



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 292 219 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 02 F 11/14
C 02 F 1/56

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 02 F / 295 025 3 (22) 06.10.86 (44) 25.07.91

- (71) Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE
(72) Wandrey, Christine, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hahn, Mathias, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Jaeger, Werner, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Jobmann, Monika, Dipl.-Ing.; Gohlke, Ulrich, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Staack, Rainer, Dipl.-Ing.-Ök.; Saß, Dieter, Dipl.-Ing., DE
(73) Institut für Polymerenchemie „Erich Correns“ der Akademie der Wissenschaften, O - 1530 Teltow; Chemie AG Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE
(74) Akademie der Wissenschaften, Institut für Polymerenchemie „Erich Correns“, Kantstraße 55, O - 1530 Teltow-Seehof, DE

(54) Verfahren zur Entwässerung von Schlämmen mit hohem Feststoffgehalt

(55) Schlammmentwässerung; Abwasserbehandlung; hochmolekulares, hochverzweigtes Copolymer; Poly(dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid), vernetzendes Comonomer; Feststoffgehalt; Abtrennung; Verdichtung
(57) Verfahren zur Entwässerung von Schlämmen mit hohem Feststoffgehalt von 10 bis 150 g/l, das sich zur Abwasserbehandlung von kommunalen und industriellen Abwässern eignet, wobei sowohl biologische als auch sonstige anorganische oder organische Substanzen abgetrennt werden. Dazu wird ein Copolymer aus Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid mit einem Anteil an vernetzendem Comonomer von 0,1 bis 3 Mol-% in Mengen von 0,01 bis 0,5%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Schlammes, bei Temperaturen von 276 bis 310 K zugesetzt und nach Verdichtung des Schlammes das klare Wasser in bekannter Weise abgetrennt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entwässerung von Schlämmen mit hohen Feststoffgehalten von 10 bis 150 g/l, wobei die Schlämme sowohl biologische als auch sonstige anorganische oder organische Substanzen enthalten können, unter Verwendung von hochmolekularem Poly(dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid), **gekennzeichnet dadurch**, daß dem Schlamm ein wasserlösliches, hochmolekulares, hochverzweigtes Copolymer aus Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid und 0,1 bis 3,0 Mol-% eines vernetzenden Comonomeren in Mengen von 0,01 bis 0,5%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Schlammes zugesetzt und anschließend das geklärte Wasser in bekannter Weise abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als vernetzende Comonomere Ammoniumsalze mit mehr als zwei Allylgruppen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als vernetzende Comonomere Methyl-triallyl-ammoniumchlorid, Tetraallyl-ammoniumchlorid, Triallyl-aminhydrochlorid, N,N,N',N'-Tetraallyl-ethylendiaminhydrochlorid und/oder Methylenbisacrylamid eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Schlammentwässerung bei 276 bis 310 K durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Sedimentationsbeschleunigung und Verdichtung von Schlämmen nach bekannten Technologien. Sie kann vorzugsweise in kommunalen und industriellen Abwasserbehandlungsanlagen mit maschineller Schlammentwässerung genutzt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Moderne Abwasserbehandlungsanlagen sind technische Einrichtungen, in denen u. a. suspendierte Partikel entfernt werden müssen. Diese suspendierten Partikel werden entweder mit dem Abwasser eingetragen, oder sie werden durch Zusatz anorganischer Salze, wie z. B. Eisen- oder Aluminiumsalze, erzeugt. Durch die Abscheidung der suspendierten Partikel werden in allen Stufen der Abwasserbehandlung erhebliche Schlammengen erzeugt, die durchschnittlich 5% Trockenmasse enthalten. Diese Schlämme müssen entwässert werden, um sie dann der Landwirtschaft oder eine Deponie zuzuführen. Zur Beschleunigung des Entwässerungsvorganges und damit zur Verdichtung des Schlammes werden wasserlösliche Polymere als Flockungsmittel eingesetzt. Ihre Anwendung ist insbesondere notwendig, wenn die Schlammentwässerung maschinell in Dekantern, Zentrifugen, Filterpressen usw. erfolgt.

Als Flockungsmittel für die Schlammentwässerung werden vorwiegend kationaktive wasserlösliche Polymere herangezogen (E. Blitz, W. Cysz, Abwassertechnologie, Springer-Verlag, Berlin 1984, S. 899, 901), darunter Poly(dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid) (ebenda S. 574). Die Einsatzmengen betragen üblicherweise 0,2 bis 2%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Schlammes (Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Band 6, S. 442). Poly(dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid) (Abkürzung = Poly-DMDAAC) wird auch in anderen Übersichten (Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 11, S. 583–584) neben kationischen Copolymeren des Acrylamids und Polyaminen als allgemein genutztes Flockungsmittel bei der Schlammentwässerung genannt und in der wissenschaftlichen Literatur (L. K. Wang, M. H. Wang, R. C. Ziegler, M. P. Strier, Ind. Engng. Chem. Product Res. Dev. 1977, 16, 311) für derartige Anwendungen beschrieben. So kann bei der Wasserreinigung mit anorganischen Eisen- oder Aluminiumsalzen mit Poly-DMDAAC eine verbesserte Abscheidung des Hydroxidschlammes und eine Schlammverdichtung erreicht werden (Ch. Wandrey, W. Jaeger, J. Wotzka, W. Starke, Wasserwirtschaft – Wassertechnik 34, 1984, S. 185–187). Neben dem Homopolymeren Poly-DMDAAC gelangen auch Copolymere des DMDAAC mit Acrylamid als Flockungsmittel bei der Schlammentwässerung zum Einsatz (US-PS 3514398, 3171805).

Alle bisher genannten Homo- und Copolymeren des DMDAAC haben eine lineare Struktur. In einer Publikation von J. E. Morgan, M. A. Yorke und J. E. Boothe („Ions in Polymers“, Advances in Chemistry Ser. 187, S. 235 ff.) wird darauf hingewiesen, daß Copolymere des DMDAAC mit verzweigter Struktur, die durch Copolymerisation mit sehr geringen Anteilen eines vernetzenden Comonomeren hergestellt werden, zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit bei der Schlammentwässerung führen können. Dieser Effekt ist jedoch ausschließlich auf Bioschlämme (Belebtschlämme der Belüftungsbecken von Abwasseranlagen) beschränkt. Bei anderen Schlämmen, z. B. den Rohschlämmen aus Vorklärbecken, wurde keine Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit beobachtet. Außerdem wird in derselben Publikation mitgeteilt, daß eine Korrelation zwischen Entwässerungsgeschwindigkeit des Bioschlammes und dem Anteil an vernetzendem Comonomer in dem Copolymer des DMDAAC besteht. Die Entwässerungsgeschwindigkeit steigt mit steigendem Comonomergehalt zunächst an. Sie erreicht ein Optimum bei Comonomergehalten < 0,5%; für Copolymere, die durch Lösungscopolymerisation von DMDAAC mit Methyl-triallylammoniumchlorid hergestellt werden, liegt das Optimum bei 0,035 Mol-% des Comonomeren. Höhere Anteile an vernetzendem Comonomer im Copolymer führen bei gleicher Einsatzmenge an Polymer dann zu einer erheblichen Abnahme der Entwässerungsgeschwindigkeit.

Die genannten Verfahren haben den Nachteil, daß die Trenneffektivität nicht ausreichend ist. Insbesondere für die Schlammmentwässerung bei maschinellen Verfahren sind hohe Verdichtungen des Schlammes unter Ausbildung klarer Wasserphasen ohne nennenswerte Restgehalte an Feststoffen erforderlich. Außerdem sind die Einsatzmengen an Flockungsmittel, dessen Kosten den Trennprozeß ökonomisch stark belasten, zu hoch. Das zwar schon in etwas geringeren Mengen einsetzbare Copolymer aus DMDAAC und geringem Anteil an vernetzendem Comonomer hat den Nachteil, daß es nur auf Bioschlämme anwendbar ist und auch bei größeren Vernetzungsanteilen keine höhere Verdichtung eintritt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Verdichtung von kommunalen und industriellen Schlämmen mit hohen Feststoffgehalten bei geringem Einsatz von polymerem organischen Flockungsmittel und hoher Entwässerungsgeschwindigkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, unter Einsatz eines geeigneten wasserlöslichen organischen Polymeren eine hohe Schlammverdichtung und damit hohe Trennleistung unter Ausbildung einer klaren Wasserphase zu erzielen und dabei die Einsatzmengen an wasserlöslichem organischem Polymer zu senken. Das Verfahren soll für alle Schlämme mit Feststoffgehalten von 10 bis 150 g/l anwendbar sein.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem für die Entwässerung des Schlammes ein wasserlösliches, hochverzweigtes Copolymer aus DMDAAC und 0,1 bis 3,0 Mol-% eines vernetzenden Comonomer mit einer Molmasse $> 80\,000$ g/mol in Mengen von 0,01 bis 0,5%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Schlammes, eingesetzt wird. Es zeigte sich, daß trotz des hohen Anteils der vernetzenden Comonomeren überraschend in kurzer Zeit eine hohe Schlammverdichtung eintritt, wobei der Anteil an Flockungsmittel gering gehalten wird.

Als vernetzende Comonomere für die Herstellung des hochverzweigten Poly-DMDAAC eignen sich z. B. Amin- oder Ammoniumsalze mit mehr als zwei Allylgruppen, u. a. Methyl-triallyl-ammoniumchlorid (MTAAC), Tetraallyl-ammoniumchlorid (TAAC), N,N,N',N'-Tetraallyl-ethylen-diaminhydrochlorid (TAEDC) und/oder Triallyl-aminhydrochlorid (TAC) sowie Methylbisacrylamid (MBA). Die Herstellung des hochverzweigten Poly(DMDAAC) erfolgt durch Copolymerisation von DMDAAC mit dem vernetzenden Comonomer in wäßriger Lösung unter Dosierung des Vernetzers, wobei die Zudosierung während der fortschreitenden Homopolymerisation oder Copolymerisation des DMDAAC nach Umsätzen zwischen 25 und 90% erfolgt.

Die Schlammmentwässerung wird so durchgeführt, daß dem Schlamm die gewünschte Menge an Flockungsmittel, die sich mit steigendem Anteil der Feststoffe im Schlamm ebenfalls erhöht, bei Umgebungstemperatur des Schlammes, die zwischen 276 K und 310 K liegen kann, als wäßrige Lösung zudosiert und anschließend mit üblichen technischen Vorrichtungen intensiv durchmischt wird. Nach Verdichtung des Schlammes, die innerhalb kurzer Zeit erfolgt, kann das geklärte Wasser mittels geeigneter Vorrichtungen abgezogen werden.

Nach diesem Verfahren können beliebige organische oder anorganische Schlämme entwässert werden, z. B. Rohschlämme aus den Vorklärbecken und Bioschlämme oder Belebtschlämme aus den Belüftungsbecken kommunaler oder industrieller Abwasseranlagen, spezielle Industrieschlämme sowie Schlämme rein anorganischer Materialien. Dabei kann der Feststoffgehalt der Schlämme zwischen 10 und 150 g/l liegen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Einer Lehmaufschlammung mit einem Feststoffgehalt von 100 g/l wurde bei 293 K die gewünschte Menge an Polymer als 0,1%ige wäßrige Lösung zugesetzt, die Aufschlammung durch 5 min Schütteln durchmischt und anschließend nach einer Standzeit von 45 min in einem 50-ml-Schüttelzylinder die Schlammverdichtung gemessen und die Wasserphase beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

Nr.	Art	Polymer	Menge	Schlammverdichtung auf ml	Überstand
1	—	—	—	48	trübe
2	—	—	100 mg/l	45	klar
3	—	Poly-DMDAAC (Homopolymer)-Vergleichsbeispiel	100 mg/l	43	klar
4	—	Copolymer aus DMDAAC und 0,035 Mol-% MTAAC-Vergleichsbeispiel	100 mg/l	30	klar
5	—	Copolymer aus DMDAAC und 0,1 Mol-% MTAAC	20 mg/l	39	klar
6	—	Copolymer aus DMDAAC und 0,1 Mol-% MTAAC	10 mg/l	30	sehr klar
7	—	Copolymer aus DMDAAC und 3,0 Mol-% MTAAC	10 mg/l	29	sehr klar

Beispiel 2

Entsprechend der Verfahrensweise in Beispiel 1 wurden Copolymere des DMDAAC, hergestellt mit jeweils 1,5 Mol-% eines vernetzenden Comonomeren, untersucht. Die Zusatzmenge betrug 10 mg/l. Die Ergebnisse enthält Tabelle 2.

Tabelle 2:

Nr.	Comonomer	Schlammverdichtung auf ml	Überstand
1	TAAC	28	sehr klar
2	TAC	34	klar
3	TAEDC	30	klar
4	MBA	33	klar

Beispiel 3

Ein Bioschlamm aus einer biologischen Kläranlage mit einem Feststoffgehalt von 50 g/l wurde bei 294 K mit jeweils 250 mg/l versetzt und entsprechend der Verfahrensweise in Beispiel 1 untersucht. Die Ergebnisse enthält Tabelle 3.

Tabelle 3:

Nr.	Polymer	Schlammverdichtung auf ml	Überstand
1	Copolymer aus DMDAAC und 0,035 Mol-% MTAAC – Vergleichsbeispiel	45	klar
2	Copolymer aus DMDAAC und 0,5 Mol-% MTAAC	35	klar
3	Copolymer aus DMDAAC und 1,5 Mol-% MTAAC	28	sehr klar

Beispiel 4

Ein Schlamm aus dem primären Absetzbecken eines Industrieabwassers mit einem Feststoffgehalt von 10 g/l wurde entsprechend Beispiel 1 untersucht. Zusatz von 100 mg/l des Copolymeren aus DMDAAC und 0,035 Mol-% MTAAC ergab eine Schlammverdichtung auf 46 ml bei klarem Überstand. Zusatz von 50 mg/l des Copolymeren aus DMDAAC und 1,5 Mol-% MTAAC hingegen ergab eine Schlammverdichtung auf 29 ml bei sehr klarem Überstand.

Beispiel 5

Ein Rohschlamm aus dem Vorklärbecken einer kommunalen Abwasseranlage mit einem Feststoffgehalt von 48 g/l wurde entsprechend Beispiel 1 untersucht. Zusatz von 120 mg/l eines Homopolymeren des DMDAAC ergab eine Schlammverdichtung auf 48 ml bei nicht trübem Überstand. Zusatz von 120 mg/l des Copolymeren aus DMDAAC und 0,035 Mol-% MTAAC ergab eine Schlammverdichtung auf 47 ml bei klarem Überstand. Zusatz von 100 mg/l des Copolymeren aus DMDAAC und 1,5 Mol-% MTAAC ergab eine Schlammverdichtung auf 29 ml bei sehr klarem Übers. and. Mit 50 mg/l desselben Copolymeren war die Schlammverdichtung 35 ml bei sehr klarem Überstand.

Beispiel 6

Einem Schlamm aus der Erzaufbereitung mit einem Feststoffgehalt von 150 g/l wurde bei 276 K entsprechend der Verfahrensweise in Beispiel 1 untersucht. Bei Zusatz von 100 mg/l Poly-DMDAAC (Homopolymer) erfolgt Verdichtung auf 46 ml. Mit 10 mg/l des Copolymeren aus DMDAAC und 1,5 Mol-% MTAAC erfolgt Verdichtung auf 34 ml. Führt man die Trennung bei 310 K durch, so erfolgt Verdichtung auf 42 bzw. 32 ml.