 1 l Meßzylinder gegeben. Die zu dosierende Menge einer 0,1%igen FHM-Lösung wird in dem 100 ml Meßzylinder vorgelegt, mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und durch kurzes Umschwenken vermischt. Diese verdünnte FHM-Lösung wird zu den 500 ml Schlamm hinzugegeben. Der Meßzylinder wird mit einem Gummistopfen verschlossen und — je nach Schlammkonzentration — 6- bis 10mal umgestürzt.

Unmittelbar nach dem Umstürzen wird der geflockte Schlamm auf der Glasfilternutsche über ein Filtertuch abfiltriert. Der Filter selbst muß dabei durch einen Haltering fixiert werden. Das Filtrat wird in dem 500 ml Meßzylinder aufgefangen. Nach geeigneten Zeitabschnitten wird jeweils die Filtratmenge volumetrisch bestimmt. Bei gutem Entwässerungsverhalten werden die Volumina z. B. nach 15, 30, 45 bis 120 sec abgelesen. Der Verlauf der Entwässerung kann anhand der Zeiten- und Volumenwerte graphisch dargestellt werden.

Die zu dosierende Menge der jeweiligen FHM-Lösung richtet sich nach der Wirksamkeit des Flockungshilfsmittels bei dem verwendeten Schlamm. Es empfiehlt sich, die optimale Flockungshilfsmittelmenge zunächst mit dem Schnelltest „Schlammflockung — Anhang 4“ zu ermitteln.

Anhang 4

Bestimmung der Schlammflockung — Schnelltest

Methode:

Bestimmung der Flockungswirkung durch visuelle Beurteilung der Flockengröße.

Geräte:

- Meßzylinder — 100 ml
- Bechergläser oder Kunststoffbecher — 200 ml
- Meßpipetten oder Spritzen — 10 ml
- Spatelmesser

Ausführung:

Zu 100 ml eines unbekanntes Schlammes einer Kläranlage werden im Becherglas 10 ml 0,1%ige Flockungshilfsmittel-Lösung (entspricht einer Dosis von 100 g Flockungshilfsmittel pro m³ Schlamm = 100 ppm) zugegeben. Nach zehnmaligem Umgießen

von Becherglas zu Becherglas wird die Flockung des Feststoffes beurteilt (zur Definition = s. u.). Ist die Flockungszahl kleiner 5, werden weitere Flockungsversuche mit Zugaben von 12,5 — 15 — 17,5 . . . ml (125, 150, 175 . . . ppm) durchgeführt. Die Dosierung wird soweit erhöht, bis die für dieses Flockungshilfsmittel optimale Flockungszahl erreicht ist. Totalflockung ist dann erreicht, wenn beim Umrühren mit dem Spatel die Flocken eine zusammenhängende Masse bilden. Zu beachten ist dabei, daß bei Flockungshilfsmittelüberdosierung gelegentlich wieder ein Rückgang der Flockengröße eintreten kann.

Nach weiterem Umgießen des geflockten Schlammes (15 bis 20mal) kann aus der verbliebenen Flockengröße ein Rückschluß auf die Flockenstabilität gezogen werden.

Definition der Flockenzahl:

- 1 = keine Veränderung der Oberflächenstruktur
- 2 = erkennbare Flockung (Teilchenvergrößerung)
- 3 = markante Flocken
- 4 = große Flocken
- 5 = Totalflockung (zusammenhängende Masse)

Anhang 5

Bestimmung der Flockenstabilität — Labortest

Methode:

Die Stabilität gebildeter Flocken gegenüber definierten Scherkräften wird getestet.

Geräte:

- Becherglas, 1 l Inhalt, hohe Form
- Meßpipette, 10 ml
- Blattrührer, 7 x 7 cm, 6 Aussparungen 1 x 1 cm
- Rührantrieb stufenlos verstellbar 0—600 min⁻¹
- Drahtsieb, DIN 4188, Maschenweite 1 mm
- Siebdurchmesser 100 mm
- Trichter
- Faltenfilter
- Analysenwaage
- Trockenschrank

Ausführung:

In sechs Parallelansätzen werden jeweils 500 ml Schlamm unter Rühren ($n = 5 \text{ min}^{-1}$) definierte Mengen einer 0,2%igen Flockungsmittellösung dosiert. Die Zugabemenge wird so bemessen, daß der Schlamm optimal ausflockt. Nach der Zugabe, die innerhalb von 10 Sekunden erfolgt, wird in den Parallelansätzen für 120 Sekunden die Drehzahl von 50 auf 100, 200, 300, 400, 500 und 600 Umdrehungen pro Minute erhöht. Der gerührte Schlamm wird anschließend über das Drahtsieb geschüttelt.

Der Feststoffdurchschlag wird über einen getrockneten und gewogenen Faltenfilter abfiltriert. Die Filter werden im Trockenschrank bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus der Rückstandsmenge der Proben kann auf die Flockenstabilität geschlossen werden.

Anhang 6

Bestimmung der Korngrößenverteilung bei Pulverprodukten

Methode:

Mit dieser Methode wird bei Festprodukten über eine Siebanalyse die Korngrößenverteilung bestimmt.

Geräte:

- Siebmaschine mit Zeitschaltung
- Siebsatz DIN 4188
- Maschenweite 1,0—0,71—0,50—0,25—0,125—0,063 mm
- Deckel und Bodenteller
- Waage, $\pm 0,1 \text{ g}$ Fehlergrenze

Ausführung:

100 g der Prüfsubstanz werden auf das oberste Sieb des Siebsatzes gegeben. Dieses Sieb wird dann mit dem Deckel dicht verschlossen und der Siebsatz auf die Siebmaschine aufgespannt. Der Siebsatz wird 5 Minuten geschüttelt. Anschließend werden die Siebe einzeln aus dem Verband gelöst und die auf den Sieben und dem Bodenteller verbleibenden Mengen quantitativ zurückgewogen.

Anhang 7

Bestimmung der Ladungsdichte (Polyelektrolyttitration)

Methode:

Die Methode mißt die Ladungsdichte (meq/g) von Polyelektrolyten.

Geräte und Reagentien

Reagentien:

- KPVS-Lösung mit Faktor (F), Best.-Nr. 167-07465, Fa. Wako
- Toluidinblaulösung (50 mg/l dest. Wasser)
- Pufferlösung pH 4,0 (1 l deionisiertes Wasser wird mit 2,5 ml einer Na-Acetatlösung (0,1 mol/l) abgepuffert und mit Essigsäure auf pH 4 eingestellt).

Geräte:

- Fototitratortyp 90, Fa. BASF
- Dosimat 665, Fa. Metrohm
- Schreiber, Fa. Kipp und Zonen
- 100 ml Küvetten,
- Magnetrührer
- Magnetrührstäbchen
- 250 ml Becherglas

Herstellen einer Polymerlösung ($w=0,1\%$):

In das 250 ml Becherglas werden 0,1 g Polymer (Trockengewicht berücksichtigt) in 100 ml Pufferlösung pH 4,0 unter Rühren mit dem Magnetrührer eingestreut und 1 Stunde gerührt (Produkt muß dann vollständig gelöst sein, andernfalls verwerfen und neu einwiegen).

Direkte Titration von kationischen Polymeren:

1,0 g der Polymerlösung ($w=0,1\%$) wird direkt in die 100 ml Küvette gewogen und mit 100 ml Pufferlösung pH 4,0 aufgefüllt. Danach gibt man 3 ml Toluidinblaulösung ($w=0,005\%$) zu. Anschließend wird mit KPVS bis zum Umschlag von blau nach violett titriert. Die Titrationskurve wird aufgezeichnet und der Umschlagspunkt automatisch angezeigt.

Berechnung der kationischen Ladungsdichte:

$$L_D = \frac{V_{KPVS} \cdot 2,5 \cdot F}{E}$$

L_D = Ladungsdichte in meq · g⁻¹

V_{KPVS} = Verbrauch an KPVS in ml

2,5 = N/400 (2,5 mmolar)

F = Faktor der KPVS-Lösung

E = Einwaage an 0,1%iger Polymerlösung in g

Indirekte Titration von anionischen Polymeren:

Zunächst wird von einem kationischen Polymer die Ladungsdichte bestimmt. Das kationische Polymer wird dann im Überschuß mit der zu bestimmenden anionischen Probe gemischt. Der Ladungsüberschuß wird titrimetrisch ermittelt.

Schritt 1:

Vom kationischen Polydiallyldimethylammoniumchlorid (P-DAD-MAC) wird eine Lösung mit $w=0,1\%$ angesetzt. 10,0 g dieser P-DADMAC-Lösung* werden auf 500 ml mit Pufferlösung pH 10,0 aufgefüllt. Hiervon werden genau 50 ml in eine Küvette pipettiert, 3 ml Toluidinblau zugesetzt und titriert. Danach wird die Ladungsdichte berechnet.

$$L_p = V_{KPVS} \cdot 2,5 \cdot F$$

Schritt 2:

Von der anionischen Probe wird eine Lösung mit $w=0,1\%$ angesetzt. Bei schwach- und mittelanionischen Produkten werden 10,0 g dieser Lösung auf 500 ml mit Pufferlösung pH 10,0 aufgefüllt. Bei hochanionischen Produkten werden nur 5,0 g der Lösung auf 500 ml mit Pufferlösung pH 10,0 aufgefüllt.

Schritt 3:

Je 50 ml der P-DADMAC-Lösung und der Probe-Lösung werden in eine Küvette pipettiert, 3 ml Toluidinblaulösung ($w=0,005\%$) zugegeben und der Überschuß an kationischem Polymer mit der KPS-Lösung zurücktitriert.

Berechnung der anionischen Ladungsdichte für schwach- und mittelanionische Produkte:

$$L_D = L_p - (V_K \cdot 2,5 \cdot F)$$

hochanionische Produkte:

$$L_D = [L_p - (V_K \cdot 2,5 \cdot F)] \cdot 2$$

L_p : Ladungsdichte für P-DADMAC in $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$ (Schritt 1)

L_D : Ladungsdichte in $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$ der anionischen Probe

V_K : Verbrauch an KPVS in ml (Schritt 3)

2,5 = N/400 (2,5 mmolar)

F = Faktor der KPVS-Lösung

* z. B. Sedipur CE 5417

Anhang 8

Bestimmung der Viskosität

Methode:

Die Methode mißt die Viskosität einer 0,1%igen Lösung von Flockungshilfsmitteln. Die Viskosität hängt im wesentlichen von dem Molekulargewicht und der Ladungsdichte ab.

Die sog. „Standardviskosität“ wird in einer 0,1%igen Lösung in Gegenwart von 1 mol/l NaCl gemessen. Die Standardviskosität hängt praktisch nur noch vom Molekulargewicht, nicht mehr von der Ladungsdichte ab.

1. Pulverprodukte:

Geräte:

Analysenwaage

800 ml Becherglas niedrige Form

50 mm Magnetstäbchen

Magnetrührer

Rostfreies Sieb (0,1 mm Maschenweite), Durchmesser 5 cm

Brookfield-Viskosimeter Typ LVTDV III oder LVDV III

Spindel LV1 oder LV2 (Viskosität) oder

UL-Adapter (Standardviskosität)

25 ml Meßpipette

Wasserbad mit 25 °C

Herstellung der Polymerlösung ($w=0,1\%$):

300 ml dest. Wasser in ein 800 ml Becherglas füllen. Magnetstäbchen zugeben und bei 600 Upm rühren.

0,3 g trockenes Produkt (Feststoffgehalt berücksichtigen) so in die Rührtrombe geben, daß sich keine Klumpen bilden. Lösung bei 600—700 Upm rühren. Zur Bestimmung der Standardviskosität werden nach 1 Stunde 17,5 g NaCl zugegeben. Anschließend langsam weiterrühren, bis das NaCl vollständig aufgelöst ist.

Die Lösung wird durch ein rostfreies Sieb (Maschenweite 0,1 mm; Durchmesser 5 cm) gegeben. Wenn Quellkörper vorhanden sind, muß eine separate Bestimmung durchgeführt werden.

Bestimmung:

Die Viskosität wird mit der Spindel LV1 oder LV2 gemessen. Zur Bestimmung der Standardviskosität werden 16 ml der fertigen Lösung in den UL-Adapter gegeben. Messung jeweils bei 60 Upm, 25 °C.

2. Emulsionsprodukte:

Geräte:

Waage mit einer Genauigkeit von 0,01 g

600 ml Becherglas, hohe Form

kleine Flügelrührer

Elektrischer Rührmotor (Heidolph-Rührer)

Meßzylinder

Pipetten, Kunststoffspritzen 2 ml, 5 ml

Kippen der Emulsion:

Herstellen einer 0,1%igen Polymerlösung:

200 ml dest. Wasser in einem 60 ml Becherglas vorlegen. Unter Rühren (500 Upm) die für 500 ml 0,1%ige Polymerlösung nötige Menge Emulsion zupipettieren (Wirksamsubstanz beachten). Nach 30 min auf 500 ml auffüllen und 5 min nachrühren.

Bestimmung:

Gegebenenfalls Zugabe von NaCl und anschließende Messung wie unter 1.

Anhang 9

Bestimmung des Polymergehalts in Flockungsmittel-Emulsionen

Methode:

Ausfällen der Polymeren aus der Emulsion.

Auswiegen des Feststoffgehalts

Geräte:

Bechergläser, 0,25 und 2 l Inhalt

Magnetrührer

Porzellannutsche Ø 11 cm

Schwarzbandfilter

Vakuumtrockenschrank

oberschalige Schnellwaage, 0,1 g Skala

Ausführung:

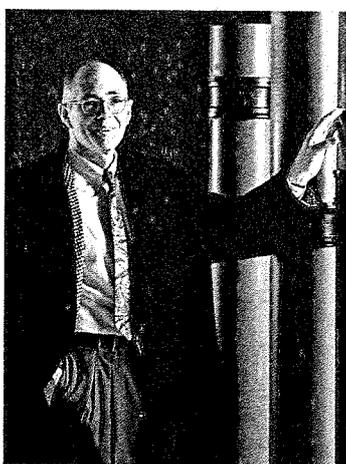
30 g Emulsion werden mit 70 g Shellsol K verdünnt. Diese Menge wird langsam unter Rühren zu 1 l Aceton zugegeben. Dabei fällt das Polymer pulverförmig aus. Es wird 5 Minuten nachgerührt. Das Aceton wird über eine tarierte Porzellannutsche mit Schwarzbandfilter abgesaugt. Es wird 2mal mit je 50 ml Aceton nachgewaschen und trockengesaugt. Die Nutsche wird samt Polymer im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C zwei Stunden getrocknet. Die Nutsche wird zurückgewogen und der Polymergehalt der Emulsion errechnet:

$$\text{Polymergehalt in \%} = \frac{\text{Gewicht des gefällten, getrockneten Polymeren}}{\text{Gewicht des Originals}} \times 3,17$$

Durch den Faktor 3,17 anstelle 3,33 berücksichtigt man, daß bei dieser Trocknungsprozedur 5 % Restfeuchte zurückbleiben.

Hinweis:

Aceton ist eine farblose, mit Wasser mischbare, leicht entzündliche Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 56 °C.



„Muffenlose
Steinzeug-Rohrsysteme –
die wirtschaftliche Lösung
für mein Bauvorhaben“

Keramik-Rohr GmbH
Graf-Adolf-Str. 43 · 4000 Düsseldorf 1
Tel. 02 11/37 09 32 · Fax 02 11/38 19 23