(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 764 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 1/56
C 02 F 1/58

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 02 F / 336 725 5 (22) 29.12.89 (44) 12.03.92

(71) siehe (73)
(72) Gohlke, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem.; Bischoff, Carmen; Dautzenberg, Herbert, Dr. Dipl.-Chem.; Rother, Gudrun, Dr. Dipl.-Phys.; Jobmann, Monika, Dipl.-Ing., DE
(73) Institut für Polymerenchemie „Erich Correns", O - 1530 Teltow-Seehof, DE
(74) siehe (73)

(54) Verfahren zur Flockung und Abtrennung suspendierter Feststoffe und/oder gelöster Substanzen aus stark sauren Wässern

(55) suspendierte Feststoffe; gelöste Substanzen; Flockung; Abtrennung; saure Wässer

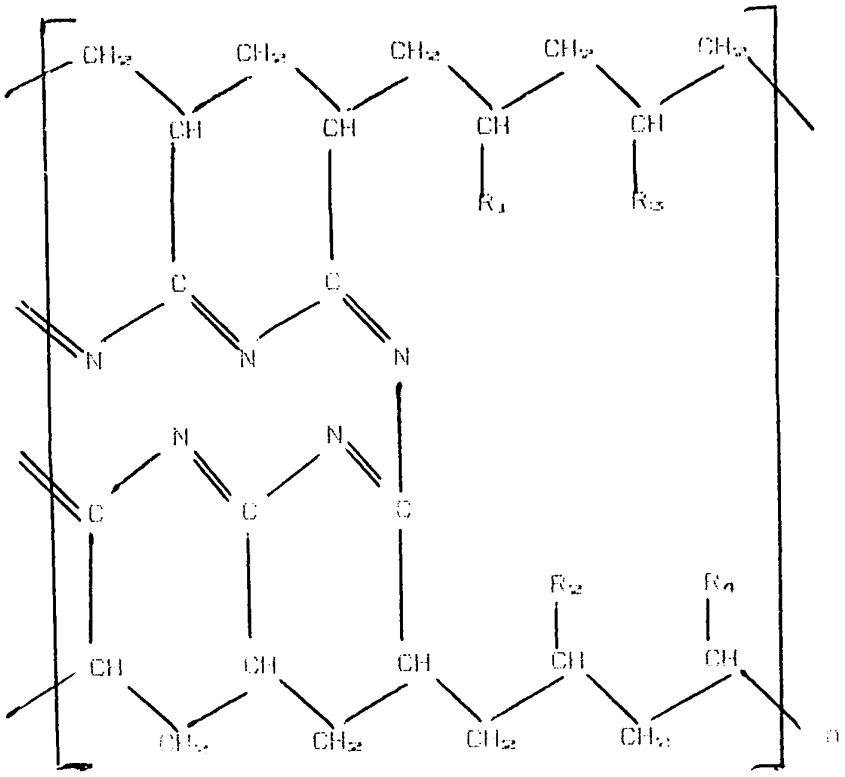
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Flockung und Abtrennung suspendierter Feststoffe und gelöster Substanzen aus sauren Wässern mit *p*H-Werten > = 1,3, wobei die Flockungsfähigkeit eines an sich bekannten organischen Primärflockungsmittels nach EP 0148295, das durch Modifizierung von Polyacrylnitril (PAN) und Dicyandiamid (DCD) hergestellt wurde, im sauren Bereich erhöht wird. Die Aufgabe wird gelöst, indem dem zu flockenden Wasser das bekannte Primärflockungsmittel PAN-DCD und Sulfationen in Konzentrationen von 0,001–0,1 mol Sulfat/g des Flockungsmittels zugesetzt werden.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentanspruch:

Verfahren zur Flockung und Abtrennung suspendierter Feststoffe und/oder gelöster Substanzen aus sauren Wässern auf der Basis von Acryloguanamin-Copolymeren (PAN-DCD) nach EP 0148295 der Formel I,



(I)

mit R_1 = $-C\equiv N$
R_2 = Guanamin oder Guaniminhydrochlorid
R_3 = $-C(=NH)-NH-C(=NH)-NH-CH$
R_4 = $-CONH_2$, COOH und
n = 5 bis 150 (Polymerisationsgrad),
die durch Modifizierung von Polyacrylnitril und Dicyandiamid in wäßriger Suspension hergestellt werden, und in verdünnter Natronlauge klar löslich sind, in Konzentrationen von 0,1 bis 1 000 mg/l bei 0 bis 100°C, **gekennzeichnet dadurch,** daß dem zu flockenden sauren Wasser die alkalische Lösung des PAN-DCD und eine Sulfationen enthaltende Lösung oder das Sulfat in Form des löslichen Salzes in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Mol Sulfat/g PAN-DCD nacheinander oder gemeinsam als Lösung zugesetzt werden und anschließend in der wäßrigen Phase bei *p*H-Werten ab 1,3 in bekannter Weise geflockt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Flockung und Abtrennung suspendierter Feststoffe und gelsöter Substanzen aus sauren Wässern, wobei der Einsatzbereich der als Primärflockungsmittel bekannten Acryloguanimin-Copolymere dahingehend erweitert wird, daß man bereits bei *p*H-Werten ab 1,3 einen hohen Kläreffekt erzielt.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Anwendung von Acryloguanamin-Copolymeren als Primärflockungsmittel ist aus DD-PS 217 195 bekannt. Es ist als saure Lösung den wäßrigen Medien bei einem *p*H-Wert ab 2 und bei Temperaturen oberhalb des Gefrierpunktes zuzusetzen. Die Flockung in derart stark saurer Lösung mit einem ampholytischen Primärflockungsmittel ist schwierig, da sich die Flocken hier

nur langsam und unvollständig ausbilden. In Veröffentlichungen zur Anwendung dieses Primärflockungsmittels („Angew. Makromolekulare Chemie 141 [1986], 57–67, Wasserwirtschaft–Wassertechnik 5 [1988], 103–105") wird deshalb als Einsatzbereich ein *p*H = 3–9 angegeben. In diesem Bereich bewirkt das Flockungsmittel eine schnelle Sedimentation und eine gute Filtrierbarkeit des sich absetzenden Schlammes. In der Mehrzahl der Anwendungsfälle reicht dieses Anwendungsgebiet für die Abwasserreinigung aus. Es gibt aber auch Anwendungsfälle, bei denen eine Abtrennung suspendierter oder gelöster Stoffe aus stärker sauren Lösungen notwendig ist. Beispiele dafür sind aus der chemischen Industrie und aus der biochemischen Synthese organischer Säuren bekannt. In diesem Einsatzbereich ist die Anwendung des Acryloguanamin-Copolymers (PAN-DCD) technisch nicht möglich, da die Flockung hier bei *p*H-Werten <3 zu langsam und unvollständig einsetzt. Aus „Angew. Makromol. Chemie 141 (1986), 57–67 und aus Wasserwirtschaft–Wassertechnik 5(1988), 103" ist zum Einfluß von anorganischen Anionen auf das Acryloguanamin-Copolymer bekannt, daß das Carbonation und das Sulfation kettenverbrückend wirken und deshalb Unlöslichkeit des Flockungsmittels hervorrufen. Dem gegenüber verändern Halogenidionen und Phosphate das Lösungsverhalten des Flockungsmittel nicht.
Grundlagenuntersuchungen zum Lösungs- und Aggregationsverhalten des PAN-DCD-Flockungsmittels haben gezeigt, daß die Flockenbildung ohne Anwesenheit suspendierter Wasserinhaltsstoffe aus alkalischer Lösung zu Flocken mit ähnlichen strukturellen Parametern, wie aus saurer Lösung führt (H. Dautzenberg, U. Gohlke u. G. Rother, Angew. Makromol. Chem. 156 [1988], 163–178). Dabei ist aus Erfahrung bekannt, daß das dokumentierte Aggregationsverhalten der Polymermoleküle nicht zwangsläufig auch zu guten Flockungen und Abtrenndaten suspendierter Wasserinhaltsstoffe führt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisch günstiges Verfahren zu entwickeln, mit dem auf der Basis des nach EP 0148295 hergestellten Acryloguanamin-Copolymere in stark sauren Lösungen – insbesondere ab *p*-Werten ≧1,3 – ein hoher Kläreffekt durch die Flockung erzielt wird und z. B. Kreislaufprozesse unter Einsatz der sauren Lösungen möglich werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, auf der Basis von Acryloguanamin-Copolymeren nach EP 0148295 ein technisch einfach zu realisierendes Flockungsverfahren zu erarbeiten, daß in sauren Wässern – insbesondere ab *p*H = 1,3 – eine effektive Flockung ermöglicht und die sich häufig anschließende notwendige Neutralisation unterstützt.
Erfindungsgemäß wurde diese Aufgabe gelöst, indem dem sauren Wasser eine Kombination der bisher für die Ausflockung von Suspensionen nicht einsetzbaren alkalischen Flockungsmittellösung des Acryloguanamin-Copolymers (PAN-DCD), das durch Modifizierung von Polyacrylnitril mit Dicyandiamid hergestellt wurde, und saure (Carboxylgruppen) und basische Gruppen (Diaminotriazingruppen neben N-Carbimidoyl-N-Cyan-Guanidin-Gruppen) und polare Amidgruppen neben Nitrilgruppen enthält, und einer Sulfation enthaltenden Lösung in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 mol Sulfat/g des Flockungsmittels zugegeben werden. Das PAN-DCD wird in verdünnter Natronlauge in Konzentrationen von 0,1 bis 1000 mg/l aufgelöst. Für die Realisierung der erfindungsgemäßen Lehre ist es möglich, entweder die Sulfationen enthaltende Lösung bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, der PAN-DCD-Lösung zuzudosieren und beides intensiv zu vermischen, wobei eine homogene Lösung entsteht, oder das Sulfat separat als Feststoff in Form des Salzes oder als Lösung der zu flockenden wäßrigen Lösung zuzusetzen. Das durch den Sulfatzusatz veränderte Flockungsverhalten und das Ergebnis von Anwendungserprobungen zur Flockung in Wässern mit *p*H-Werten ≦3 ist in den folgenden Beispielen beschrieben.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1
Herstellung der Flockungsmittelkombination
10 g des trockenen Acryloguanoamincopolymeren werden in einem Liter N/10 Natronlauge oder in N/10 Kalilauge unter Rühren und Erwärmen auf 50°C gelöst. Dieser Lösung wird Natriumsulfat in Konzentrationen von 0,001 Mol Sulfat pro Gramm Flockungsmittel in weiteren Ansätzen bis zu 0,1 mol Natriumsulfat zugesetzt und gerührt, bis eine homogene klare Lösung entstanden ist.

Beispiel 2
Flockung von Kaolinsuspensionen ab *p*H = 1,3
Eine Kaolinsuspension mit 2 g Kaolin/l in Wasser mit einer Gesamthärte von 6°d. H. ist nach mehrstündigem Aufschlämmen bei 20°C über 1 Stunde stabil. Diese Suspension, die auf den gewünschten *p*H-Wert eingestellt wurde, wurde durch Zusatz der nach Beispiel 1 hergestellten Flockungsmittellösung geflockt.

Flockungsmittel PAN-DCD	gelöst in	Sulfatzusatz mol/g FM	*p*H-Wert nach Zugabe	Suspension Transparenz in %
20 mg/l	N/10 HCl	–	2,0	0
100 mg/l	N/10 NaOH	–	2,0	15
500 mg/l	N/10 NaOH	0,001	2,0	55
100 mg/l	N/10 NaOH	0,03	2,0	87
100 mg/l	N/10 NaOH	0,01	2,2	60
20 mg/l	N/10 NaOH	0,1	2,0	75
20 mg/l	N/10 NaOH	0,1	3,0	85
100 mg/l	N/10 NaOH	0,1	1,3	70

Die Messungen wurden in 100ml Lange-Kolorimeter-Küvetten vorgenommen, in denen zur Durchmischung des Flockungsmittels mit einem Magnetanker gerührt werden konnte. Die Transparenz in der Küvette wurde nach 5min Sedimentationsphase der geflockten Suspension bestimmt.

Beispiel 3
Eine nach Beispiel 2 hergestellte Kaolinsuspension wurde mit PAN-DCD in N/10 HCl nach Sulfatzusatz und intensiver Durchmischung des Flockungsmittelansatzes geflockt.

Flockungsmittel PAN-DCD	gelöst in	Sulfatzusatz mol/g FM	*p*H-Wert	Suspension Transparenz in %
200mg/l	N/10HCl	–	2	0
200mg/l	N/10HCl	0,1	2,1	30
200mg/l	N/10HCl	–	2,9	20

Beispiel 4
Eine nach Beispiel 2 hergestellte Kaolinsuspension wurde mit PAN-DCD in N/10 NaOH versetzt, anschließend der Suspension Sulfat separat zudosiert und in der Suspension homogen verteilt.

Flockungsmittel PAN-DCD	gelöst in	Sulfatzusatz mol/g FM	*p*H-Wert nach Zugabe	Suspension Transparenz in %
100mg/l	N/10NaOH	–	2	15
100mg/l	N/10NaOH	0,1 als Lsg. dosiert	2,1	70
100mg/l	N/10NaOH	0,1 als Feststoff dos.	2,1	60

Ein vergleichbares Ergebnis wird erreicht, wenn das Sulfat vor dem Flockungsmittel der wäßrigen Phase zugesetzt wird.

Beispiel 5
Zu einem simulierten Abwasser mit 100mg/l Crypurrot (*p*H-Wert des Abwassers 2,0) werden 300ppm einer 1%igen basischen PAN-DCD-Lösung, die 0,1 Mol/l Na_2SO_4 enthält, zugesetzt. Der nach Durchmischen entstehende Niederschlag wird abfiltriert. Er enthält 40mg/l Crypurrot.