



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 153178**

(51) Int. Cl.⁴ C 07 G 1/00, C 08 H 5/02

(21) Patentsøknad nr. **813422**
(22) Inngivelsesdag 09.10.81
(24) Løpedag 09.10.81
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 13.04.82
(44) Utlegningsdag 21.10.85

(71)(73) Søker/Patenthaver **GESELLSCHAFT FÜR BIOTECHNOLOGISCHE FORSCHUNG MBH,**
Mascheroder Weg 1,
D-3300 Braunschweig,
BRD.
(72) Oppfinner **ANNEGRET HAARS, Göttingen,**
ALDYSIUS HÜTTERMANN, Göttingen,
BRD.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor
Dr.ing. K.O. Berg, Oslo.

(30) Prioritet begjært 10.10.80, BRD, nr P 30 38 241.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMANGSMÅTE VED UTFELLING AV LIGNOSULFONATER
FRA SULFITTAVLUTER.**

(57) Sammendrag
Ved en fremgangsmåte for utfelling av ligninsulfonater fra sulfittavluter dannes gjennom tilsetning av polykationer et fellingskompleks. For at fellingskomplekset skal kunne regenereres og stå til rådighet for gjentatt anvendelse, anvendes polyiminer med en lavere polaritet enn polyetylenimin som polykationer, slik at fellingskomplekset er alkaliløselig og polyiminet kan gjenvinnes gjennom ekstraksjon i organiske løsningsmidler. Derved oppstår ligninsulfonatet som rent konsentrert produkt.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte ved utvinning av ligninsulfonater fra sulfittavluter over et fellingskompleks ved tilsetning av polyiminer med lavere polaritet enn polyethylenimin som slik at fellingskomplekset er alkalioppløselig og polyiminet kan gjenvinnes ved ekstraksjon.

- 5 Fra Chemical Abstracts 1976, vol. 85, side 287 nr. 181960 er det kjent å felle ligninsulfonat fra sulfittavlut gjennom tilsetning av kvartærnære ammoniumsalter, f.eks. poly (N-N-dimetylxylylen ammoniumklorid). Derved dannes en vannuløselig utfelling som det ikke er angitt noen anvendelse for. Det
- 10 beskrives verken en gjenvinning av fellingsmiddelet eller en isolering av det rene ligninsulfonattet. Anvendelsen av denne fremgangsmåten forbyr seg selv av kostnadsgrunner p.g.a. det dyre fellingsmiddelet.
- 15 Ved cellulosefabrikker som arbeider etter sulfittmetoden får man omtrent halvparten av det anvendte trevirke i form av cellulose, mens resten opptrer som vandig kokesyre (feilaktig kalt sulfittavlut). I Vest-Tyskland oppløses årlig ca. 400 000 tonn lignin ved trevirkeoppslutning. På 1 tonn atro cel-
- 20 lulose regner man i gjennomsnitt med ca. 10 m³ sulfittavlut (konsentrert lut og spylelut). Den største del av disse avluter strømmer i forelver, dvs. i offentlige bekker eller elver, ubenyttet vekk og forårsaker en betydelig vassdragsbelastning. Ligninsulfonattet fra kokeravluten inneholder
- 25 nesten hele CSB-frakten fra 410 kg O₂/t atro cellulose. BSB₅ som hittil dannet basis for de offisielle forelegg i avvansloven, ligger derimot med 76 kg O₂/t riktignok lavere, men likevel er en dyr kombinert fysikalsk, kjemisk og biologisk avvansbehandling nødvendig for å senke belastningen til de
- 30 lovbestemte retningslinjer for industriavvann som foreskriver maksimalt BSB₅ på 30-50 mg O₂/l i 24 timer gjennomsnittlig. Med strykningen av fjerde punkt i vannhusholdningsloven inntreter likevel for sulfittcellulosefabrikker en enda mer vidtrekkende forvanskning av avløpsvannssituasjonen ved at i frem-
- 35 tiden ikke lenger BSB men CSB danner grunnlag for beregningene.

Av disse grunner ble allerede i 1966 av totalt 294 585 tonn atro sulfittavlut 257 631 t forbrennt ($\hat{=}$ 87%, årsberetning fra cellulose- og papirindustrien, 1966). Med den nåværende

153178

2

teknikk er det mulig å oppfange ca. 98% av totalbelastningsfrakten fra et sulfittcelluloseanlegg og føre til et inndampningsanlegg. Ved denne prosess konsentreres den organiske substans i korrosjonsbestandige fordampere fra en 10-15%-ig løsning til en 50-60%-ig. Derved medfordampes dog flyktige substanser. Kondensatene forurenses tilsvarende og bevirker en tilbakebelastning av denne avløpsvandelstrømmen. Den tilbakebelastningen utgjør under gode driftsbetingelser ca. 8-18% av den opprinnelige kokebelastning. Bortsett fra at inndampningskondensatene er et visst følgeproblem av den avlastede opprinnelige lut, er energiregnskapet for forbrenningsprosessen ikke heldig: 20-50% av energien, som tilbakevinnes ved forbrenning av den faste sulfittavlut forbrukes gjennom inndampningsprosessen.

15

Ved den Ca-sulfitt-prosess som hovedsakelig kommer til utførelse i Vest-Tyskland fører en forbrenning av avluten ikke til en lutregenerering, men det totale svovel gir derunder aske, altså CaSO_4 (gips). Ved den moderne Mg-sulfittprosess foreløper lutregenereringen imidlertid slik at 80% av Mg og 70% av av svovelet kan tilbakevinnes. Alle andre prosesser for fjerning og utnyttelse av sulfittavluter, såsom

25

a) forgjæring av sukkeret (heksose) i avluten til etylalkohol

b) forgjæring av pentosene + heksosene til eggehviteholdig gjær for nærings- og fôrmidler

30

c) forgjæring til butanol + aceton gjennom butylogene bakterier

d) fremstilling av furfurool gjennom hydrolyse av pentosaner ved høyere temperaturer

35

e) oksydasjon av ligninsulfonatet i avlutene i alkalisk løsning til vanillin

f) rensing (s.u.) av den konsentrerte sulfittavlut og anvendelse av ligninsulfonat som tilsetningsstoff for vaskemiddel,

garvestoffer og i sponplateindustrien

g) felling av sulfittavluten med brennt kalk i en 3-trinns-prosess, hvorunder en pH på 12 må overholdes på slutten

5 (maratonprosessen, C.G. Howard).

er enten uøkonomiske (a-g), overhodet ikke anvendt i fabrikkasjon (c + g) eller kommer bare i betraktning for en liten prosentdel av den dannede sulfittavlut (e).

10

For utvinning av rent ligninsulfonat, slik det f.eks. kreves i prosess f) finnes hittil bare dyre, arbeidskrevende muligheter som delvis ikke er industrielt anvendelige som f.eks.:

15

a) Ultrafiltrering

b) Dialyse

c) Elektroforese

d) Ioneekskludering

e) Felling av ligninsulfonatsalter i alkohol

20

f) Felling av høymolekylært ligninsulfonat med aminer såsom 4, 4' -bis (p-dimetylamino-difenyl)metan

g) Ekstraksjon av ligninsulfonsyrer med langkjedede alifatiske aminer i amyalkohol eller med trioktylamin i kloroform

h) Felling med forskjellige langkjedede, substituerte kvartær-

25

nære ammoniumsalter

i) Adsorpsjon av ligninsulfonater på kitin fra krabber (US patent 3 297 676).

Til grunn for foreliggende oppfinnelse ligger den oppgave

30

å videreføre en fremgangsmåte av den innledningsvis beskrevne art slik at fellingsmiddelet kan regenereres og dermed stå til rådighet for gjentatt anvendelse. Dermed tilsikter fremgangsmåten også å utvinne ligninsulfonater som rent konsentrert produkt.

35

Ifølge oppfinnelsen oppnås dette ved at polyiminer med en mindre polaritet enn polyetylenimin anvendes som polykationer, slik at fellingskomplekset er alkaliløselig og at polyiminet kan tilbakevinnes gjennom ekstraksjon med organiske løsnings-

midler. Oppfinnelsen går derunder ut fra den idé at lignin-sulfonatet i sulfittavluten spesifikt og kvantitativt utfelles med et helt bestemt polykation, nemlig et polyimin. Det således fremstilte saltaktige fellingskompleks avsetter seg i løpet av kort tid som kompakt felling, hvilket kan befris for supernantanten gjennom dekantering og for restvann gjennom pressing eller sentrifugering. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har flere fordeler. Således kan sulfittavluten, slik den går ut av kokeren, uten videre forbehandling, f.eks. fortykning, anvendes. Fellingen er videre spesifikk for ligninsulfonat, slik at etter tilbakeføringen av polyaminet for gjentatt anvendelse får man ligninsulfonat som rent produkt. Fellingen av ligninsulfonatet er kvantitativ ved de fleste sulfittavluter slik at COD-innholdet til supernantanten er sterkt nedsatt i sammenligning med utgangsløsningen. Fellingsmiddelet behøver ikke som ellers er vanlig, å anvendes i overskudd, slik at den ovenstående løsningen har en pH-verdi på ca. 8 som er egnet for den videre biologiske nedbrytning. Fremgangsmåten er dertil anvendelig for mange sulfittavluter, da fellingen er uavhengig av arten av det anvendte trevirke (bøk eller furu) og av oppslutningsmetoden (f.eks. Ca- eller Mg-bisulfittprosess). Fremgangsmåten er billig da polyiminet kan gjenvinnes kvantitativt. Lignosulfonatet får man endelig i så konsentrert form at det kan anvendes direkte uten ytterligere konsentrasjon i forbrenningsprosessen eller for andre formål. Hele fellingsprosessen utføres uten energitilførsel.

Som polyiminet kan f.eks. polypropylenimin og/eller høyere homologe polyiminer anvendes. Viktig er at det anvendes slike polyiminer som har en liten polaritet. Polariteten må være mindre enn polyetyleniminet. Da polyiminet ikke anvendes i overskudd, får man den fordel at det heller ikke er tilstede i supernantanten. Dermed lar supernantanten seg videre behandle på hensiktsmessig måte.

Fellingen kan oppløses i alkaliske, vandige løsninger, f.eks. i natronlut, kaliumhydroksyd. Den alkaliske løsningen ekstraheres så med et organisk løsningsmiddel etter prinsippet

væske-væskeekstraksjon. Derunder går polyiminet over i den organiske fasen og ligninsulfonatet over i den vandig fasen.

For gjenvinningen av polyiminet finnes flere muligheter.

- 5 F.eks. er det mulig at polyiminet som er oppløst i det organiske løsningsmiddelet tilbakevinnes gjennom fordampning av løsningsmiddelet. Det er imidlertid også mulig at polyiminet som er oppløst i det organiske løsningsmiddel tilbakevinnes gjennom ekstraksjon etter prinsippet væske-væskeekstraksjon
- 10 med en sur vandig løsning. Polyiminet kan så anvendes direkte i vandig løsning for felling.

Supernantene over fellingskomplekset anvendes for gjær dyrking, forgjæring eller fremstilling av encelleproteiner.

- 15 Som man ser kan dermed fellingskomplekset tilføres mange anvendelsesmuligheter som man ser fra fig. 1:

20 a) Fellingskomplekset oppløses med alkali og polykationet gjenvinnes gjennom ekstraksjon med organiske løsningsmidler. Det således i ren form erholdte alkaliligninsulfonat kan tilføres de allerede beskrevne anvendelsesmuligheter eller også tjene for enzymatisk sammenklebring av sponplater.

25 b) Fellingskomplekset oppløses ikke, men anvendes som sådant, hvorunder mulighet for anvendelse ved fremstilling av sponplater foreligger.

30 c) Dessuten kan fellingskomplekset brennes, når den dannede mengde ligninsulfonat overstiger summen av de økonomiske anvendelsesmuligheter.

Etterfølgende eksempler på felling av ligninsulfonat fra forskjellige sulfittavluter tjener til å anskueliggjøre fremgangsmåten og de dermed oppnådde fordeler:

35

1. Felling av forskjellige ligninsulfonater med polypropylenimin (PPI)

5%-ig vandige løsninger av forskjellige tekniske ligninsul-

153178

6

fonater (=polyanioner) som var innstilt på pH 3,0 med HCl ble utfelt ved romtemperatur under rysting med en 3,6%-ig vandig løsning av polypropylenimin (=polykation). Fellingene (=symplekser) ble sentrifugert etter avsetning 60 minutter ved 200 x g, hvorefter vanninnholdet var 60% (mot ved tørking over ca. CaCl_2 til konstantvekt). Etter dekantering av supernatantene ble pH målt i disse og dertil etter fortynning 1:1000 med dobbeltdestillert vann den optiske densitet målt ved 280 nm. Ligninsulfonater har et karakteristisk adsorpsjonsmaksimum ved 280 nm, og derfor anvendes denne bølglengde i allminnelighet for bestemmelse av ligninsulfonatinnholdet i løsninger.

Resultatene av målingene er gjengitt i fig. 2, som viser fellingen av NA-LS og Ca-LS (5%) med polypropylenimin (3,6%). I den øverste kurven er vist pH-Meß-verdiene. Den nedre, fallende kurve angir % substans (mot 280 nm) som fortsatt er tilstede i supernatanten (Ü) etter fellingen.

De brutte linjer letter avlesningen av pH i supernatanten etter maksimal utfylling (=laveste punkt av kurven). Derav fremgår at 8 vektdeler natriumligninsulfonat felles av en vektdel polypropylenimin (PPI) ved en pH på 8,3 i supernatanten. 85% av den substans som absorberer ved 280 nm (ligninsulfonat) ble utfylt. For fellingen av kalsiumligninsulfonat fikk man et lignende gunstig fellingsforhold: ved en pH på 8,9 i supernatanten ble 81% av ligninsulfonattet utfelt. Vektforholdet PPI: Ca-LS var likeledes 1 : 8.

Som man ser av fig. 2 burde polykationen ikke anvendes i overskudd, da fellingen ellers delvis oppløstes (O.D. i supernatanten øker igjen).

Fellingen av ligninsulfonsyre (LS, 5%) med polypropylenimin (PPI, 3,6%) ved forskjellige temperaturer fremgår fra den følgende tabell. Verdiene angir hvor mange % av den substans som absorberer ved 280 nm utfelles ved et bestemt vektforhold $\frac{\text{PPI}}{\text{LS}}$.

5

T °C	PPI : LS = 1 : x			
	x=28	x=14	x=9	x=7
25	27	37	89	85
37	27	58	83	79
60	38	66	84	85
80	55	78	89	86

10 Fra tabellen fremgår at en temperaturøkning opptil 80°C ikke påvirker fellingen uheldig. Jo høyere temperaturen er under fellingen, jo mindre PPI trengs for sympleksdannelsen.

15 2. Gjenvinning av dellingsmiddelet fra fellingen (PPI-LS-Sympleks)

1 del PPI-LS-Sympleks ble oppløst i 1 del ln NaOH ved romtemperatur under rysting.

(Løseligheten av fellingen i NaOH, beregnet på atro sympleks, er som følger:

25 atro Sympleks: ln NaOH = 1 : 2,5.) Fra denne løsning ble PPI gjenvunnet gjennom tre gangers utrusting med det samme volum diklorbenzen eller diklormetan, etterfølgende inndampning til tørrhet og gjenopptagelse i en del vann, slik at ligninsulfonat på nytt kunne utfelles med denne løsningen.

30

35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved utvinning av ligninsulfonater fra
5 sulfittavluter over et fellingskompleks ved tilsetning av
polykationer, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
polyiminer anvendes som polykationer, hvilke har en lavere
polaritet enn polyethylenimin, fellingskomplekset oppløses,
10 alkali og polyiminet tilbakevinnes gjennom ekstraksjon med
organiske løsningsmidler.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d a t polyiminet ikke anvendes i overskudd.
- 15 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d a t polyiminet som er løst i det organiske løsnings-
middel tilbakevinnes gjennom ekstraksjon etter prinsippet
væske-mengdeekstraksjon med en sur vandig løsning.

20

25

30

35

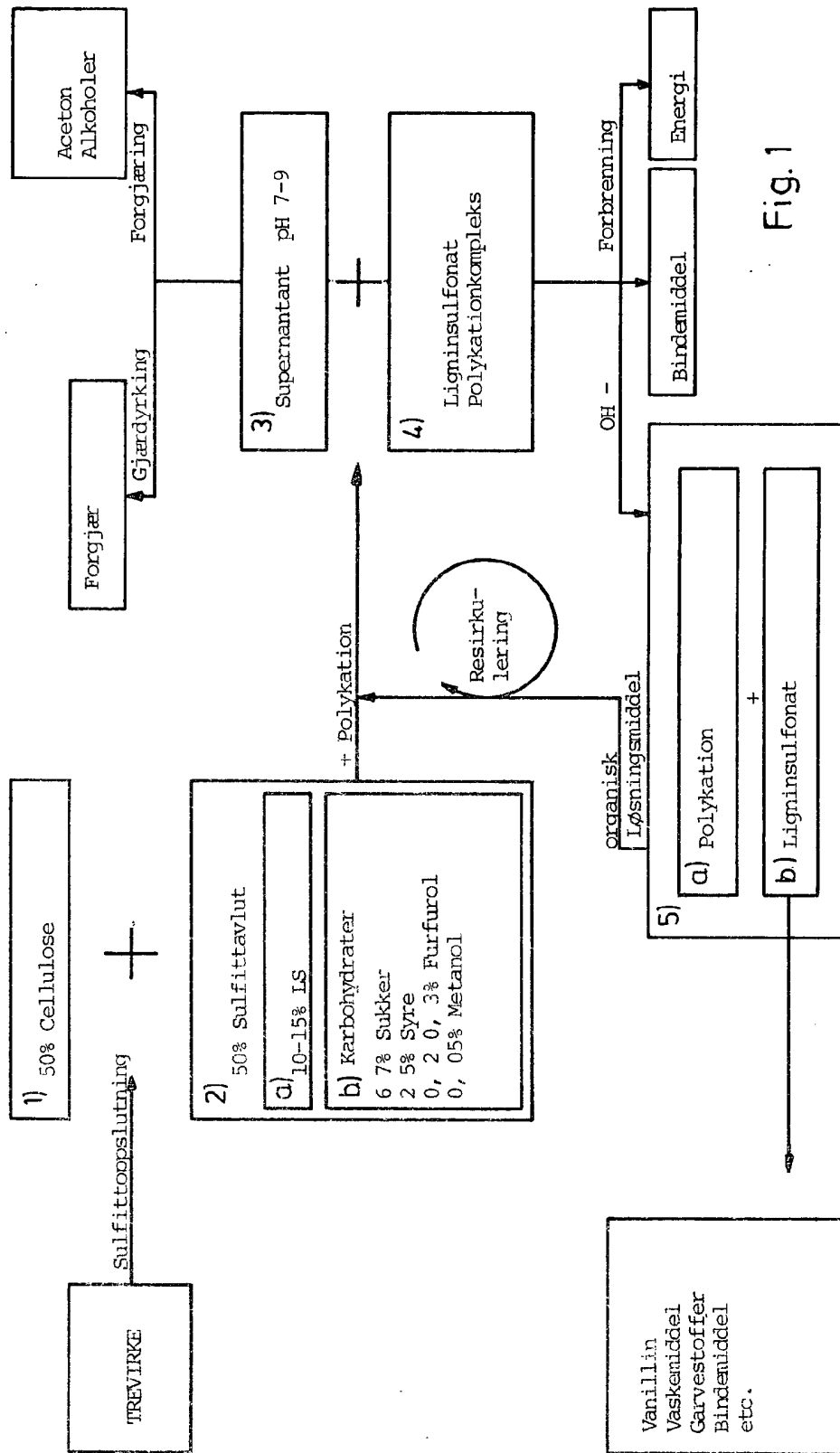


Fig.1

Fig 2

