



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 292 218 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

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 02 F / 295 024 5	(22)	06. 10. 86	(44)	25. 07. 91
(71)	Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE				
(72)	Jaeger, Werner, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Wandrey, Christine, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hahn, Mathias, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Gohlke, Ulrich, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Jobmann, Monika, Dipl.-Ing.; Biering, Holger, Dr. Dipl.-Chem.; Dittrich, Klaus, Dr. Dipl.-Chem., DE				
(73)	Institut für Polymerenchemie „Erich Correns“ der Akademie der Wissenschaften, O - 1530 Teltow; Chemie AG Bitterfeld-Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE				
(74)	Akademie der Wissenschaften, Institut für Polymerenchemie „Erich Correns“, Kantstraße 55, O - 1530 Teltow-Seehof, DE				

(54) Verfahren zur Abtrennung von in Wasser suspendierten Feststoffen

(55) Abwasserbehandlung; Feststoffe; Flockung; Abtrennung; wasserlösliche organische Polymere;
Poly(dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid)

(57) Verfahren zur Abtrennung von in Wasser suspendierten Feststoffen mit Gehalten von 10^{-4} bis 10^1 g/l, das bei der Aufbereitung von Wasser sowie bei der Klärung kommunaler und industrieller Abwässer, sowie bei Trennprozessen genutzt wird. Dazu wird ein hochverzweigtes Copolymer aus Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid hoher Molmasse mit einem Anteil an vernetzendem Comonomer von 0,1 bis 3,0 Mol-% in Mengen von 0,05 bis 2 %, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension zugesetzt. Nach der Flockung werden die Feststoffe in bekannter Weise abgetrennt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Abtrennung von in Wasser suspendierten anorganischen Feststoffen mit Feststoffgehalten der Suspension von 10^{-4} bis 10^1 g/l unter Verwendung von hochmolekularem Poly(dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid) (Poly-DMDAAC), **gekennzeichnet dadurch**, daß die Feststoffe der Suspension durch Zugabe eines wasserlöslichen, hochverzweigten, hochmolekularen Copolymeren aus Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid und 0,1 bis 3,0 Mol-% eines vernetzenden Comonomer in Mengen von 0,05 bis 2%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension, geflockt und anschließend in bekannter Weise abgetrennt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als vernetzende Comonomere Ammoniumsalze mit mehr als zwei Allylgruppen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als vernetzende Comonomere Methyl-triallyl-ammoniumchlorid, Tetraallyl-ammoniumchlorid, Triallyl-aminhydrochlorid, N,N,N',N'-Tetraallyl-ethylendiaminhydrochlorid oder Methylen-bisacrylamid eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Flockung bei 278 bis 340 K durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von in Wasser suspendierten anorganischen und/oder organischen Feststoffen. Sie kann bei der Aufbereitung von Wasser sowie bei der Klärung kommunaler und industrieller Abwässer und bei technischen Trennprozessen genutzt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Abtrennung von anorganischen oder organischen Feststoffen, die in Wasser suspendiert sind, ist ein vielfältig angewandter Prozeß. Er hat große Bedeutung erlangt bei der Trinkwasseraufbereitung, der Brauchwassererzeugung und der Reinigung von kommunalen und industriellen Abwässern. Derartige Phasentrennungen erfolgen auch innerhalb technischer Prozesse, z. B. bei der Erzaufbereitung im Bergbau.

Zur Beschleunigung der Phasentrennung und der Sedimentation der Feststoffe werden der aufzutrennenden Suspension häufig wasserlösliche organische Polymere als Flockungsmittel zugesetzt. Dadurch kann der Durchsatz in einer existenten Anlage erhöht werden. Weiterhin wird durch den Einsatz dieser Flockungsmittel eine verbesserte Trennleistung, d. h. ein höherer Abscheidungsgrad der suspendierten Materialien und damit eine erhöhte Reinheit des Wassers erreicht.

Als Flockungsmittel werden wasserlösliche kationische, anionische oder nichtionische Polymere genutzt. Zu den kationischen wasserlöslichen Polymeren gehören Homopolymere wie z. B. Polyethylenimin oder Poly(dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid) oder polymere quaternäre Ester oder Amide der Acrylsäure oder aber Copolymere, die kationische Gruppen enthalten, z. B. entsprechende Copolymere des Acrylamids. Dabei gelangen üblicherweise 0,2 bis 2% des Flockungsmittels, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension, zur Anwendung (Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Band 6, S. 442).

Zur Verbesserung der Trennprozesse bei der Abwasserbehandlung wird Poly(dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid) (Poly-DMDAAC) eingesetzt (E. Blitz, W. Cysz, Abwassertechnologie, Springer-Verlag, Berlin 1984, S. 574). In der US-PS 3 171 805 und der GB-PS 1 084 540 wird ebenfalls die Anwendung von Poly-DMDAAC zur Wasserreinigung beschrieben. Bei der Wasserreinigung mit anorganischen Eisen- oder Aluminiumsalzen kann mit Poly-DMDAAC eine verbesserte Abscheidung des Hydroxidschlammes erreicht werden (Ch. Wandrey, W. Jaeger, J. Wotzka, W. Starke, Wasserwirtschaft – Wassertechnik 34 [1984] S. 185–187).

Neben dem Homopolymeren Poly-DMDAAC gelangen auch Copolymere des DMDAAC als Flockungsmittel zur Anwendung. So wird in den US-PS 3 171 805, 3 147 218 und den GB-PS 1 084 540, 1 287 489 die Anwendung von Copolymeren des Acrylamids mit DMDAAC für Wasserreinigungsprozesse beschrieben.

Alle bisher genannten Copolymeren des DMDAAC haben eine lineare Struktur. In einer Publikation von J. E. Morgan, M. A. Yorke und J. E. Boothe („Ions in Polymers“, Advances in Chemistry Ser. 187, S. 235 ff.) wird darauf hingewiesen, daß Copolymere des DMDAAC mit verzweigter Struktur, die durch Copolymerisation mit sehr geringen Anteilen eines vernetzenden Comonomeren hergestellt werden, zu einer erhöhten Entwässerungsgeschwindigkeit führen können. Dieser Effekt ist jedoch ausschließlich auf Bioschlämme (Belebtschlämme der Belüftungsbecken von Abwasseranlagen) beschränkt. Bei anderen Schlämmen, z. B. den Rohschlamm aus Vorklärbecken, wurde keine Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit beobachtet. Außerdem wird in derselben Publikation mitgeteilt, daß eine Korrelation zwischen Entwässerungsgeschwindigkeit des Bioschlammes und dem Anteil an vernetzendem Comonomer in dem Copolymer des DMDAAC besteht. Die Entwässerungsgeschwindigkeit steigt mit steigendem Comonomergehalt zunächst an. Sie erreicht ein Optimum bei Comonomergehalten < 0,5%; für Copolymere, die durch Lösungscopolymerisation von DMDAAC mit Methyl-triallyl-ammoniumchlorid hergestellt werden, liegt das Optimum bei 0,035 Mol-% des Comonomeren. Höhere Anteile an vernetzendem Comonomer im Copolymer führen bei gleicher Einsatzmenge an Polymer dann zu einer erheblichen Abnahme der Entwässerungsgeschwindigkeit.

Die genannten Verfahren haben den Nachteil, daß die Flockungsmittel nicht universell einsetzbar sind und die Trenneffektivität im allgemeinen nicht ausreichend ist. Außerdem sind die Einsatzmengen an Flockungsmittel, dessen Kosten den Trennprozeß ökonomisch stark belasten, noch zu hoch.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem in ökonomisch günstiger Weise eine vollständige Abtrennung von in Wasser suspendierten Feststoffen erfolgt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Entfernung von in Wasser suspendierten organischen und/oder anorganischen Feststoffen durch Zugabe eines geeigneten wasserlöslichen organischen Polymeren zu entwickeln, mit dem bei geringem Flockungsmittelanteil eine hohe Trennleistung erzielt wird. Das Verfahren soll für Suspensionen mit Feststoffgehalten von 10^{-4} bis 10^1 g/l anwendbar sein.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem der Suspension ein wasserlösliches, hochverzweigtes Copolymer aus DMDAAC und 0,1 bis 3,0 Mol-% eines vernetzenden Comonomeren mit einer Molmasse > 80000 in Mengen von 0,05 bis 2%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension, als verdünnte wäßrige Lösung zugesetzt wird.

Als vernetzende Comonomere für die Herstellung des hochverzweigten Poly-DMDAAC eignen sich z. B. Amin- oder Ammoniumsalze mit mehr als zwei Allylgruppen, u. a. Methyl-triallyl-ammoniumchlorid (MTAAC), Tetraallyl-ammoniumchlorid (TAAC), N,N,N',N'-Tetraallylethylendiaminhydrochlorid (TAEDC) und/oder Triallyl-aminhydrochlorid (TAC) sowie Methylenbisacrylamid (MBA). Die Herstellung des hochverzweigten Poly(DMDAAC) erfolgt durch Copolymerisation von DMDAAC mit dem vernetzenden Comonomer in wäßriger Lösung unter Dosierung des Vernetzers, wobei die Zudosierung während der fortschreitenden Homopolymerisation oder Copolymerisation des DMDAAC nach Umsätzen zwischen 25 und 90% erfolgt.

Das Verfahren zur Abtrennung der suspendierten Feststoffe wird so durchgeführt, daß der Suspension die gewünschte Menge an Polymer, die sich mit steigendem Anteil der Feststoffe in der Suspension ebenfalls erhöht, bei Temperaturen zwischen 278 K und 340 K als verdünnte wäßrige Lösung zudosiert und anschließend mit üblichen technischen Vorrichtungen intensiv durchmischt wird. Anschließend kann Sedimentation der geflockten Partikel ohne weitere Eingriffe erfolgen, wobei sich nach einiger Zeit eine konstante Transparenz einstellt oder aber es wird in bekannter Weise einige Zeit mit vermindertem Energieeintrag weitergeführt und anschließend die geflockte Suspension zur Sedimentation stehen gelassen. Die Feststoffe können anschließend in bekannter Weise abgetrennt werden.

Als Suspensionen eignen sich alle Suspensionen anorganischer und/oder organischer Materialien in Wasser mit Feststoffgehalten zwischen 10^{-4} und 10^1 g/l. Dabei kann der pH-Wert der wäßrigen Suspension beliebig sein.

Überraschend zeigte sich, daß bei Einsatz des hochverzweigten Poly-DMDAAC ein hocheffektiver Trennprozeß einsetzt, wobei der Anteil an Flockungsmittel gering gehalten wird.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

100 ml einer Suspension von Kaolin in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 2 g/l wurde bei 293 K 1 mg/l des Polymeren als 0,1%ige wäßrige Lösung zugesetzt und 4 min mit 200 U/min mittels eines Rührers durchmischt. Anschließend wurde die Sedimentationsgeschwindigkeit der Feststoffe gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1:

Nr.	Polymer	Sedimentationsgeschwindigkeit m/h
1	Poly-DMDAAC (Homopolymer)-Vergleichsbeispiel	4,81
2	Copolymer aus DMDAAC und 0,035 Mol-% MTAAC-Vergleichsbeispiel	5,70
3	Copolymer aus DMDAAC und 0,1 Mol-% MTAAC	6,70
4	Copolymer aus DMDAAC und 0,5 Mol-% MTAAC	9,27
5	Copolymer aus DMDAAC und 1,5 Mol-% MTAAC	12,10
6	Copolymer aus DMDAAC und 3,0 Mol-% MTAAC	13,50

Beispiel 2

100 ml einer Suspension von Kaolin in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 2 g/l wurde bei 293 K 1 mg/l des Polymeren als 0,1%ige wäßrige Lösung zugesetzt und 10 min mit 200 U/min mittels eines Rührers durchmischt. Gemessen wurde die Zeit, nach der sich eine konstante Transparenz einstellte, und der erreichte Wert der Transparenz. Die Ergebnisse enthält Tabelle 2.

Tabelle 2:

Nr.	Polymer	konstante Transparenz nach	Transparenz
		min	%
1	Poly-DMDAAC (Homopolymer)-Vergleichsbeispiel	12,4	78,6
2	Copolymer aus DMDAAC und 0,035 Mol-% MTAAC-Vergleichsbeispiel	12,5	80,4
3	Copolymer aus DMDAAC und 0,1 Mol-% MTAAC	12,2	81,4
4	Copolymer aus DMDAAC und 0,5 Mol-% MTAAC	12,0	82,1
5	Copolymer aus DMDAAC und 1,5 Mol-% MTAAC	12,0	85,2
6	Copolymer aus DMDAAC und 3,0 Mol-% MTAAC	12,0	87,1

Beispiel 3

Entsprechend der Verfahrensweise in Beispiel 1 wurden Copolymere des DMDAAC, die mit jeweils 1,5 Mol-% eines vernetzenden Comonomeren hergestellt wurden, untersucht. Die Ergebnisse enthält Tabelle 3.

Tabelle 3:

Nr.	Comonomer	Sedimentationsgeschwindigkeit
		m/h
1	Tetraallyl-ammoniumchlorid	12,70
2	Triallyl-aminhydrochlorid	11,50
3	N,N,N',N'-Tetraallylethylendiamin-hydrochlorid	12,20
4	Methylenbisacrylamid	11,60

Beispiel 4

Ein Abwasser aus einem Betrieb der Nahrungsmittelindustrie mit einem Feststoffgehalt an organischem Material von 0,1 g/l wurde entsprechend der Verfahrensweise in Beispiel 2 mit 2 mg/l Poly-DMDAAC (Homopolymer) behandelt. Nach 11,7 min hatte sich eine konstante Transparenz von 76,9% eingestellt. Setzt man hingegen 2 mg/l eines Copolymeren aus DMDAAC und 1,5 Mol-% MTAAC zu, so stellt sich nach 9,8 min eine konstante Transparenz von 88,1% ein.

Beispiel 5

Eine Kaolinsuspension in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 10 g/l wurde bei 278 K entsprechend Beispiel 1 untersucht. Die Ergebnisse enthält Tabelle 4.

Tabelle 4:

Nr.	Polymer	Zusatz	Sedimentationsgeschwindigkeit	
			Menge mg/l	m/h
1	Poly-DMDAAC (Homopolymer)		10	4,95
2	Copolymer aus DMDAAC und 0,025 Mol-% MTAAC		10	6,05
3	Copolymer aus DMDAAC und 1,5 Mol-% MTAAC		5	12,70

Beispiel 6

Einem alkalischen Spülwasser mit einem Feststoffgehalt von 1,1 g/l und einem pH-Wert von 14 wurden bei 340 K die nachstehend genannten Polymeren als 0,1%ige wäßrige Lösungen zugesetzt, die Suspensionen in einem Becherglas mittels eines Rührers 4 min mit 190 U/min durchmischt, anschließend 15 min und 30 U/min nachgerührt und nach weiteren 30 min der verbleibende Feststoffgehalt FG der wäßrigen Phase bestimmt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 5.

Tabelle 5:

Nr.	Polymer	Zusatz	Sedimentationsgeschwindigkeit	
			Menge mg/l	FG mg/l
1	Poly-DMDAAC (Homo-polymer)		10	121
2	Copolymer aus DMDAAC und 0,035 Mol-% MTAAC		10	81
3	Copolymer aus DMDAAC und 1,5 Mol-% DMDAAC		2	36

Beispiel 7

Ein Industrieabwasser mit einem Feststoffgehalt von 0,5 g/l und einem pH-Wert von 1 wurde bei 291 K entsprechend Beispiel 6 behandelt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 6.

Tabelle 6:

Nr.	Polymer	Zusatz	Menge mg/l	FG mg/l
1	Poly-DMDAAC (Homopolymer)		5	107
2	Copolymer aus DMDAAC und 0,035 Mol-% MTAAC		4	94
3	Copolymer aus DMDAAC und 1,5 Mol-% MTAAC		1	31

Beispiel 8

Einer wässrigen Suspension von 10^{-4} g/l Eisenhydroxid (Eisenhydroxidsol) wurden jeweils 10^{-6} g/l an Poly-DMDAAC (Homopolymer), des Copolymeren aus DMDAAC und 0,035 Mol-% MTAAC bzw. des Copolymeren aus DMDAAC und 1,5 Mol-% MTAAC entsprechend Beispiel 2 zugesetzt und die Veränderung der Transparenz bei 292 K untersucht. Mit den beiden erstgenannten Zusatzstoffen trat innerhalb 30 min keine Veränderung der Transparenz ein. Mit dem letztgenannten Copolymer erhöhte sich die Transparenz von 20 auf 91 %.