

Synthetische und natürliche Polymere als Flockungsmittel bei der Fest-Flüssig-Trennung

Growing demand for environmentally friendly technologies enhances the interest in investigation of natural flocculants and development of new ways of their derivatization aimed at finding a compromise between cost, efficiency, and safety in polyelectrolyte applications. Recent progress in cationization of natural starch [1] allowed to obtain cationic starch derivatives (2-hydroxy-3-trimethylammoniumpropyl starch chloride) with very high substitution degrees (up to 1.54) as the most promising candidates to replace synthetic flocculants in various industrial sectors. The flocculation efficiency of synthetic polymers like poly(diallyldimethylammoniumchloride) (PDADMAC), poly(methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchloride) (PMBQ) and cationic poly(acrylamide) copolymers (Praestols), and different cationic starch derivatives varying in substitution degree is investigated in kaolin dispersions by means of turbidity measurements to answer the following questions: Do cationic polysaccharides and synthetic polymers show comparable efficiency? Does a high degree of starch functionalization significantly improve the flocculation behaviour as compared to commercially available starch products?

Einführung: Flockungsmittel – Stand und Entwicklungstendenzen

Fest/Flüssig-Trennprozesse sind sowohl in der Abwasserbehandlung als auch bei zahlreichen technischen Verfahren, z. B. in der Papier- und Metallindustrie, in der Biotechnologie, bei der Nahrungsmittelherstellung sowie in der keramischen, pharmazeutischen und kosmetischen Industrie, von wesentlicher Bedeutung.

Negative Oberflächenladungen stabilisieren hier die z.T. sehr kleinen, aus der flüssigen Phase abzutrennenden Partikel. Dadurch wird die Sedimentation dispergierter Feststoffe verzögert und Filtrationsprozesse werden erheblich beeinträchtigt.

Die rationelle Durchführung von Koagulations-, Flockungs- und Retentionsprozessen erfordert deshalb den Einsatz von Flockungsmitteln (FM) als Hilfsmittel, die hier technologiebestimmende Bedeutung erlangt haben. Durch Zugabe von FM werden die feinteiligen Partikel im Mikro- bis Nanometerbereich zu großvolumigen, rasch sedimentierenden Flocken vereinigt und damit die Effektivität mechanischer Fest/Flüssig-Trennungen erheblich gesteigert [2-4].

Als Flockungsmittel kommen in einigen Fällen noch anorganische Verbindungen wie Eisen- oder Aluminiumsalze zur Anwendung. Unter Applikationsbedingungen bilden diese in der Regel großvolumige Flocken, die das abzutrennende Material einschließen. Von entscheidendem Nachteil sind dabei die hohen Einsatzmengen an FM, die eine Zunahme des Schlammvolumens um 50 % verursachen. Die meisten Flockungsprozesse verwenden deshalb wasserlösliche, organische Polymere als FM, mit denen bei Dosierungen von wenigen Kilogramm pro Tonne Feststoff ausreichende Flockenstabilitäten für mechanische Entwässerungsaggregate erreicht werden.

Keywords

synthetic polyelectrolytes
natural polyelectrolytes
flocculation
adsorption
cationic starch derivatives
kaolin

Bearbeiter

S. Schwarz
G. Petzold
M. Mende
S. Zschoche

Förderer

Arbeitsgemeinschaft industrieller
Forschungseinrichtungen,
Sächsisches Staatsministerium für
Wissenschaft und Kunst

Kooperation

Dr. W. Jaeger,
Fraunhofer-Institut für Angewandte
Polymerforschung, Golm
Prof. K.-F. Arndt, Technische
Universität Dresden
Dr. S. Bratskaya,
Far East Department of Russian
Academy of Sciences, Institute of
Chemistry, Vladivostok, Russia
Prof. T. Heinze, Dr. T. Liebert,
Friedrich-Schiller-Universität Jena,
Kompetenzzentrum Polysaccharid-
forschung
Dr. O. Krentz, Prof. W.M. Kulicke,
Universität Hamburg, Institut für
Technische und Makromolekulare
Chemie
Dr. S. Dragan, 'Petru Poni' Institute
of Macromolecular Chemistry, Iasi,
Romania

Als polymere FM kommen sowohl synthetische als auch funktionalisierte, natürliche Polymere zur Anwendung. FM auf Basis synthetischer Polymere haben den Vorteil, dass sie sehr spezifisch hinsichtlich chemischer Struktur und molekularer Parameter für den jeweiligen Anwendungsfall herstellbar sind. Das hat dazu geführt, dass eine größere Zahl von FM kommerziell verfügbar ist. In der Regel handelt es sich um kationische oder anionische Polyelektrolyte, die hinsichtlich der Ladungsdichte, des Molekulargewichts und der Zusammensetzung variieren. Typische Beispiele für kationische Polyelektrolyte sind die Kondensationsprodukte aus Dimethylamin und Epichlorhydrin, das Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) sowie die Copolymeren aus Acrylamid und quaternären Estern oder Amiden der Acrylsäure oder Methacrylsäure. Ein typisches Beispiel für einen anionischen Polyelektrolyten sind Copolymere aus Acrylamid und Acrylsäure. Die polyelektrolytischen FM kommen in sehr unterschiedlichen Technologien mit einmaligen oder sequentiellen Zusätzen der Polymere zur Anwendung. Auch können in einem Prozess nacheinander kationische und anionische Polymere appliziert werden. Durch die kombinierte Anwendung unterschiedlicher FM ist eine erhebliche Verringerung des FM-Bedarfs möglich [5-8]. So konnte der FM-Verbrauch der Hamburger Anlage METHA, auf der jährlich über 1 Mio. m³ Elbsedimente mit einem Feststoffanteil von 400 000 t entwässert werden, durch ein kombiniertes Flockungsregime um 10 % reduziert werden [8].

Der Einsatz von Copolymeren des Acrylamids in der Abwasserbehandlung wird seit längerem kontrovers diskutiert. Sie sind je nach Zusammensetzung in unterschiedliche Wassergefährdungsklassen eingestuft [9]. Während einige Autoren kein Risiko bei ihrer Verwendung sehen [10], bewerten andere ihren Einsatz, z. B. in der Trinkwasseraufbereitung, als problematisch [11].

Biologisch abbaubare FM auf Basis nachwachsender Rohstoffe stellen eine Alternative zu synthetischen FM dar. Chitin und Stärke sind dabei wichtige Rohstoffquellen. Diese Polysaccharide können nach Funktionalisierung mit kationischen Gruppen in der Fest/Flüssig-Trennung eingesetzt werden. Wesentliche Voraussetzung ist dabei, dass durch die Funktionalisierung keine merkliche Beeinträchtigung der biologischen Abbaubarkeit erfolgt. Sowohl Chitosan [12, 13] als auch insbesondere modifizierte Stärken [14-18] wurden in der Trink- und Abwasseraufbereitung erfolgreich erprobt. Kommerzielle, kationische Stärken, die durchschnittliche Substitutionsgrade $DS < 0,2$ aufweisen, stellen jedoch noch keine Alternative zu kationischen Poly(acrylamid)en dar. Ihre Anwendung als FM führt nicht zur Bildung stabiler Flocken, wie sie für mechanische Entwässerungsprozesse erforderlich sind.

Für die meisten technischen Trennverfahren stehen inzwischen erprobte Technologien zur Verfügung und es gelingt, die meisten Flockungsprozesse stabil zu führen.

In der Gesamtheit der Trennprozesse sind jedoch noch zwei wesentliche Defizite festzustellen. Das betrifft zum einen bei zahlreichen, technisch durchgeführten Verfahren die Breite des Flockungsbereiches (Flockungsfenster), d.h. des Bereiches zwischen der für eine optimale Trennung erforderlichen minimalen oder maximalen Polyelektrolytmenge. Je größer dieses Flockungsfenster ist, desto geringer ist z. B. die Gefahr der Restabilisierung der Partikel durch Umladung und desto sicherer ist der Trennprozess zu beherrschen.

Weiterhin gibt es noch eine Reihe bisher nicht oder nicht zufriedenstellend gelöster Trennprobleme. Das betrifft:

- Suspensionen, die feinteilige Partikel mit geringer Oberflächenladung enthalten,
- Suspensionen mit geringer Feststoffkonzentration,
- Suspensionen mit hohen Anteilen an Begleitstoffen (Tenside, Stabilisatoren, Farbstoffe, Öle), die den Trennprozess stören,
- Konzentrierte Suspensionen (Schlämme), die Partikel mit sehr breiter Verteilung enthalten und deren Feinanteil schwer abtrennbar ist.

In den Abwässern der Arzneimittel-, Lebensmittel- und Textilindustrie sowie der Mikroelektronik findet man typische Beispiele.

Die gegenwärtigen stofflichen Entwicklungen bei FM sind auf zwei wesentliche Schwerpunkte ausgerichtet. Bei synthetischen FM betrifft das die Optimierung des Lösungszustandes der Polyelektrolyte als wesentlichen Applikationsparameter in zwei Richtungen: Erhöhung der Ladungsdichte der Polymerknäuels durch Synthese definiert verzweigter Makromoleküle [19] sowie Vergrößerung des hydrodynamischen Volumens durch hydrophobe Wechselwirkungen [20].

Dadurch ist nicht nur eine Steigerung der Effizienz laufender Verfahren möglich, sondern bislang offene Trennaufgaben können einer Lösung zugeführt werden.

Bei FM aus Stärke geht es vorrangig um die Optimierung des Funktionalisierungsgrades hinsichtlich Art, Auswahl und Verteilung der kationischen Seitengruppen. Im Ergebnis dieser Produktentwicklung kann die Performance der Acrylamid-Copolymeren erreicht werden.

In diesem Beitrag wird, den genannten Entwicklungen folgend, über Flockungsergebnisse mit sowohl hydrophoben, synthetischen Polyelektrolyten als auch neuen kationischen Stärkederivaten vergleichend berichtet. Die gewählten Untersuchungsbedingungen, bei denen einheitlich Kaolin (USP-Typ, Sigma) verwendet wurde, ermöglichen dabei ein hohes Maß an Vergleichbarkeit der Resultate.

Materialien

PDADMAC **1** unterschiedlicher Molmassen wurde durch radikalische Polymerisation in wässriger Lösung mit anschließender Reinigung durch Ultrafiltration und Isolierung durch Gefrier-trocknung gewonnen [21]. Ein kommerzielles Produkt (PolyquatTM, Katpol) wurde ohne weitere Behandlung vergleichend eingesetzt. Poly(methacryloyloxyethyl-dimethylbenzylammoniumchlorid)

(PMBQ) **2** wurde analog zu PDADMAC synthetisiert, gereinigt und isoliert [22]. Kommerzielle Copolymere aus Acrylamid und N-Acryloyloxyethyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid, P(AAm-co-ADAM) **3** (PraestolTM, Degussa) mit unterschiedlicher Zusammensetzung und damit unterschiedlichen Ladungsdichten wurden ebenfalls ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

Kationische Stärken **4** mit variablem Substitutionsgrad (DS) wurden durch Umsetzung von Kartoffelstärke mit 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid in Wasser mit einer Reaktionszeit von 6 h bei 60 °C funktionalisiert. Die entstandene Lösung wurde mit 1 mol·l⁻¹ HCl neutralisiert und in Ethanol eingetroppt, wobei das Produkt ausfiel. Der wässrige Ethanol wurde dekantiert und erneut Ethanol zum Aushärten zugegeben. Das Produkt wurde zerkleinert, filtriert und bei 60 °C im Vakuum getrocknet [1]. Vergleichend wurden handelsübliche kationische Kartoffelstärken der Firmen Südstärke GmbH und Emsland-Stärke mit niedrigen DS-Werten getestet.

Die Strukturen der verwendeten Polymere sind in Abb. 1 beschrieben, Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der Stoffdaten.

Polymer	Ladungsdichte bei pH = 8 [meq·g ⁻¹]	DS	Molekulargewicht M _w [g·mol ⁻¹]
PDADMAC 1	6,5		5 000
PDADMAC 2	6,5		430 000
PDADMAC 3, kommerz.	6,5		50 000
PMBQ	4,6		8 Mio
P(AAm-co-ADAM) 1	3,2		ca. 6 Mio
P(AAm-co-ADAM) 2	2,023		ca. 6 Mio
P(AAm-co-ADAM) 3	1,019		ca. 6 Mio
Kationische Stärke 1	0,27	< 0,1	
Kationische Stärke 2	0,46	< 0,1	
Kationische Stärke 3	0,24	< 0,1	
Kationische Stärke 4	0,46	< 0,1	
Kationische Stärke 5	1,78	0,25	
Kationische Stärke 6	2,50	0,67	23 Mio
Kationische Stärke 7	2,79	0,96	26 Mio
Kationische Stärke 8	4,22	1,54	19 Mio

Tab. 1:
Zur Flockung verwendete Polymere

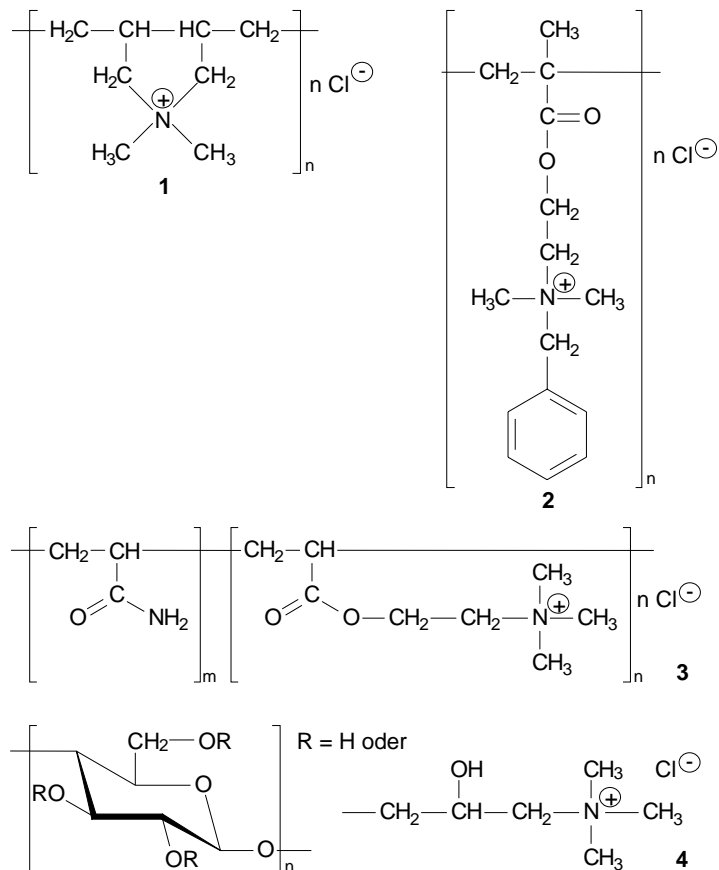


Abb. 1:
Organische polymere Flockungs-
mittel:
1 PDADMAC
2 PMBQ
3 P(AAM-co-ADAM)
4 kationische Stärke

Als Substrat für die Flockungsuntersuchungen wurde einheitlich Kaolin (USP-Typ, Sigma) mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 310 nm (Ergebnis der Photonenkorrelationspektroskopie, Microtac UPA 150) verwendet. Es wurden Kaolindispersionen in Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS)-Puffer (pH = 9) mit einem Feststoffgehalt von 0,1 % hergestellt. Die Herstellung der Dispersion erfolgte mittels Ultraschallbehandlung für 15 min und weiterem kräftigen Rühren über 1 h auf einem Magnetrührer.

Der Kaolindispersion wurden verschieden konzentrierte Polymerlösungen zugesetzt und 15 min gerührt. Nach einer Sedimentationszeit von 20 min wurde der Überstand mittels Trübungsmessungen charakterisiert.

Ergebnisse

Zur Flockung suspendierter Partikel und zur Untersuchung der Wirksamkeit verschiedener FM weist die Literatur eine große Zahl von Resultaten aus (z. B. [2-15]). Die Daten sind jedoch häufig untereinander nicht vergleichbar, insbesondere deshalb, weil unterschiedliche Substrate mit unterschiedlichen chemischen und morphologischen Charakteristika (chemische Struktur, Partikelgröße, Partikeldichte, Art und Menge von Oberflächenladungen usw.) eingesetzt wurden. Auch die jeweiligen Untersuchungsmethoden sind nicht immer vergleichbar. Wir haben deshalb für die Studien einheitlich eine kolloidal stabile Kaolindispersion aus dünnen, biegsamen Plättchen (Abb. 2; Durchmesser 0,2 bis 1 µm, Dicke < 0,1 µm, durchschnittliche Partikelgröße 310 nm, Ladungsdichte $-3,9 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$) als Substrat gewählt. Dieser Kaolintyp ist im Vergleich zu anderen Kaolinen ausgesprochen schwierig zu flocken. Vergleichende Messgrößen sind die optische Dichte (OD) des Überstandes nach der Flockung der jeweiligen Suspension und die Breite des Flockungsfensters.

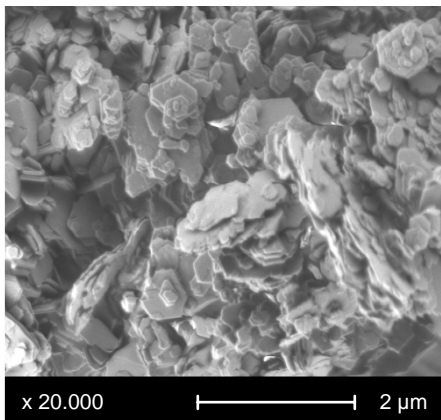
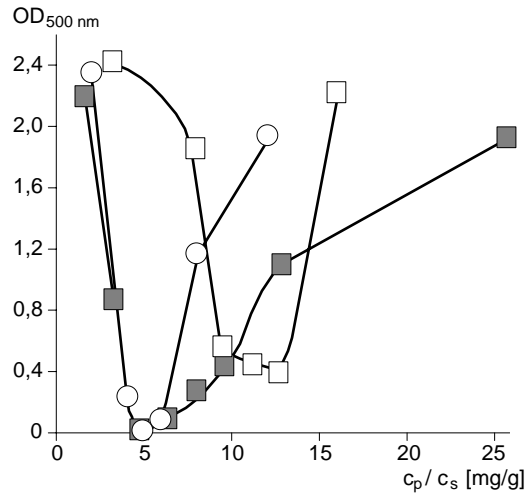


Abb. 2:
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Kaolin (Sigma)

Eine Verbreiterung des Flockungsfensters kann durch Minimierung des Einflusses von Störfaktoren während eines Flockungsprozesses (z. B. Änderung von pH, Ionenstärke, Feststoffkonzentration) wesentliche praktische Vorteile bringen. Ziel von Flockungsprozessen ist es deshalb, ein breites Flockungsfenster bei minimalem Polymereinsatz zu erhalten.

Zahlreiche Untersuchungen mit synthetischen, polymeren FM ergaben, dass sowohl das Molekulargewicht als auch die Ladungsdichte der Polykationen einen deutlichen Einfluss sowohl auf den Trenneffekt als auch auf die Breite des Flockungsfensters haben (z. B. [23]). Das wird durch Flockung mit PDADMAC unterschiedlicher Molmasse bestätigt (Abb. 3).

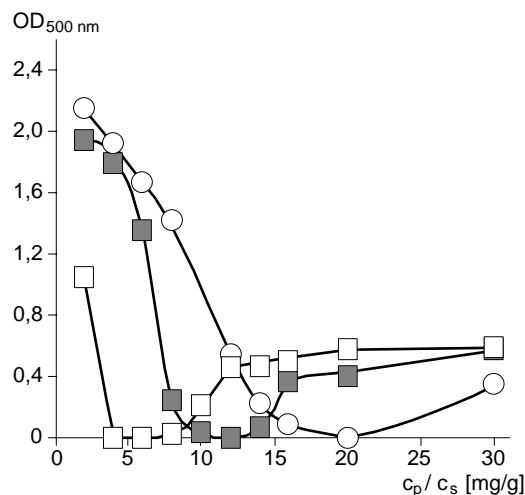
Abb. 3:
Optische Dichte ($OD_{500\text{ nm}}$) des Überstandes nach Flockung von Kaolin in Abhängigkeit von der Molmasse des PDADMAC
□ PDADMAC 1; ■ PDADMAC 2; ○ PDADMAC 3, kommerz.



Die Erhöhung der Molmasse von 5 000 auf 430 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ führte zu einer signifikanten Verbesserung des Trenneffekts. Das Polymer mit der niedrigeren Molmasse hat bei höherem Materialeinsatz auch am Flockungsoptimum noch eine Resttrübe von ungeflocktem Material. Die höhere Molmasse von PDADMAC 2 hingegen ergab völlig klare Überstände und ein breites Flockungsfenster. Das kommerzielle PDADMAC 3 mit einer mittleren Molmasse zeigte ebenfalls gute Flockungswirkungen, allerdings bei sehr schmalen Flockungsfenster. Der FM-Verbrauch ist erwartungsgemäß häufig der Ladungsdichte der Substrate proportional. Vergleichende Untersuchungen mit kommerziellen Kaolinpartikeln mit einer Ladungsdichte von $-1,38\text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ ergaben, dass das Verhältnis von FM-Konzentration c_p zu Substratkonzentration c_s von $4,8\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ auf $1,2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ sank.

Bei einem gegebenem Substrat hat die Ladungsdichte (LD) der polyelektrolytischen FM einen wesentlichen Einfluss. Die Konformation der Polymeren in Lösung und deren Adsorption an die suspendierten, entgegengesetzt geladenen Partikel wird stark durch die LD bestimmt. Mit abnehmender LD steigt die Polymermenge für eine optimale Flockung, gleichzeitig wird aber auch das Flockungsfenster verbreitert (Abb. 4).

Abb. 4:
Optische Dichte ($OD_{500\text{ nm}}$) des Überstandes nach Flockung von Kaolin in Abhängigkeit von der Ladungsdichte mit kommerziellen Polykationen
□ P(AAm-co-ADAM) 1;
■ P(AAm-co-ADAM) 2;
○ P(AAm-co-ADAM) 3



Die geringeren attraktiven Wechselwirkungen verlangsamen den Flockenbildungsprozess, es werden aber größere und kompaktere Flocken gebildet. Unter Applikationsgesichtspunkten ist also stets zwischen Polymerverbrauch, bestimmt durch die LD des FM, und Flockungsergebnis abzuwägen.

Abhängig von Molekulargewicht und LD des FM kann zwischen zwei einfachen Vorstellungen zum Flockungsmechanismus unterschieden werden (Abb. 5). Polykationen mit hoher Ladungsdichte und niedrigen bis mittleren Molmassen (z. B. PDADMAC 1 und 2) tendieren zu hochaffinen Grenzflächenadsorptionen [23]. Dadurch entstehen mosaikartige Bereiche mit positiven und negativen Ladungen, deren Wechselwirkung zur Patch-Flockung (Abb. 5a) führt. Mit Polyelektrolyten hoher Molmasse und sehr kleinen Partikeln hingegen erfolgt die Flockung durch Brückenbildung (Abb. 5b). Hier haften relativ wenige Segmente des Polymers auf der Festkörperoberfläche, Enden oder Schlaufen ragen frei in die Lösung und vermögen bei hinreichender Länge die abstoßenden Kräfte zweier Partikel zu überbrücken.

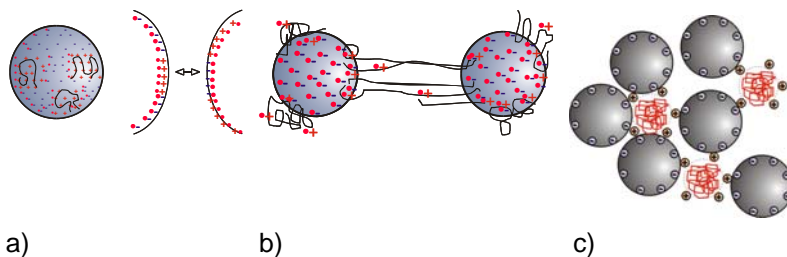


Abb. 5:
Flockungsmechanismen
a) Patch-Flockung
b) Brückenflockung
c) Assoziatflockung

Die gegenwärtig in der Praxis verwendeten synthetischen FM sind lineare Makromoleküle, die unter Anwendungsbedingungen molekular gelöst sind. Variiert man die chemische Struktur kationischer Polyelektrolyte durch den Einbau hydrophober Gruppen oder durch Copolymerisation mit hydrophoben Monomeren wie Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid (MBQ), so assoziieren diese Polymere in wässriger Lösung. Die durch Lichtstreuung charakterisierten Assoziate des PMBQ 2 wachsen mit steigender Molmasse der Polymere und steigender Ionenstärke des Mediums [24, 25]. Derartige hydrophobisierte kationische Polyelektrolyte erwiesen sich als sehr wirksame FM. Flockungen mit PMBQ ergaben ein vergleichsweise komfortables Flockungsfenster, das durch Erhöhung der Ionenstärke des Mediums und dadurch bedingte Vergrößerung der Assoziate des Polyelektrolyten zusätzlich verbreitert werden konnte (Abb. 6).

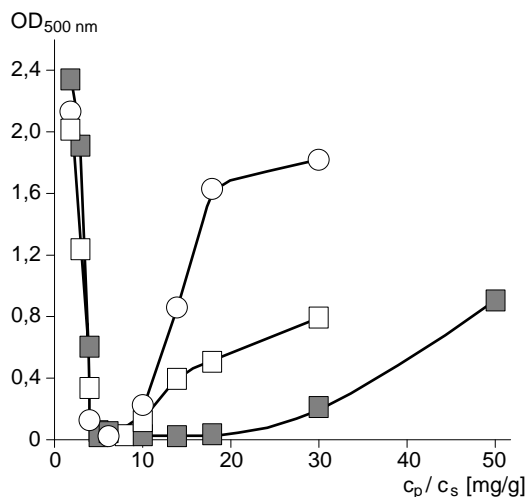


Abb. 6:
Optische Dichte ($OD_{500\text{ nm}}$) des Überstandes nach Flockung von Kaolin in Abhängigkeit von hydrophoben Strukturanteilen
○ PM (Poly(methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid));
□ PMBQ; ■ PMBQ Aggregate: PMBQ in $1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KCl-Lösung, trübe Lösung durch PMBQ-Aggregate

Zur Interpretation der Ergebnisse nehmen wir an, dass entsprechend der Darstellung in Abb. 5c durch die in wässriger Lösung vorliegenden Assoziate der hydrophoben Polyelektrolyte eine besonders intensive Verknüpfung der Suspensionspartikel erfolgt.

Mit kommerziellen kationischen Stärken konnte die Effizienz synthetischer FM bisher nicht erreicht werden. So sind die Einsatzmengen deutlich größer (Abb. 7). Während die Flockungsbereiche c_p/c_s für synthetische Polymere zwischen 3 und 15 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ liegen, wurden optimale Mengen für die Stärkederivate erst ab c_p/c_s von 45 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ermittelt. Auch hier führt abnehmende Ladungsdichte zu erhöhtem FM-Verbrauch (Abb. 8). Allerdings spielen auch Herkunft und Vorbehandlung der Stärke eine entscheidende Rolle, denn bei unterschiedlichen Produkten kann trotz vergleichbaren DS-Werten ein erheblicher Unterschied in der Flockungswirkung auftreten (Abb. 8).

Abb. 7:
Optische Dichte ($OD_{500\text{ nm}}$) des Überstandes nach Flockung von Kaolin mit kommerziellen kationischen Stärken
□ Kationische Stärke 1 (0,27 $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$);
■ Kationische Stärke 2 (0,46 $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$);
○ Kationische Stärke 3 (0,24 $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$);
● Kationische Stärke 4 (0,46 $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)

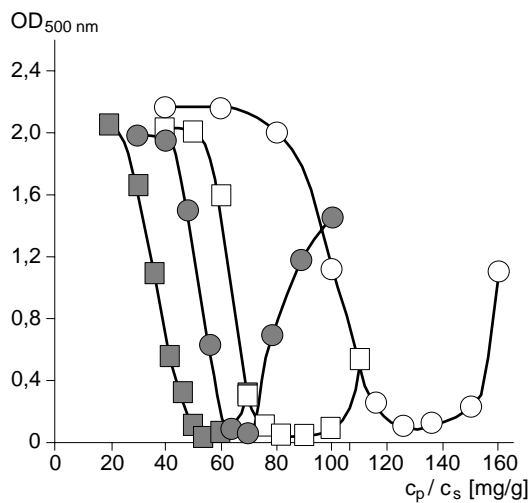
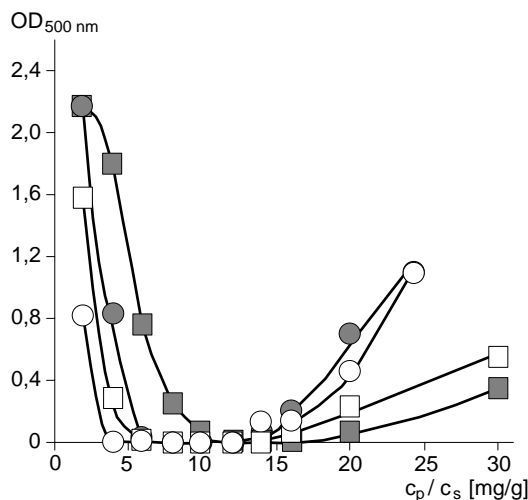


Abb. 8:
Optische Dichte des Überstandes nach Flockung von Kaolin mit kationischen Stärken mit variablem DS zwischen 0,25 und 1,54
■ Kationische Stärke 5 (DS 0,25);
● Kationische Stärke 6 (DS 0,67);
□ Kationische Stärke 7 (DS 0,96);
○ Kationische Stärke 8 (DS 1,54)



Eine systematische Erhöhung des DS-Wertes und damit der Ladungsdichte der kationischen Stärken führte zu einer deutlichen Verbesserung der Flockungswirkung. Ab DS-Werten von 0,6 wurde im untersuchten Fall die Effizienz linearer, synthetischer FM erreicht.

Wie bei den kommerziellen synthetischen FM führte auch hier eine Abnahme der Ladungsdichte zu erhöhtem FM-Bedarf (Abb. 8). Orientierende Untersuchungen nach dem *Hens-Fertile-Egg-Test* (HEST) an synthetischen FM und kationischen Stärken mit unterschiedlichen DS-Werten ergaben, dass im Fall der kationischen

Stärken mit DS < 0,6 eine deutlich geringere Toxizität beobachtet wird.

Schlussfolgerungen

Die Flockungswirkung synthetischer Polyelektrolyte wird bei gegebenem Substrat wesentlich durch Molekulargewicht und Ladungsdichte der molekular gelösten Polymere bestimmt. Die Effizienz der Trennprozesse kann durch Hydrophobierung der Polymere wesentlich gesteigert werden. Dadurch können auch bisher ungelöste Trennprobleme erfolgreich bearbeitet werden.

Kommerzielle kationische Stärken erreichen bisher nicht die Trennleistung von synthetischen Polymeren. Durch Erhöhung des Substitutionsgrades der Stärkederivate können jedoch vergleichbare Wirkungen wie mit kommerziellen synthetischen Polyelektrolyten erzielt werden. Die gegenwärtigen stofflichen Entwicklungen sind bei den synthetischen Polymeren ausgerichtet auf die Verbesserung der Anwendungseigenschaften durch gezielte Strukturvariationen mittels Verzweigung und Hydrophobierung. Im Mittelpunkt der Entwicklungsarbeiten bei Stärke steht die rationelle Erhöhung der kationischen DS-Werte. Für beide Richtungen liegen positive Ansätze vor. Der Erfolg wird letztlich durch die Leistungsfähigkeit der Produkte, die Ökonomie der Herstellungs- und Anwendungsverfahren und durch ökologische Parameter bestimmt. Auf letztere nimmt der Gesetzgeber zunehmend Einfluss.

Literatur

- [1] V. Haack, T. Heinze, G. Oelmeyer, W.M. Kulicke: *Macromol. Mat. Eng.* 287 (2002), S. 495-502
- [2] J. Bratby: *Coagulation and Flocculation*.– Uplands Press Ltd., Croydon (1980)
- [3] H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Phillip, C. Seidel, D. Stscherbina: *Polyelectrolytes. Formation, Characterization and Application*.– Carl Hanser Verlag, München (1994), S. 272-320
- [4] J. Eisenlauer, D. Horn *in: "Solid-Liquid Separation" / J. Gregory – London : Society of Chemical Industry, Ellis Horwood (1984), S. 183-195*
- [5] G. Petzold, G. Kramer, K. Lunkwitz: *Das Papier* 6 (1995), S. 325-334
- [6] G. Petzold, S. Schwarz, K. Lunkwitz: *Chemie Ingenieur Technik* 74 (2002), S. 438-442
- [7] G. Petzold, M. Mende, K. Lunkwitz, S. Schwarz, H.M. Buchhammer: *Coll. Surf. A* 218 (2003), S. 47-57
- [8] W.M. Kulicke, S. Lenk, H.D. Detzner, T. Weiß: *Chemie Ingenieur Technik* 5 (1993), S. 541-552
- [9] H. Schumann: *Umweltverträglichkeit von Chemikalien zur Abwasserbehandlung*.– Berlin : Umweltbundesamt (1997), Text 39/97
- [10] K. Samm: *Risikoabschätzung bei der Verwendung organischer Flockungsmittel bei der Schlammbehandlung*.– *in: "Abwasserfällung und Flockung", Tagungsband der 12. Karlsruher Flockungstage / H.H. Hahn, H. Wilhelmi - München : Oldenbourg Verlag (1998), S.113-121*
- [11] B. Heinzmann: *Einsatz organischer Polymere in der Abwasserbehandlung*.– *in: "Abwasserfällung und Flockung", Tagungsband der 12. Karlsruher Flockungstage / H.H. Hahn, H. Wilhelmi - München : Oldenbourg Verlag (1998), S. 69-94*
- [12] H. Ratnaweera, E. Selmer-Olsen: *Dairy wastewater treatment by coagulation with chitosan*.– *in: "Chemical Water and Wastewater Treatment IV", Proc. of the 7th Gothenburg Symposium, / H.H. Hahn, E. Hoffmann, H. Odegaard - Berlin : Springer Verlag (1996), S. 325-334*
- [13] J. Roussy, M. Van Vooren, E. Guibal: *J. Dispersion Sci. Techn.* 25/5 (2004), S. 663-677
- [14] H.I. Heitner: *Flocculating agents*.– *in: "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 4th Edition, Vol. 11 - New York : John Wiley (1994), S. 61*
- [15] M.R. Kweon, P.R. Bhirud, F.W. Sosulski: *Starch/Stärke* 48 (1996), S. 214-220
- [16] M.R. Kweon, P.R. Bhirud, F.W. Sosulski: *Starch/Stärke* 49 (1997), S. 59-66
- [17] H.L. Han, F.W. Sosulski: *Starch/Stärke* 50 (1998), S. 487-492

- [18] D.B. Solarek: Cationic starches.– *in*: "Modified Starches: Properties and Uses" / O.B. Wurzburg - Boca Raton : CRC Press (1987), S. 113-129.
- [19] US-Patente 6 667 374 B2, 6 617 402 B2, 6 294 622 B1
- [20] Patent: Verfahren zur Abtrennung suspendierter Feststoffe. Einreichungstag: 03.03.2005
- [21] H. Dautzenberg, E. Görnitz, W. Jaeger: Macromol. Chem. Phys. 199 (1998), S. 1561-1571
- [22] A. Zimmermann, W. Jaeger, K.H. Reichert: Polymer News 22 (1997), S. 390-392
- [23] S. Schwarz, H.M. Buchhammer, K. Lunkwitz, H.J. Jacobasch: Coll. Surf. A 140 (1998), S. 377-384
- [24] D. Bauer, H.M. Buchhammer, A. Fuchs, W. Jaeger, E. Killmann, K. Lunkwitz, R. Rehmet, S. Schwarz: Coll. Surf. A 156 (1999), S. 291-305
- [25] S. Schwarz, K. Lunkwitz, B. Keßler, U. Spiegler, E. Killmann, W. Jaeger: Coll Surf. A 163 (2000), S. 17-27