



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204262
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 28 06 78
(21) (PV 4229-78)

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 01 8 82

(51) Int. Cl.³
C 08 G 73/02,
C 08 G 79/10

(75)

Autor vynálezu

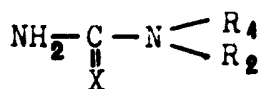
MILICHOVSKÝ MILOSLAV ing. CSc.,
KADEŘÁBEK VLADIMÍR ing. CSc. a
TOMIS BOŘIVOJ ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy komplexních sloučenin polyamidů a polyamidaminů pro srážení sloučenin ligninu z vodných roztoků

Vynález se týká způsobu přípravy komplexních sloučenin polyaminů a polyamidaminů reakcí těchto látek, resp. jejich modifikovaných forem, se solemi hliníku nebo železa (Fe^{II} a Fe^{III}) za účelem srážení ligninových sloučenin z vodných roztoků.

Jednou z možností komplexního zpracování dřevní hmoty při výrobě buničiny je chemické zpracování ve vodě rozpuštěných ligninových sloučenin. To je spojeno s problémem vypracování vhodného postupu pro jejich izolaci z vodných roztoků. Nejjednodušší možností provedení této izolace je vysrážení ve vodě rozpuštěných sloučenin ligninu vhodnými látkami.

V dostupné literatuře jsou známy některé postupy používající ke srážení lignosulfonových kyselin předkondenzátů sloučenin s aktivním vodíkovým atomem vázaným na dusíku a aldehydu. Lignosulfonová kyselina se sráží ze sulfitových výluhů pomocí předkondenzátů připravených kondenzací aldehydů a sloučenin obecného vzorce

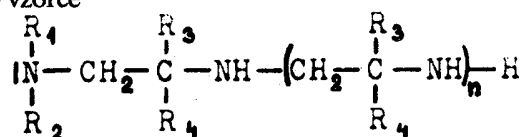


ve kterém X značí O nebo S nebo NH , R_1 značí H a R_2 značí H nebo NH_2 nebo CN nebo také X spolu s R_1 a R_2 značí zbytek aminosubstituovaného triazinového cyklu. Rovněž tak jsou známy

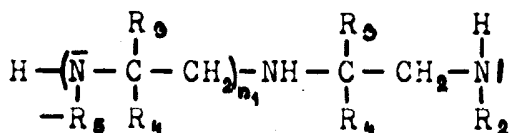
postupy využívající ke srážení ligninových produktů z nevyužitých kapalin z výroby vanilinu polyethyleniminu, kyanurchloridu nebo sloučenin s isokyanátovými skupinami v alkalické oblasti a za tepla (80°C). Je známo, že polyethyleniminu, resp. polyaminů, ve směsi s lignosulfonáty se používá ke snížení znečištění odpadních vod kaolínem.

Ověření zmíněných postupů ukázalo, že srážení předkondenzátem připraveným přímo v sulfitovém výluhu je nevhodné, kondenzace prováděná odděleně v zásaditém prostředí za odpařování vody nedává dobré výsledky u zředěných lignosulfonových kyselin a je náročná na přípravu předkondenzátů. Polyethylenimin, resp. polyaminy, za běžných podmínek nesráží lignosulfonany z vodných roztoků. Zahřívání je nevhodné a prakticky neproveditelné u zředěných roztoků odpadních vod.

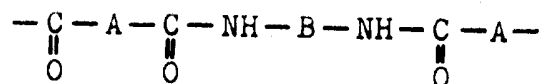
Podstata způsobu přípravy komplexních sloučenin polyaminů a polyamidaminů za účelem srážení ligninových sloučenin z vodných roztoků podle vynálezu spočívá v reakci polyethyleniminů obecného vzorce



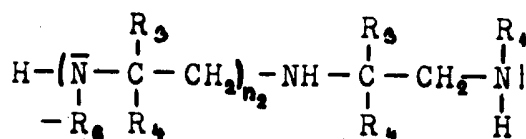
kde R_3 a R_4 značí vodík nebo alkylové skupiny s 1 až 3 uhlíky, n je 2 až $5 \cdot 10^3$, R_1 značí vodík nebo



$n_1 = 0$ až 1.10^3 , kde R_5 značí bifunkční síťující radikál



nebo vodík, kde A značí bifunkční radikály alifatické $-(\text{CH}_2)_k-$, $k = 1$ až 10 , $-\text{CH}=\text{CH}-$, $0-$, $m-$, p -ftaloylové a B značí $-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-$, $m = 0$ až 3 , $x = 2$ a R_2 značí vodík, R_1 nebo



kde $n_2 = 0$ až 1.10^3 a R_6 značí vodík, R_5 nebo síťovací bi- a vícefunkční radikály od sloučenin jako jsou epichlorhydrin, deriváty polyakrylamidů, polyepoxydy, dichlorbuten, dichlorbutan, dichlorethylen, dichlorhydrin nebo deriváty diisokyanátů a všech sloučenin vzniklých z močoviny, thiomčoviny, guanidinu nebo semikarbazidu, thiosemikarbazidu, dikyandiamidu, melaminu a jejich derivátů případně jejich směsí a nižších alifatických aldehydů o 1 až 4 uhlících případně dialdehydů o 2 až 4 uhlících nebo furalu a jeho derivátů, výhodně formaldehydu, a tvořících až 50%ní vodní roztoky, se 10^{-3} až 1 ekvivalenty Al obsaženého v solích rozpustných ve vodě za normální pokojové teploty ve vodném prostředí obsahujícím 10^{-5} až 50 % nejlépe 0,1 až 1 % hmotnostních výše uvedených polyethyleniminů a pH 3 až 7.

Při těchto reakcích se volný elektronový pár na dusíku zapojuje do koordinační mřížky patřičného kovu (Al, Fe) za vzniku chelátových komplexních sloučenin, které jsou v případě uvedených polyelektrolytů prostorově uspořádány a vytváří tak prostorově zesíťované makromolekulární látky nabývající při vyšších koncentracích až gelovité struktury (obvykle nad 10%ní koncentraci polyelektrolytu).

Takto připravené vysoce kationické polyelektrolyty se používají obvykle o koncentracích 0,1 až 1 % hmotnostní ke srážení ligninových sloučenin s výhodou lignosulfonových kyselin z vodných roztoků. Srážení sloučenin ligninu z vodných roztoků lze provádět v širokém rozmezí hodnot pH (1 až 12) a je účinné i pro roztoky o koncentraci okolo $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Řešení podle vynálezu umožní odstranit dosavadní nedostatky při použití předkondenzátů různých typů nebo některých polyaminů ke srážení sloučenin ligninu s výhodou lignosulfonových kyselin z vodných roztoků. Výhoda tohoto způsobu spočívá především v jednoduchosti a rychlosti přípravy komplexních sloučenin derivátů polyaminů a polyamdiaminů na bázi polyethyleniminu,

kteří lze kontinuálně připravovat přímo v provozu celulózky a papírny nebo čistírny odpadních vod, v okamžitém vysrážení a snadné filtrovatelnosti produktů srážení, v nezávislosti srážení na pH roztoku sloučenin ligninu.

V dalším jsou uvedeny příklady přípravy a použití:

Příklad 1

K 500 dílům 50%ního vodného roztoku ethyleniminu se 1,5 h přidává 4,5 dílů dichlorethylenu za neustálého míchání. Potom se teplota reakční směsi zvýší na 100°C a udržuje se za stálého míchání po 4 h. Takto připravený roztok se zředí $2,5 \times$ vodou. Z uvedeného roztoku připravíme 100 dílů 1%ního polyethyleniminu a přidáme k němu 20 dílů síranu hlinitého v roztoku o koncentraci $100 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}/\text{l}$. Z roztoku vypadne bílá sraženina komplexní sloučeniny Al s polyelektrolytem.

Příklad 2

Postup je stejný jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se použije jako katalyzátoru 3,9 dílů dichlorbutanu nebo 3,0 dílů dimethylsulfátu. Takto získaný roztok polyethyleniminu reaguje se síranem hlinitým obdobně jako v příkladě 1 za vzniku bílé sraženiny.

Příklad 3

750 dílů ethyleniminu cca 50%ního vodného roztoku se zahřeje na 50°C a začne se přidávat po kapkách 7,5 dílů 34%ního HCl. Po skončení přidávání katalyzátoru se směs za míchání udržuje 4 h při teplotě 100°C . Po skončení reakce a zředění na 20%ní roztok se připraví komplexní sloučenina reakcí 20 dílů síranu hlinitého připraveného o koncentraci 100 g/l se 100 díly 1%ního polyethyleniminu.

Příklad 4

150 dílů polyethyleniminu 50%ního roztoku připraveného postupy uvedenými v příkladech 1 až 3 se zředí 350 díly vody a zahřeje za intenzivního míchání na 90 až 95°C . Potom se přidává postupně 11 dílů dichlorhydrinu. Po uplynutí 2 h se přidají další 2 díly dichlorhydrinu a nechá se reagovat 0,5 h. Po těchto přídavicích dichlorhydrinu prudce vzroste viskozita reakční směsi, která se stabilizuje přidávkou 100 dílů vody a 4 dílů 50%ního roztoku NaOH. Z takto připraveného roztoku modifikovaného polyethyleniminu se odebere 10 dílů, přidá 190 dílů vody a řádně rozmíchá. Tento roztok se potom smíchá se 40 díly síranu hlinitého rozpuštěného ve vodě o koncentraci 100 g/l . Vytvoří se bezbarvá viskózní kapalina o $\text{pH} = 5,5$ až $6,0$, kterou lze již použít přímo ke srážení ligninových sloučenin z vodných roztoků.

Příklad 5

200 dílů polyethyleniminu cca 50%ního připraveného postupy uvedenými v příkladech 1 až 3 se zředí 300 díly vody a za pokojové teploty se rozmísí s 1,5 díly epichlorhydrinu. Teplota reakční směsi se potom zvýší na 90 až 100 °C a udržuje se za stálého míchání po dobu 2 h. K 10 dílům uvedeného roztoku se přidá 190 dílů vody, rozmíchá a smísí se 40 díly síranu hlinitého rozpuštěného ve vodě o koncentraci 100 g/l. Vytvoří se bezbarvá viskózní kapalina o pH 5,5 až 6,0, která sráží ligninové sloučeniny z jejich vodných roztoků.

Příklad 6

750 dílů ethyleniminu cca 50%ního se smísí s 50 díly dimethylolmočoviny, zahřeje na 50 °C a začne se přidávat po kapkách 7,5 dílů 34 % HCl. Po skončení přidavku katalyzátoru se reakční směs upraví přidavkem 1200 dílů vody. Vytvoří se viskózní nažloutlá kapalina. K takto připraveným 10 dílům modifikovaného polyethyleniminu se přidá 190 dílů vody, rozmíchá a smísí se 40 díly síranu hlinitého rozpuštěného ve vodě o koncentraci 100 g/l. Vytvoří se bezbarvá viskózní kapalina o pH = 5,5 až 6,0, která sráží ligninové sloučeniny z jejich vodných roztoků.

Příklad 7

a) 530 dílů vody, 667 dílů směsi skládající se z 91,5 % diethylentriaminu a 8,5 % triethylentetraminu a 925 dílů kyseliny adipové se smíchá a zahřívá v dusíkové atmosféře 3,5 h na 150 °C a udržuje 5 h při této teplotě až se oddestiluje voda. Vytvořený polyamidamin se smísí při 130 °C se 1400 díly vody (48,3 % sušiny).

b) Roztok pryskyřice, obsahující 250 dílů 100%ní pryskyřice a připravené podle bodu 7a) se smísí s 16,5 díly koncentrované kyseliny sírové a přidá se při 80 až 85 °C v průběhu 4 h 543 dílů 50%ního vodného roztoku ethyleniminu. Po skončení dávkování ethyleniminu se udržuje ještě teplota reakční směsi 30 min při 80 °C. Sušina takto připravené látky je 50,2 %, měrná hmotnost $1,094 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a viskozita (měřená na Höpplerově viskozimetru při 25 °C) 753 mPa.s.

c) 750 dílů roztoku 7b) se zředí stejným množstvím vody a přidá se v průběhu 1,5 h při 70 °C 21,4 dílů epichlorhydrinu. Po dalším 1,5 h míchání při 70 °C dosáhne reakční směs viskozity (měřeno na Höpplerově viskozimetru při 25 °C a sušině 20 %) 1,1 Pa.s, měrné hmotnosti 1%ního roztoku $1,048 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

d) K 10 dílům pryskyřice připravené podle bodu 7c) se přidá 190 dílů vody, rozmíchá a smísí se 40 díly síranu hlinitého rozpuštěného ve vodě o koncentraci 100 g/l. Vytvoří se slabě nažloutlá viskózní kapalina o pH = 5,5 až 6,0, umožňující srážet ligninové sloučeniny z jejich vodných roztoků.

Příklad 8

204 262

25 dílů kationaktivního polyakrylamidu se rozpustí ve 250 dílech vody a přidá se 15 dílů konc. H_2SO_4 zředěné 25 díly vody. K takto připravenému roztoku se potom přidá 25 dílů 50%ního vodního roztoku ethyleniminu a zahřívá na 80 až 85 °C po dobu 2 h. Po této době se k reakční směsi přidá 52 dílů epichlorhydrinu a směs se zahřívá další 2 h při 80 až 85 °C. Potom se reakční směs zředí přidavkem 300 dílů vody.

25 dílů výše uvedené pryskyřice se zředí 175 díly vody, rozmíchá a smísí s 80 díly síranu hlinitého rozpuštěného ve vodě o koncentraci 100 g/l. Získá se čirá vysokoviskózní kapalina umožňující nejen koagulaci a flokulaci suspendovaných látek celulózo-papírenských odpadních vod, ale i srážet ligninové sloučeniny z těchto odpadních vod.

Příklad 9

Pryskyřice připravená podle příkladu 7c) se zředí v kontinuálním mísicím zařízení na 0,5%ní roztok. Tento roztok se potom kontinuálně vede do ruhého mísicího zařízení, kde se smísí v poměru 1 : 1 s roztokem síranu hlinitého o koncentraci 100 g/l (doba zdržení cca 5 min pro proběhnutí reakce vedoucí k vytvoření komplexu) a odtud se již dávkuje rovnou do odpadní vody obsahující cca 1 % sulfitových výluhů. Dávka se pohybuje v rozmezí 3–5 l uvedeného roztoku na m^3 odpadní vody. Tím se dosáhne snížení CHSK o 25 až 40 % a snížení obsahu ligninu o 30 až 70 % podle druhu výluhu obsaženého v odpadní vodě. Vzniklá sraženina má zrnitý charakter a je lehce filtrovatelná.

Příklad 10

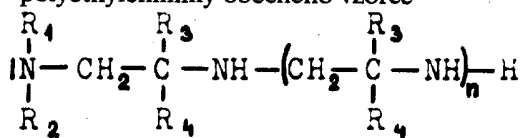
Modifikovaný polyethylenimin připravený podle příkladu 6 a zreagovaný se síranem hlinitým se dávkuje do 1%ní suspenze obsahující sulfitovou buničinu umletou na 38 °SR a 1 až 10 % sulfitového výluhu počítáno na sušinu použitých vláken. Množství použité komplexní sloučeniny modifikovaného polyethyleniminu připraveného podle příkladu 6 se pohybuje v rozmezí 0,3 až 3 % sušiny na sušinu vláken. V tab. I jsou uvedeny mechanické vlastnosti aršíků papírů zhotovených z takto upravených suspenzí. Z tabulky I je vidět, že aplikací výluhu zbývajících po chemickém zpracování dřeva do papíru formou jeho srážení výše uvedenými látkami, se mechanické vlastnosti papíru, jak je tržná délka, průtlak a pevnost v dotržení, prakticky nemění, dochází však ke vzrůstu zaklizení, k vzrůstu prodloužení a optické vlastnosti se rovněž mění (zhorší se bělost), ale až při použití 5 % a více sušiny sulfitového výluhu vztaženo na sušinu vláken.

Tabulka I

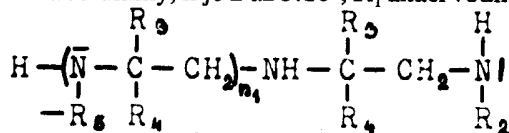
výluh (% sušiny na vlákno)	srážedlo podle př. 6 (% suš. na vlákno)	plošná hmotnost g . m ⁻²	tržná délka m	stand. pevnost v průtlaku kPa	stand. pevnost v dotržení mN	prodlou- žení %	zaklížení dle Nolla mm
—	—	59	7813	110	980	2,55	0
1	0,3	57	7657	110	1020	2,70	0
1	3,0	58	6820	100	940	2,57	0,4
10	3,0	59	7022	110	960	2,65	0,2

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

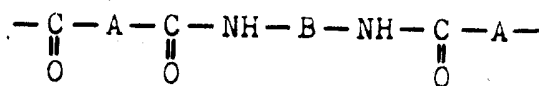
Způsob přípravy komplexních sloučenin polyaminů a polyamidaminů pro srážení ligninových sloučenin z vodných roztoků, vyznačený tím, že polyethyleniminy obecného vzorce



kde R₃ a R₄ značí vodík nebo alkylové skupiny s 1 až 3 uhlíky, n je 2 až 5.10³, R₁ značí vodík nebo

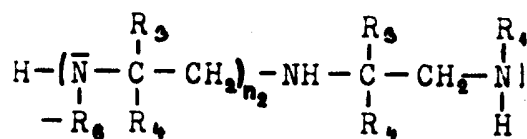


n₁ = 0 až 1.10³, kde R₅ značí bifunkční síťující radikál



nebo vodík, kde A značí bifunkční radikály alifatické -(CH₂)_k-, k = 1 až 10, -CH=CH-, o-, m-, p-ftaloylové a B značí

-(CH₂)_x-NH/m-(CH₂)_x-, kde m = 0 až 3, x = 2 a R₂ značí vodík, R₁ nebo



kde n₂ = 0 až 1.10³ a R₆ značí vodík, R₅ nebo síťovací bi- a vícefunkční radikály od sloučenin jako jsou epichlorhydrin, deriváty polyakrylamidů, polyepoxidy, dichlorbuten, dichlorbutan, dichlorethylen, dichlorhydrin nebo deriváty diisokyanátů a všech sloučenin vzniklých z močoviny, thiomčoviny, guanidinu nebo semikarbazidu, thiosemikarbazidu, dikyandiamidu, melaminu a jejich derivátů případně jejich směsí a nižších alifatických aldehydů o 1 až 4 uhlících případně dialdehydů o 2 až 4 uhlících nebo furalu a jeho derivátů, výhodně formaldehydu, a tvořících až 50% ní vodní roztoky, reagují se 10⁻³ až 1 ekvivalenty Al obsaženého v solích rozpustných ve vodě za normální teploty ve vodném prostředí obsahujícím 10⁻⁵ až 50 %, nejlépe 0,1 až 1 % hmotnostních výše uvedených polyethyleniminů a pH 3 až 7.