



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 301 010 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

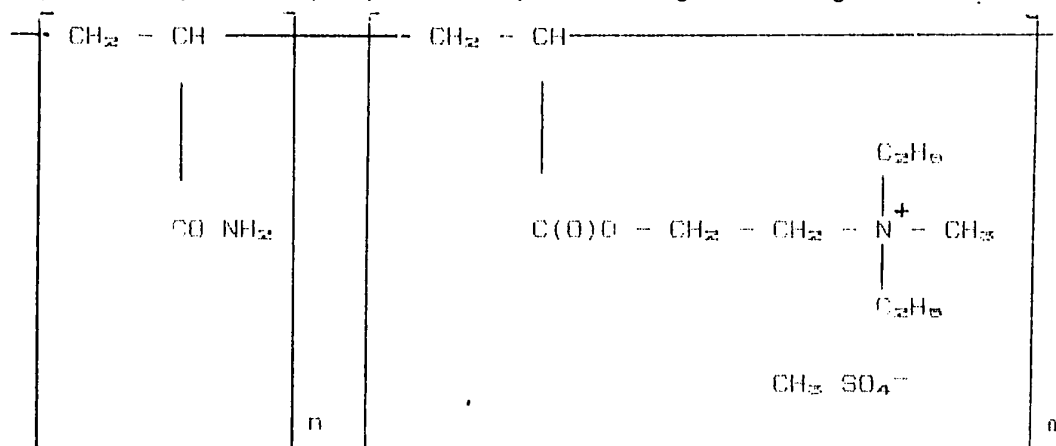
|      |                                                                                                               |      |            |      |            |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------------|------|------------|
| (21) | DD C 02 F / 319 982 5                                                                                         | (22) | 21. 09. 88 | (45) | 24. 09. 92 |
| (72) | Kötz, Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Gohlke, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem.; Philipp, Burkhard, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DE |      |            |      |            |
| (73) | Institut für Polymerenchemie, Kantstraße 55, O - 1530 Teltow-Seehof, DE                                       |      |            |      |            |
| (54) | <b>Primärflockungsmittel und Verfahren zur Flockung von in wäßrigen Systemen suspendierten Partikeln</b>      |      |            |      |            |

(55) Flockungsmittel für Suspensionen; Primärflockungsmittel; synergistisches Flockungsmittelgemisch; quaternäre Ammoniumgruppen enthaltende Polykationen; carboxylgruppenhaltige Polyanionen; niedermolekulare Salze; Alkalimetallsalze; Natriumpolyacrylat; Natriumpolyacrylsäure-Copolymere; kationisch modifizierte Polyacrylamide

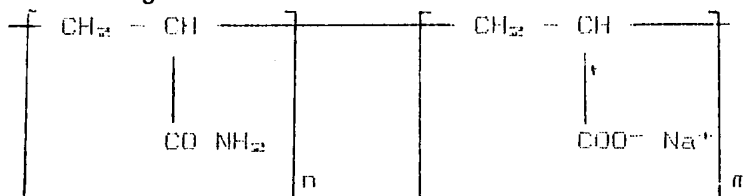
(57) Die Erfindung betrifft ein Primärflockungsmittel und ein Verfahren zur Flockung von suspendierten Wasserinhaltsstoffen unter Verwendung einer Flockungsmittelmischung aus mindestens einem quaternäre Ammoniumgruppen enthaltenden Polykation und einem carboxylgruppenhaltigen Polyanion, in Gegenwart niedermolekularer Salze.

**Patentansprüche:**

1. Primärflockungsmittel zur Flockung von in wäßrigen Systemen suspendierten Partikeln mit einer Gesamtionenstärke  $< 0,01$  Mol/l durch Polyelektrolytkomplexfällung, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Flockungsmittel aus einer homogenen wäßrigen Lösung von Copolymeren aus Acrylamid und N-Methyl-N,N-diethylaminoethylacrylat mit Methylsulfat als Gegenion der allgemeinen Formel II:



als Polykationen und Natriumpolyacrylat oder Natriumsalze der Acrylsäurecopolymere mit Acrylamid der allgemeinen Formel I:



als Polyanionen mit einem jeweils mittleren Abstand zwischen den Ladungszentren  $< 2,5$  nm in Konzentrationen zwischen 0,01 und 1 g/100 ml besteht, wobei das molare Verhältnis von kationischen zu anionischen Gruppen 0,2 bis 2,0 beträgt, und Natriumchlorid in Konzentrationen von 0,5 bis 2,0 Mol/l enthält.

2. Primärflockungsmittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polyelektrolytkonzentration 0,05 bis 0,5 g/100 ml beträgt.
3. Primärflockungsmittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Konzentration des Natriumchlorids 0,8 bis 1,5 Mol/l beträgt.
4. Primärflockungsmittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das molare Verhältnis von kationischen zu anionischen Gruppen 0,5 bis 2,0 beträgt.
5. Verfahren zur Flockung von in wäßrigen Systemen suspendierten Partikeln mit einer Gesamtionenstärke  $< 0,01$  Mol/l durch Polyelektrolytkomplexfällung, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Flockungsmittel aus Copolymeren aus Acrylamid und N-Methyl-N,N-diethylaminoethylacrylat mit Methylsulfat als Gegenion der allgemeinen Formel II als Polykationen und Natriumpolyacrylat oder Natriumsalze der Acrylsäurecopolymere mit Acrylamid der allgemeinen Formel I als Polyanionen mit einem jeweils mittleren Abstand zwischen den Ladungszentren  $< 2,5$  nm, in Konzentrationen zwischen 0,01 und 1,0 g/100 ml, wobei das molare Verhältnis von kationischen zu anionischen Gruppen 0,2 bis 2,0 beträgt, und Natriumchlorid in Konzentrationen von 0,5 bis 2,0 Mol/l besteht, wovon 0,05 bis 20 g Flockungsmittelfeststoff bezogen auf  $10^6$  g wäßriger Partikelsuspension in Form der 0,01 bis 1,0 g/100 ml enthaltenden wäßrigen Lösung unter homogener Verteilung in die zu flockende Suspension eingebracht werden, anschließend das System 5 bis 40 min schonend durchmischt und die Flockung in bekannter Weise sedimentiert und aufgearbeitet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Flockungsmittelansatz der Suspension in Mengen von 0,1 bis 5 g Flockungsmittelfeststoff bezogen auf  $10^6$  g wäßrige Partikelsuspension zugesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 und 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die zu flockende Suspension 10 bis 20 min schonend durchmischt wird.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Anwendungsgebiet der Erfindung ist in erster Linie die Reinigung von Abwässern unterschiedlicher Herkunft durch Entfernung darin suspendierter anorganischer oder organischer Stoffe, mit dem Ziel der Verringerung der Umweltbelastung und/oder der Wertstoffrückgewinnung. Daneben ist eine Anwendung der Erfindung zur Klärung wäßriger Lösungen unterschiedlicher Art und Verwendung durch Entfernen der eine Trübung verursachenden kolloidsuspendierten Substanzen in Betracht zu ziehen.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Flockung von in wäßrigen Suspensionen vorliegenden Partikeln sind heute eine Vielzahl kommerziell hergestellter Substanzen bekannt, bei denen es sich entweder um sogenannte Primärflockungsmittel, d. h. in situ erzeugte Fällungen von Metallhydroxiden, speziellen organischen Polymeren oder aber um Flockungsmittel auf Basis wasserlöslicher Polymere handelt, wobei durch Zugabe einer Lösung des Polymers zu dem zu flockenden System infolge Wechselwirkung mit den zu flockenden Produkten eine Ausfällung stattfindet. Im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind nur die letztgenannten Flockungsmittel von Interesse, bei denen es sich sowohl um anionische oder kationische als auch um nichtionische wasserlösliche Polymere handeln kann. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang Polyacrylamide und modifizierte Polyacrylamide, die u. a. in der Papierindustrie vielfältige Einsatzmöglichkeiten finden.

Nachteilig bei den bisher beschriebenen Produkten ist zum einen die meist gegebene Begrenzung auf einen bestimmten Einsatzzweck, z. B. von kationischen Flocculanten auf die Flockung von Partikel mit anionischer Oberflächenladung, zum anderen die Notwendigkeit des Einsatzes von sehr hochmolekularen Produkten mit einer relativ aufwendigen Herstellungsweise.

Relevant im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind vor allem solche ionischen Flockungsmittel, bei denen elektrostatische Wechselwirkungen nicht nur zwischen den zu flockenden Partikeln, sondern auch zwischen Flockungsmittelkomponenten bzw. flockungsaktiven Gruppen des Flockungsmittels auftreten und zu seiner Wirkung beitragen. Zu nennen ist hier neben der Tatsache, daß sogenannte binäre Flockungsmittel schon vor längerer Zeit für die Papierindustrie zur Abtrennung suspendierter Faserstoffe vorgeschlagen wurden, vor allem die Beobachtung japanischer Autoren (Suzuki, A.; Kashiki, I.; Ind. Eng. Chem. Res. [1987] 26, 1464-68), daß beim Vermischen wäßriger Lösungen von Polyethylenimin und Kalium-Polyvinylsulfat eine Polyelektrolytkomplexfällung auch außerhalb eines stöchiometrischen Mischungsverhältnisses stattfindet, wenn im System suspendierte Partikel als Keime wirken.

Im EP-PS 0055489 wird eine spezielle Vorgehensweise beim Einsatz binärer Flockungsmittel geschützt, bei der zunächst die anionische Komponente und erst später die kationische Komponente dem zu flockenden System zugesetzt wird und dabei eine bessere Wirkung als bei gleichzeitiger Zugabe beider Komponenten erzielt werden soll.

Neben den für das erfindungsgemäße Verfahren relevanten Ergebnissen und Erkenntnissen ist aus der Patentliteratur eine Reihe weiterer Lösungswege zur Flockung suspendierter Partikel bekannt, bei denen ebenfalls elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Komponenten oder Gruppen ionischer Flockungsmittel eine Rolle spielen, wobei eine verbrückende Wechselwirkung über divalente Gegenionen und/oder eine Löslichkeitsverschlechterung durch Gegenionenkonensation erzielt wird (JP-OS 62-114695 und 62-125893).

Am Rande zu erwähnen ist schließlich das im DD-PS 217197 geschützte ampholytische Umsetzungsprodukt von Polyacrylnitril und Dicyandiamid, das bei Applikation aus saurer oder alkalischer Lösung im neutralen bis schwach sauren pH-Bereich als organisches Primärflockungsmittel wirkt.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines hochwirksamen, technisch einfach und ökonomisch vorteilhaft anzuwendenden Flockungsmittels und eines Verfahrens zur Primärflockung wäßriger Suspensionen auf Basis kommerziell leicht verfügbarer ionischer Polymere.

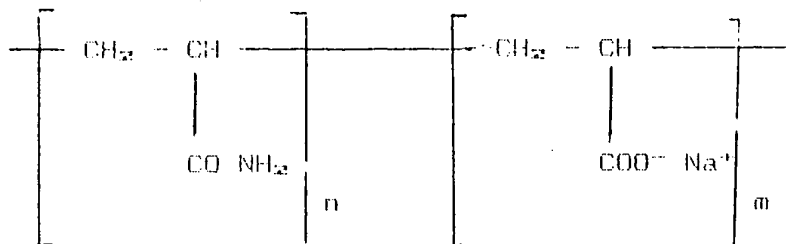
### Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabenstellung zugrunde, unter Nutzung des Prinzips der Polyelektrolytkomplexbildung zwischen anionischen und kationischen Polymeren, ohne spezielle Anforderungen an deren Molmasse ein Primärflockungsmittel und ein Verfahren zur Primärflockung zu entwickeln, die für einen breiten Einsatzzweck zur Flockung von Suspensionen mit Ionenstärken  $< 0,01 \text{ Mol/l}$  geeignet sind.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine homogene, optisch klare Lösung bildende Systeme aus anionischen und kationischen Polyelektrolyten, Natriumchlorid und Wasser beim Verdünnen mit einem anderen wäßrigen System eine hochaggregierte Polyelektrolytkomplexfällung mit ausgezeichneter Flockungswirkung liefern, wenn die Gesamtionenstärke des Systems  $< 0,01 \text{ Mol/l}$  und wenn das zweite wäßrige System suspendierte Partikel enthält, die im Zuge dieser Polyelektrolytkomplexbildung rasch ausgeflockt werden können.

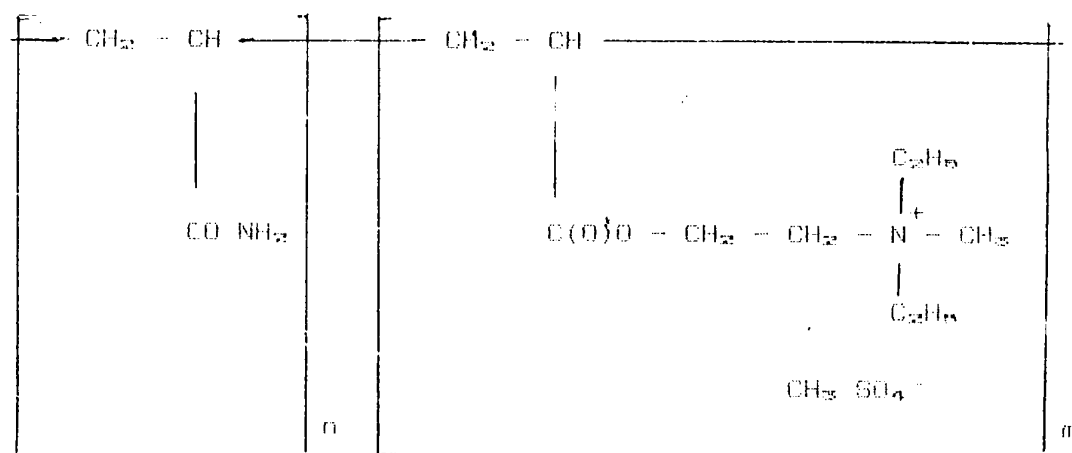
Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber früher beschriebenen Lösungswegen, insbesondere auch gegenüber der in EP-PS 0055489 beschriebenen Verfahrensweise, ist darin zu sehen, daß die suspendierten Partikel homogen umhüllt und von den hochaggregierten Polyelektrolytkomplexaggregaten mitgerissen und in Form großer, rasch sedimentierender Flocken aus dem System entfernt werden.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit einer Polyelektrolytlösung ist, daß das System in einer 0,5- bis 2,0molaren Natriumchloridlösung, homogen gelöst vorliegt und im Flockungsprozeß die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten groß genug sind, um in Gegenwart suspensierter Partikel schlagartig eine Polyelektrolytkomplexfällung zu bilden. Als anionische Komponente werden Natriumpolyacrylat oder Natriumsalze der Acrylsäurecopolymere mit Acrylamid der allgemeinen Formel I:



oder auch Carboxymethylcellulosen unterschiedlichen Substitutionsgrades, als konventionelle wasserlösliche polymere Hilfsmittel, als kationische Komponente werden die unten genannten Polymere mit quaternären Ammoniumgruppen eingesetzt, wobei auch hier keine besonderen Anforderungen an die Molmasse bestehen.

Die kationischen Polymere sind kationisch modifizierte Polyacrylamide wie Copolymere aus Acrylamid und N-Methyl-N,N-diethylaminoethylacrylat der allgemeinen Formel II:



Die Polymerkonzentration in den Komponentenlösungen des Flockungsmittelsystems kann grundsätzlich ohne Verlust der Wirkung in weiten Grenzen, etwa zwischen 0,01 und 1,0g/100ml variiert werden.

Als niedermolekularer Elektrolyt wird Natriumchlorid in einer molaren Konzentration zwischen 0,5 und 2,0 Mol/l eingesetzt. Zur Bereitung des Flockungsmittelansatzes ist es auch möglich, eine wäßrige Elektrolytlösung ausreichender Konzentration vorzulegen und in dieser dann nacheinander oder gleichzeitig die beiden Polyelektrolytkomponenten aufzulösen.

Von dem so bereiteten Flockungsmittelansatz werden jeweils soviel der zu flockenden Suspension bei Raumtemperatur unter homogener Verteilung des Flockungsmittels durch Rühren zugesetzt, daß der Feststoffgehalt des Flockungsmittels in der Suspension 0,05 bis 20 ppm, vorzugsweise 0,1 bis 5 ppm beträgt. Zur Förderung der Ausflockung wird die jetzt entstandene Trübe während 5 bis 40 min, vorzugsweise 10 bis 20 min gerührt und in bekannter Verfahrensweise sedimentiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich u. a. zur Abtrennung von Faserstoffen, von anorganischen Schwebstoffen aus wäßrigen Suspensionen, aber auch zur Abtrennung von Dispersionsfarbstoffen aus wäßrigen Systemen bewährt.

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1

100 bzw. 200 µl einer Polyanionen und Polykationen enthaltenden 1 n Natriumchloridlösung (1 g Polymer/100 ml) wurden 100 ml einer Schlammkreidesuspension (1 g/l) unter Rühren zugesetzt, wobei die anschließende Rührzeit 20 min betrug, der sich eine Sedimentationsphase von 5 min anschloß.

- |                                                                           |                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| a) Verwendetes Polykation:                                                | N-Methyl-N,N-diethylaminoethylpolyacrylat mit Methylsulfat als Gegenion  |
| Verwendetes Polyanion:                                                    | Copolymer nach Formel I mit einem Verhältnis n/m = 4                     |
| Molares Verhältnis von kationischen zu anionischen funktionellen Gruppen: | 1,3                                                                      |
| Zugesetzte Polymermenge:                                                  | 20 ppm                                                                   |
| Sedimentierter Anteil:                                                    | 70%                                                                      |
| b) Verwendetes Polykation:                                                | N-Methyl-N,N-diethylaminoethyl-polyacrylat mit Methylsulfat als Gegenion |
| Verwendetes Polyanion:                                                    | Copolymer nach Formel I mit einem Verhältnis n/m = 4                     |
| Molares Verhältnis von kationischen zu anionischen funktionellen Gruppen: | 1,0                                                                      |

|                                                                           |                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Zugesetzte Polymermenge:                                                  | 20 ppm                                                                   |
| Sedimentierter Anteil:                                                    | 65%                                                                      |
| c) Verwendetes Polykation:                                                | N-Methyl-N,N-diethylaminoethyl-polyacrylat mit Methylsulfat als Gegenion |
| Verwendetes Polyanion:                                                    | Copolymer nach Formel I mit einem Verhältnis $n/m = 8$                   |
| Molares Verhältnis von kationischen zu anionischen funktionellen Gruppen: | 2,2                                                                      |
| Zugesetzte Polymermenge:                                                  | 20 ppm                                                                   |
| Sedimentierter Anteil:                                                    | 60%                                                                      |
| d) Verwendetes Polykation:                                                | N-Methyl-N,N-diethylaminoethyl-polyacrylat mit Methylsulfat als Gegenion |
| Verwendetes Polyanion:                                                    | Copolymer nach Formel I mit einem Verhältnis $n/m = 8$                   |
| Molares Verhältnis von kationischen zu anionischen funktionellen Gruppen: | 2,0                                                                      |
| Zugesetzte Polymermenge:                                                  | 20 ppm                                                                   |
| Sedimentierter Anteil:                                                    | 62%                                                                      |
| e) Verwendetes Polykation:                                                | Copolymer nach Formel II mit einem Verhältnis $n/m = 4$                  |
| Verwendetes Polyanion:                                                    | Natriumpolyacrylat                                                       |
| Molares Verhältnis von kationischen zu anionischen funktionellen Gruppen: | 0,3                                                                      |
| Zugesetzte Polymermenge:                                                  | 20 ppm                                                                   |
| Sedimentierter Anteil:                                                    | 39%                                                                      |
| f) Verwendetes Polykation:                                                | Copolymer nach Formel II mit einem Verhältnis $n/m = 8$                  |
| Verwendetes Polyanion:                                                    | Natriumpolyacrylat                                                       |
| Molares Verhältnis von kationischen zu anionischen funktionellen Gruppen: | 0,1                                                                      |
| Zugesetzte Polymermenge:                                                  | 20 ppm                                                                   |
| Sedimentierter Anteil:                                                    | 23%                                                                      |
| g) Verwendetes Polykation:                                                | Copolymer nach Formel II mit einem Verhältnis $n/m = 4$                  |
| Verwendetes Polyanion:                                                    | Natriumpolyacrylat                                                       |
| Molares Verhältnis von kationischen zu anionischen funktionellen Gruppen: | 0,3                                                                      |
| Zugesetzte Polymermenge:                                                  | 10 ppm                                                                   |
| Sedimentierter Anteil:                                                    | 60%                                                                      |
| h) Verwendetes Polykation:                                                | Copolymer nach Formel II mit einem Verhältnis $n/m = 4$                  |
| Verwendetes Polyanion:                                                    | Natriumpolyacrylat                                                       |
| Molares Verhältnis von kationischen zu anionischen funktionellen Gruppen: | 0,3                                                                      |
| Zugesetzte Polymermenge:                                                  | 0,2 ppm                                                                  |
| Sedimentierter Anteil:                                                    | 64%                                                                      |
| i) Verwendetes Polykation:                                                | Copolymer nach Formel II mit einem Verhältnis $n/m = 8$                  |
| Verwendetes Polyanion:                                                    | Natriumpolyacrylat                                                       |
| Molares Verhältnis von kationischen zu anionischen funktionellen Gruppen: | 0,1                                                                      |
| Zugesetzte Polymermenge:                                                  | 0,2 ppm                                                                  |
| Sedimentierter Anteil:                                                    | 59%                                                                      |

#### Beispiel 2

50, 100 bzw. 200 µl einer 0,5 g Polymer (Copolymer nach Formel I mit einem Verhältnis  $n/m = 4$  und N-Methyl-N,N-diethylaminoethylpolyacrylat mit Methylsulfat als Gegenion) enthaltenden 1 n Natriumchloridlösung (100 ml) wurden einer Zellstoffsuspension (1 g/100 ml Wasser) unter Rühren zugesetzt, wobei die nachfolgende Rührzeit 20 min betrug, der sich eine Sedimentationsphase von 5 min anschloß.

|                                                                              |         |
|------------------------------------------------------------------------------|---------|
| a) Molares Verhältnis von kationischen zu anionischen funktionellen Gruppen: | 1,3     |
| Zugesetzte Polymermenge:                                                     | 10 ppm  |
| Sedimentierter Anteil:                                                       | 61%     |
| b) Molares Verhältnis von kationischen zu anionischen funktionellen Gruppen: | 1,3     |
| Zugesetzte Polymermenge:                                                     | 5 ppm   |
| Sedimentierter Anteil:                                                       | 75%     |
| c) Molares Verhältnis von kationischen zu anionischen funktionellen Gruppen: | 1,3     |
| Zugesetzte Polymermenge:                                                     | 2,5 ppm |
| Sedimentierter Anteil:                                                       | 77%     |