



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 301 009 A7**

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 02 F 1/56

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD C 02 F / 319 981 7

(22) 21. 09. 88

(45) 24. 09. 92

(72) Kötz, Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Gohlke, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem.; Philipp, Burkart, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DE
(73) Institut für Polymerchemie, Kantstraße 55, O - 1530 Teltow-Seehof, DE

(54) **Flockungsmittel und Verfahren zur Abtrennung suspendierter Feststoffe und gelöster kationischer Farbstoffe aus wäßrigen Systemen**

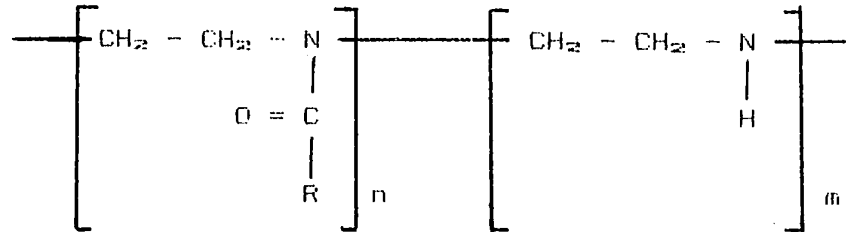
(55) Flockungsmittel für kolloiddisperse Feststoffe; Flockungsmittel für kationische Farbstoffe; Primärflockung; synergistisches Flockungsmittelgemisch; Polyphosphat; teilacyliertes lineares Polyethylenimin;

Polydimethyldiallylammoniumchlorid; Alkalimetallsalz; Poly-N-methyl,N,N-diethylaminoethylacrylat

(57) Die Erfindung betrifft ein Flockungsmittel und ein Verfahren zur Primärflockung von kationischen Farbstoffen in wäßriger Phase unter Verwendung eines Umsetzungsproduktes aus Polyphosphaten und kationischen Polyelektrolyten sowie gegebenenfalls Alkalimetallsalzen.

Patentansprüche:

1. Flockungsmittel zur Abtrennung suspendierter Feststoffe und gelöster kationischer Farbstoffe aus wäßrigen Systemen, mit Ionenstärken $< 0,5 \text{ Mol/l}$, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Flockungsmittel ein Umsetzungsprodukt ist, das aus Natriumpolyphosphat mit Polymerisationsgraden von 20 bis 40 und teilacyliertem linearen Polyethylenimin der allgemeinen Formel I,



- in der $\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_6H_5 bedeutet und das Verhältnis n/m $0 < n/m < 1$ beträgt, oder Polydimethyldiallylammoniumchlorid oder Poly-N-methyl,N,N-diethylaminoethylacrylat als kationische Polyelektrolyten besteht, hergestellt, in dem 1 bis 50 g kationisches Polymer in 1000 ml Wasser bei Temperaturen von bis zu 343 K – gegebenenfalls in Gegenwart von 0,05 bis 2,0 Mol/l eines niedermolekularen Elektrolyten vorgelegt werden – dem unter Vermischen bei Temperaturen unter 373 K Natriumphosphat mit Polymerisationsgraden von 20 bis 40 in solcher Menge zugesetzt werden, daß das molare Verhältnis von polymergebundenen kationischen zu polymergebundenen anionischen Gruppen 0,1 bis 1,0 beträgt und die Komponenten in einer wäßrigen Lösung von 1 bis 50 g/1000 ml vorliegen.
2. Flockungsmittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das molare Verhältnis x der kationischen zu den anionischen Gruppen $0,1 < x < 0,9$ beträgt.
3. Flockungsmittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die bevorzugte Konzentration des Natriumchlorids 0,2 bis 1,5 Mol/l beträgt.
4. Verfahren zur Abtrennung suspendierter Feststoffe und gelöster kationischer Farbstoffe aus wäßrigen Systemen mit Ionenstärken $< 0,5 \text{ Mol/l}$, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Flockungsmittel ein Umsetzungsprodukt aus Natriumpolyphosphat mit Polymerisationsgraden von 20 bis 40 und teilacyliertem linearen Polyethylenimin der allgemeinen Formel I, Polydimethyldiallylammoniumchlorid oder Poly-N-methyl,N,N-diethylaminoethylacrylat als kationische Polyelektrolyte mit einem molaren Verhältnis von polymergebundenen kationischen zu polymergebundenen anionischen Gruppen von 0,1 bis 1,0 in eine wäßrige Lösung mit einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 g/100 ml und gegebenenfalls unter Zusatz von 0,05 bis 2,0 Mol/l Natriumchlorid, unter homogener Verteilung, in das zu flockende wäßrige System in Mengen von 0,5 bis 200 g Flockungsmittelfeststoff bezogen auf 10^6 g Feststoffe enthaltende Suspension in üblicher Weise einmalig oder portionsweise eingetragen und anschließend das System 10 bis 20 min schonend durchmischt, bevor 2 bis 10 min sedimentiert und nach der Sedimentation die Flockung aufgearbeitet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Anwendungsbereich der Erfindung ist die Flockung kolloider Feststoffsuspensionen in Wasser sowie die Abtrennung von Farbstoffen, speziell von kationischen Farbstoffen aus wäßrigen Lösungen, mit dem Ziel der Entfernung solcher Substanzen aus wäßrigen Systemen, z.B. im Rahmen der Abwasserbehandlung oder auch der Aufkonzentration und Anreicherung solcher Substanzen mit dem Ziel ihrer Weiterverwertung.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Ausflockung suspendierter Feststoffteilchen aus wäßrigen Suspensionen sind heute eine Reihe prinzipieller Möglichkeiten und eine Vielzahl von zur Realisierung dieser Möglichkeiten geeignete Stoffe („Flockungsmittel“) bekannt. Hierbei handelt es sich zum einen um sogenannte Primärflockungsmittel, die, wie z.B. bestimmte Metallhydroxide oder bestimmte ampholytische Polymere, in einem bestimmten pH-Bereich selbst eine unlösliche Fällung ausbilden und dabei die zu flockenden suspendierten Partikel bei ihrer Sedimentation mitreißen. Zum anderen ist es möglich, mit verschiedenen Arten wasserlöslicher Polymere, wie z.B. hochmolekulare Polyacrylamide bzw. kationisch oder anionisch modifizierte Polyacrylamide, die suspendierten Feststoffteilchen zu größeren Flocken zu aggregieren und auf diese Weise zu einer raschen Sedimentation zu veranlassen. Dieses Prinzip, bei dem das Flockungsmittel im wäßrigen Medium klar löslich ist und eine Fällung erst durch Wechselwirkung

zwischen Flockungsmittel und den zu flockenden Partikeln entsteht, läßt sich in vielen Fällen durch Einbeziehung elektrostatischer Kräfte zwischen Flockungsmittel und den zu flockenden Partikeln besonders wirksam gestalten, da die zu flockenden Partikel zumeist elektrische Oberflächenladungen tragen, deren Neutralisation den Koagulations- und Sedimentationsprozeß fördert. Als Flockungsmittel werden daher besonders häufig ionische Polymere, insbesondere kationische Polyelektrolyte, wie z. B. kationisch modifizierte Polyacrylamide, kationisch modifizierte Stärken, Polyethylenimin oder Polydimethyldiallylammoniumchlorid eingesetzt, da die suspendierten und zu flockenden Partikel in vielen Fällen negative Oberflächenladungen tragen. In verschiedenen Fällen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, anionische und kationische Polymere bzw. anionische und kationische Gruppen an einem Polymer zu kombinieren, um eine rasche und vollständige Flockung zu erreichen. Derartige Kompositionen wurden beispielsweise als sogenannte „Binärhilfsmittel“ für die Papierindustrie vorgeschlagen.

Nach DD 267 024 kann eine Primärflockung durch Temperaturvariation erzielt werden. Eine Temperierung ist aber ökonomisch und technisch aufwendig und schränkt außerdem die Anwendung des Verfahrens auf temperaturbeständige Komponenten ein. Grenzen der Anwendbarkeit sind allgemein dadurch gegeben, daß nur suspendierte Partikel, nicht aber molekular gelöste Stoffe aus wäßrigen Systemen durch solche Flockungsprozesse entfernt werden können, obwohl heute aus rheologischen Gründen eine effektive Entfernung bestimmter gelöster Stoffe aus wäßrigen Systemen, z. B. von Farbstoffen aus Färbereiabwässern, von erheblichem Interesse ist. Eine Ausnahme stellt hier das durch DD-PS 217 197 geschützte organische Primärflockungsmittel dar, das durch Umsetzung von Polyacrylnitril mit Dicyandiamid gewonnen wird und am Makromolekül sowohl anionische als auch kationische Gruppen aufweist. Dieses Produkt eignet sich nicht nur zur Flockung der verschiedensten kolloiddispersen Feststoffteilchen aus wäßrigen Suspensionen, sondern hat sich auch zur Bindung und Ausfällung verschiedenartiger Feststoffe aus wäßrigen Systemen als geeignet erwiesen. Als nachteilig ist hier allerdings, entsprechend dem Polyampholytcharakter des Primärflockungsmittels, die Notwendigkeit des Einsatzes aus aggressiven Lösungen heraus.

Bekannt ist ferner die Verwendung eines Gemisches aus Polyethylenimin oder Polydimethyldiallylammoniumsalzen mit niedermolekularen Phosphaten zur Anwendung bei Normaltemperaturen (JP-OS 60-102 993).

Von Nachteil sind hierbei die notwendigen höheren Einsatzmengen an Flockungsmittel bzw. der geringere Wirkungsgrad des Mittels im Flockungsverfahren hinsichtlich Qualität der Ausflockung und Geschwindigkeit des Flockungsprozesses.

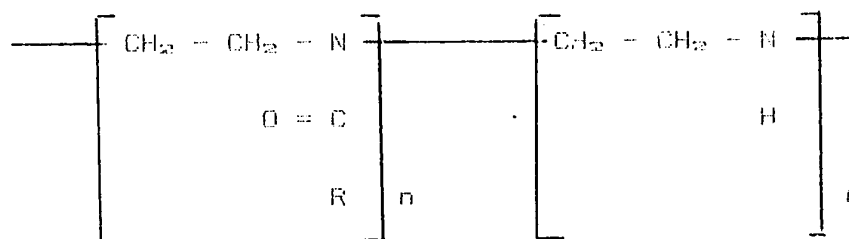
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines technisch einfach und ökonomisch vorteilhaft anzuwendenden Flockungsmittels und eines Verfahrens zur Flockung suspendierter Feststoffe und gelöster kationischer Farbstoffe aus wäßrigen Systemen unter Verwendung nicht giftiger, handelsüblich leicht verfügbarer Zusatzmittel.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Verwendung untoxischer Polymere und unter Nutzung des Prinzips der elektrostatischen Wechselwirkung ein polymeres und leicht abbaubares Flockungsmittel und ein Verfahren zur Flockung zu entwickeln, das in der Lage ist, bei geringer Einsatzmenge in einem weiten pH-Bereich sowohl suspendierte Feststoffteilchen als auch kationisch gelöste Farbstoffe aus wäßrigen Systemen durch Aggregation und Sedimentation zu entfernen.

Die Erfindung basiert darauf, daß die Umsetzungsprodukte von Polyphosphaten mit teilacyliertem linearem Polyethylenimin der allgemeinen Formel I,



in der R = CH₃ oder C₆H₅ bedeutet und das Verhältnis n/m 0 < n/m < 1 beträgt, oder Polydimethyldiallylammoniumchlorid oder Poly-N-methyl,N,N-diethylaminoethylacrylat bei Verwendung eines molaren Verhältnisses kationischer zu anionischen Gruppen im Produkt 0,10 bis 1,0, das Reaktionsprodukt nicht nur flüssig dosierbar bleibt, sondern überraschenderweise ein effektives Flockungsmittel für suspendierte Partikel darstellt und gleichzeitig in der Lage ist, bestimmte Klassen von organischen Farbstoffen, insbesondere kationischen Farbstoffe aus wäßrigen Systemen mit Ionenstärken < 0,5 Mol/l zu entfernen. Als Polyphosphate eignen sich kommerzielle Produkte mit Polymerisationsgraden zwischen 20 und 40.

Als kationische Unterschußkomponente für die Bildung des Polyelektrolytkomplexes haben sich vor allem Polykationen mit einem mittleren Ladungsabstand < 0,5 µm bewährt.

Die Herstellung des Flockungsmittelansatzes aus kationisch modifiziertem Polyphosphat läßt sich auch in Gegenwart niedermolekularer Elektrolyte, insbesondere von Natriumchlorid vornehmen, wobei durch einen solchen Zusatz die Flockungswirkung in keinem Falle verschlechtert und in vielen Fällen sogar verbessert wird.

Gegenüber anderen bisher beschriebenen Lösungswegen weist das erfindungsgemäße Verfahren folgende Vorzüge auf:

- Verwendung von Chemikalien, die keine toxischen Eigenschaften aufweisen und unter denen die Hauptkomponente, das Polyphosphat, leicht abbaubar ist;
- geringer Chemikalieneinsatz bei sehr einfacher Herstellbarkeit und guter Dosierbarkeit des Flockungsmittelansatzes;

- sehr vielseitige Anwendbarkeit auf Feststoffsuspensionen organischer und anorganischer Natur bei gleichzeitig gegebener Möglichkeit einer Entfernung gelöster kationischer Farbstoffe.

Es wird zunächst eine wässrige Lösung des kationischen Polymers von 1 bis 50 g/1000 ml Wasser, insbesondere 8 bis 12 g/1000 ml Wasser hergestellt, wobei auf eine Temperatur bis zu 343 K erwärmt wird und gegebenenfalls ein wasserlöslicher niedermolekularer Elektrolyt, vorzugsweise NaCl, in einer Konzentration von 0,05 bis 2 Mol/l, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Mol/l mit aufgelöst wird. Dieser Lösung wird nun unter mechanischer Rührung bei Temperaturen unter 373 K festes wasserlösliches handelsübliches Polyphosphat, vorzugsweise Natriumpolyphosphat, in einer solchen Menge zugesetzt, daß das molare Verhältnis der polymergebundenen kationischen zu den anionischen Gruppen zwischen 0,1 und 1,0 liegt. Das Polyphosphat löst sich bei dieser Prozedur, und eine flüssig dosierbare Lösung entsteht. Der Flockungsmittelansatz wird zweckmäßigerweise unmittelbar nach seiner Herstellung verwendet, kann aber auch in der vorliegenden Form bei Raumtemperatur bis zu 7 Tagen gelagert werden.

Das so hergestellte Flockungsmittel wird in Mengen von 0,5 bis 200 g Feststoff pro 10^6 g Farbstoffe enthaltendes und zu reinigendes Wasser unter homogener Verteilung des Flockungsmittels durch Rühren zugesetzt und 5 bis 40 Minuten, vorzugsweise 10 bis 20 Minuten, schonend durchmischt, bevor man in bekannter Verfahrensweise sedimentieren läßt. Bei der Flockung und Abtrennung gelöster kationischer Farbstoffe werden makroskopische, gut abbaubare Flocken erhalten.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In 100 ml einer Schlammkreidesuspension (1 g/1000 ml Wasser) wurden bei 293 K unter Rühren 200 µl eines Umsetzungsproduktes einer Lösung eines linearen teilacylierten Polyethylenimins (1 g/100 ml Wasser und $n/m = 0,1$) mit einem Natriumpolyphosphat gegeben, wobei das molare Verhältnis x von Imino- zu Phosphatgruppen 0,7 beträgt.

$$x = 0,7$$

Sedimentierter Anteil der Schlammkreidesuspension nach 20 min Rührzeit und 5 min Sedimentationsphase: 86 %

Beispiel 2

In 100 ml einer Schlammkreidesuspension (1 g/1000 ml Wasser) wurden bei 293 K unter Rühren 200 µl eines Umsetzungsproduktes einer Polydimethyldiallylammoniumchlorid-Lösung (1 g/100 ml Wasser) mit einem Natriumpolyphosphatzusatz gegeben, wobei das molare Verhältnis x von Ammonium- zu Phosphatgruppen aus den nachfolgenden Versuchsausführungen hervorgeht.

a) $x = 0,5$

Sedimentierter Anteil der Schlammkreidesuspension nach 20 min Rührzeit und 5 min Sedimentationsphase: 20 %

b) $x = 0,25$

Sedimentierter Anteil der Schlammkreidesuspension nach 20 min Rührzeit und 5 min Sedimentationsphase: 54 %

c) $x = 0,13$

Sedimentierter Anteil der Schlammkreidesuspension nach 20 min Rührzeit und 5 min Sedimentationsphase: 90 %

Beispiel 3

In 100 ml einer Schlammkreidesuspension (1 g/1000 ml Wasser) wurden bei 293 K unter Rühren eine Poly-N-methyl-,N,N-diethylaminoethylacrylat-Lösung (1 g/100 ml) mit einem Natriumpolyphosphatzusatz gegeben, wobei das molare Verhältnis x von Ammonium- zu Phosphatgruppen nachstehend aufgeführt ist.

a) $x = 0,5$ in Wasser, Volumenzugabe 200 µl

Sedimentierter Anteil der Schlammkreidesuspension nach 20 min Rührzeit und 5 min Sedimentationsphase: 40 %

b) $x = 1,0$ in Wasser, Volumenzugabe 200 µl

Sedimentierter Anteil der Schlammkreidesuspension nach 20 min Rührzeit und 5 min Sedimentationsphase: 10 %

c) $x = 1,0$ in n NaCl, Volumenzugabe 200 µl

Sedimentierter Anteil der Schlammkreidesuspension nach 20 min Rührzeit und 5 min Sedimentationsphase: 30 %

d) $x = 1,0$ in 1 n NaCl, Volumenzugabe 100 µl

Sedimentierter Anteil der Schlammkreidesuspension nach 20 min Rührzeit und 5 min Sedimentationsphase: 55 %

Beispiel 4

In 10 ml einer Methylenblaulösung (1 g kationischer Farbstoff/1000 ml Wasser) wurde 100 µl einer Polykationlösung (1 g/100 ml Wasser) mit einem Natriumpolyphosphatzusatz gegeben, wobei das molare Verhältnis x von Ammonium- zu Phosphatgruppen aus den nachfolgenden Ausführungen hervorgeht.

a) Polykation: Lineares teilacyliertes Polyethylenimin ($n/m = 0,1$)

$$x = 0,7$$

Sedimentierter Anteil der Farbstofflösung: 70 %

b) Polykation: Polydimethyldiallylammoniumchlorid

$$x = 0,13$$

Sedimentierter Anteil der Farbstofflösung: 80 %