



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 285 497 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 / 319 979 4	(22)	21.09.88	(45)	19.12.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1086, DD
(72)	Kötz, Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Gohlke, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem.; Philipp, Burkart, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD
(73)	Institut für Polymerenchemie „Erich Correns“ der Akademie der Wissenschaften, Kantstraße 55, Teltow, 1530, DD
(74)	siehe (73)

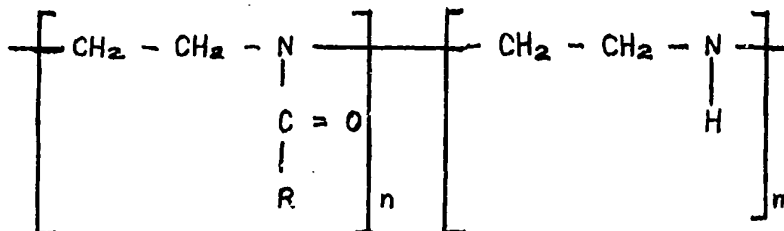
(54) Flockungsmittel zur Primärflockung suspendierter Wasserinhaltsstoffe

(55) Flockungsmittel für suspendierte Wasserinhaltsstoffe; temperaturinduzierte Primärflockung; synergistisches Flockungsmittelgemisch; Alkalisalze anionischer Polymere; lineares Polyethylenimin; teilacyliertes lineares Polyethylenimin

(57) Die Erfindung betrifft ein Flockungsmittel zur Primärflockung von suspendierten Wasserinhaltsstoffen durch eine temperaturinduzierte Flockung unter Verwendung einer Flockungsmittelmischung aus linearem oder linearem teilacyliertem Polyethylenimin und Alkalisalzen anionischer Polymere.

Patentanspruch:

Flockungsmittel zur Primärflockung suspendierter Wasserinhaltsstoffe in wäßrigen Medien, unter Verwendung von linearem teilacyliertem oder linearem nichtacyliertem Polyethylenimin der allgemeinen Formel I,



wobei das Verhältnis n/m $1 < n/m < 10$ beträgt und $R = \text{CH}_3$ oder C_6H_5 bedeutet, gekennzeichnet dadurch, daß das Flockungsmittel aus einer Mischung aus wäßriger Polyethyleniminlösung und wasserlöslichen Alkalisalzen der Carboxymethylcellulose mit einem Substitutionsgrad $> 0,6$, der Polyphosphorsäure oder der Polyacrylsäure im molaren Verhältnis x von Phosphat- und/oder Carboxyl- zu Iminogruppen $0,01 < x < 0,9$ besteht, auf eine Applikationstemperatur $338\text{ K} < T < 358\text{ K}$ eingestellt ist und in Mengen von 10 bis 200 g Flockungsmittelfeststoff, bezogen auf 10^6 g Suspension, vorliegt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Flockungsmittel zur Primärflockung suspendierter Teilchen aus wäßrigen Medien.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Anorganische Primärflockungsmittel wie Eisen-III-chlorid und Aluminiumsulfat sind seit langem bekannt und werden für verschiedene technische Flockungsvorgänge benutzt.

Nachteil dieser anorganischen Flockungsmittel ist eine nicht vollständige Ausflockung und ein begrenztes Anwendungsgebiet. Weiter bekannt ist ein organisches Primärflockungsmittel auf Basis von Polyacrylnitril, bei dem durch Variation des pH-Wertes eine Einschlußflockung erzielt wird, indem der als Flockungsmittel verwendete Polyampholyt wasserunlöslich wird und in Form sehr großer, voluminöser Flocken Wasserinhaltsstoffe umhüllt und sedimentiert oder flotiert (DD-PS217 197).

Als nachteilig erweist sich hierbei die Notwendigkeit der Auflösung des Flockungsmittels in aggressiven Medien (Säuren oder Basen) und die notwendige pH-Wertänderung während des Flockungsvorganges.

Ein umweltfreundliches Verfahren unter schonenden Bedingungen zur Primärflockung mittels Temperaturvariation durch Anwendung von linearem teilacyliertem und/oder linearem nichtacyliertem Polyethylenimin wurde beschrieben, bei der sich die hohe Flockungsmitteldosierung (4–6%ige Lösung der Fällungskomponente) sowie eine nur partielle Flockung der suspendierten Partikel als nachteilig erweist.

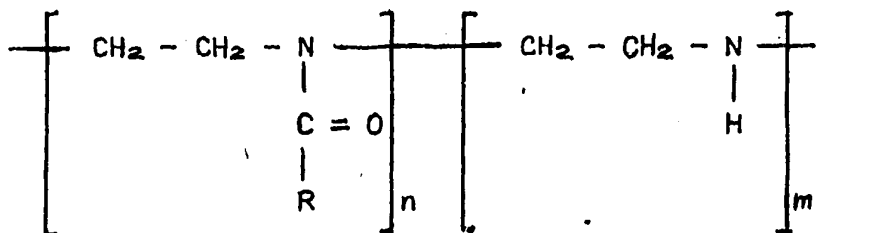
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Flockungsmittel zur Primärflockung suspendierter Partikel in wäßriger Phase zu entwickeln das rationeller in seiner Anwendung und ökonomisch vorteilhafter ausgestaltet ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein in der Wirkung verbessertes und technisch einfach handhabbares Flockungsmittel zur temperaturinduzierten Primärflockung kolloid suspendierter Partikel aus wäßrigen Systemen mittels wäßriger Polymermischungen aus linearem teilacyliertem oder linearem nichtacyliertem Polyethylenimin und einer Zusatzkomponente zu entwickeln.

Es wurde gefunden, daß eine Mischung aus linearem teilacyliertem oder linearem nichtacyliertem Polyethylenimin der allgemeinen Formel I



in der R = CH₃ oder C₆H₅ bedeutet und das Verhältnis n/m $1 < n/m < \infty$ beträgt, überraschenderweise mit Alkalisalzen geeigneter anionischer Polymere oder deren Gemische, wie z. B. der Carboxymethylcellulose, Polyphosphorsäure oder Polyacrylsäure bei Temperaturen $> 65^\circ\text{K}$, vorzugsweise $338^\circ\text{K} < T < 358^\circ\text{K}$, gelöst vorliegt und durch Temperaturvariation in Form eines Primärflockungsmittels suspendierte Wasserinhaltsstoffe auszufällen vermag, wobei 10–200 g Feststoff des Flockungsmittels auf 10⁶ g der wäßrigen Phase mit $\text{pH} > 7$ und einer Temperatur $T < 308^\circ\text{K}$ unter Durchmischung zu dosieren ist. Derartige flockende Systeme lassen sich unter Verwendung der genannten anionischen Polymere mit Produkten handelsüblicher Molmasse erhalten. Der Vorteil der Erfindung besteht in einer vollständigeren Ausflockung suspendierter Wasserinhaltsstoffe bei vermindertem Flockungsmiteinsatz.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In 100 ml einer Schlämmerkidesuspension (1 g Schlämmerkide/1000 ml Wasser) wurden bei 293 K unter Rühren 200 µl einer Mischung einer linearen Polyethyleniminlösung nach Formel I (10 g/1000 ml Wasser) mit einem Verhältnis $n/m = 0,1$ und R = CH₃ und Natriumcarboxymethylcellulose mit einem Substitutionsgrad von 1,0 gegeben, wobei das molare Verhältnis x von Carboxyl- zu Iminogruppen aus den nachfolgenden Versuchsbeispielen hervorgeht.

- a) $x = 0,1$
sedimentierter Anteil der Schlämmerkidesuspension nach 4 Minuten Rührzeit und 2minütiger Sedimentationsphase = 27%
- b) $x = 0,39$
sedimentierter Anteil der Schlämmerkidesuspension nach 20 Minuten Rührzeit: 56,5%
- c) $x = 0,5$
sedimentierter Anteil der Schlämmerkidesuspension nach 20 Minuten Rührzeit: 24%

Beispiel 2

In 100 ml einer Schlämmerkidesuspension (1 g Schlämmerkide/1000 ml Wasser) wurden bei 293 K unter Rühren 200 µl einer Mischung einer linearen Polyethyleniminlösung nach Formel I (10 g/1000 ml Wasser) mit einem Verhältnis $n/m = 0,1$ und R = CH₃ und Natriumcarboxymethylcellulose mit einem Substitutionsgrad von 0,66 gegeben.

Molares Verhältnis x von Carboxyl- zu Iminogruppen: $x = 0,12$ sedimentierter Anteil der Schlämmerkidesuspension nach 20 Minuten Rührzeit: 53%.

Beispiel 3

In 100 ml einer Cellulosesuspension (1 g/1000 ml Wasser) wurden bei 293 K unter Rühren 200 µl einer Mischung einer linearen Polyethyleniminlösung nach Formel I (10 g/1000 ml Wasser) mit einem Verhältnis $n/m = 0,1$ und R = CH₃ und einer Natriumcarboxymethylcellulose mit einem Substitutionsgrad von 1,0 gegeben.

Molares Verhältnis x von Carboxyl- zu Iminogruppen: $x = 0,18$ sedimentierter Anteil der Cellulosesuspension nach 20 Minuten Rührzeit: 80%.

Beispiel 4

In 100 ml einer Zellstoffsuspension (1 g HEWETEN/1000 ml Wasser) wurden bei 293 K unter Rühren 100 µl einer Mischung einer linearen Polyethyleniminlösung nach Formel I (10 g/1000 ml Wasser) mit einem Verhältnis $n/m = 0,1$ und R = CH₃ und Natriumcarboxymethylcellulose mit einem Substitutionsgrad von 1,0 gegeben.

Molares Verhältnis x von Carboxyl- zu Aminogruppen: $x = 0,18$ sedimentierter Anteil der Zellstoffsuspension nach 20 Minuten Rührzeit: 63%.

Beispiel 5

In 100 ml einer Schlämmerkidesuspension (1 g Schlämmerkide/1000 ml Wasser) wurden bei 293 K unter Rühren 200 µl einer Mischung einer linearen Polyethyleniminlösung nach Formel I (10 g/1000 ml Wasser) mit einem Verhältnis $n/m = 0,1$ und R = C₆H₅ und Natriumpolyphosphatzusatz mit einem Polymerisationsgrad von 41 gegeben, wobei das molare Verhältnis x von Phosphat- zu Iminogruppen aus den nachfolgenden Versuchsbeispielen hervorgeht.

- a) $x = 0,37$
sedimentierter Anteil der Schlämmkreidesuspension nach 20 Minuten Rührzeit: 38%
- b) $x = 0,37$
sedimentierter Anteil der Schlämmkreidesuspension nach 4 Minuten Rührzeit und 2 Minuten Sedimentationszeit: 45%
- c) $x = 0,72$
sedimentierter Anteil der Schlämmkreidesuspension nach 4 Minuten Rührzeit und 2 Minuten Sedimentationszeit: 45%

Beispiel 6

In 100 ml einer Schlämmkreidesuspension (1 g Schlämmkreide/1000 ml Wasser) wurden bei 293 K unter Rühren 200 μ l einer Mischung einer linearen Polyethyleniminlösung nach Formel I (10 g/1000 ml Wasser) mit einem Verhältnis $n/m = 0,1$ und $R = CH_3$ und Natriumpolyacrylatzusatz gegeben, wobei das molare Verhältnis x von Carboxyl- zu Iminogruppen aus den nachfolgenden Versuchsbeispielen hervorgeht.

- a) $x = 0,05$
sedimentierter Anteil der Schlämmkreidesuspension nach 20 Minuten Rührzeit: 12%
- b) $x = 0,11$
sedimentierter Anteil der Schlämmkreidesuspension nach 20 Minuten Rührzeit: 18%
- c) $x = 0,22$
sedimentierter Anteil der Schlämmkreidesuspension nach 20 Minuten Rührzeit: 68%
- d) $x = 0,72$
sedimentierter Anteil der Schlämmkreidesuspension nach 10 Minuten Rührzeit: 79%