(19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(11) **DD 298 765 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 / 336 729 6	(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 basischen Wässern

(55) suspendierte Feststoffe; gelöste Substanzen; Flockung; Abtrennung; Acryloguanamin-Copolymere; basische Lösungen; Erdalkalisalze; *p*H-Wert

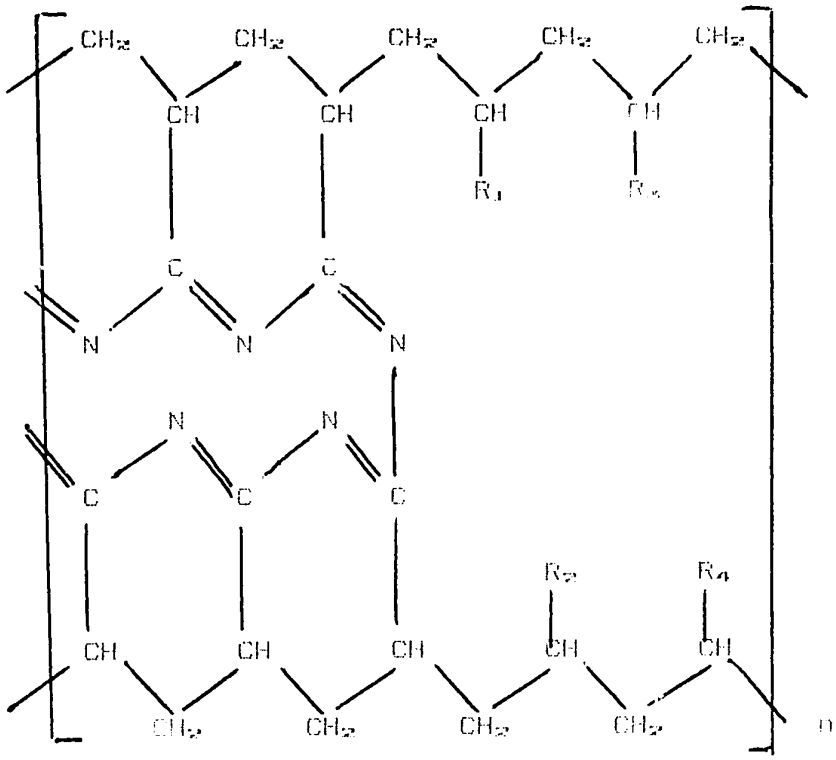
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Flockung und Abtrennung suspendierter Feststoffe und gelöster Substanzen aus stark basischen Wässern mit *p*H-Werten ≦ 12, insbesondere > 9 bis 12. Dazu wird dem zu flockenden Wasser ein nach EP 0148295 hergestelltes Acryloguanamin-Copolymer, das in verdünnter Salzsäure oder Natronlauge klar löslich ist, in bekannter Weise in Konzentrationen von 0,1 bis 1000 mg/l und eine Erdalkaliionen enthaltende Lösung oder das Erdalkali in Form des löslichen Salzes, insbesondere Erdalkalichloride, in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 mol/g PAN-DCD nacheinander oder gemeinsam als Lösung zugesetzt und anschließend in der wäßrigen Phase bei *p*H-Werten ≦ 11 in bekannter Weise geflockt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Flockung und Abtrennung suspendierter Feststoffe und/oder gelöster Substanzen aus stark basischen Wässern mit *p*H-Werten >9 bis 11 auf der Basis von Acryloguanamin-Copolymeren (PAN-DCD) nach EP 0148295 der Formel I,



I

mit R_1 = –C≡N
R_2 = Guanamin oder Guaniminhydrochlorid
R_3 = –C(=NH)–NH–C(=NH)–NH–CN
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 Salzsäure oder Natronlauge klar löslich sind, in Konzentrationen von 0,1 bis 1000 mg/l bei 0 bis 100°C, **gekennzeichnet dadurch,** daß dem zu flockenden basischen Wasser die PAN-DCD-Lösung und gelöste oder in fester Form vorliegende Erdalkalisalze in Konzentrationen von 0,001–0,1 mol Metallion/g Flockungsmittel nacheinander oder gemeinsam als Lösung zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Flockung mit der sauren Lösung des PAN-DCD unter Erdalkalizusatz erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß für die Flockung PAN-DCD und Erdalkalichloride eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Flockung und Abtrennung suspendierter Feststoffe und gelöster organischer Substanzen aus basischen Abwässern, wobei der Einsatzbereich der als Primärflockungsmittel eingesetzten Acryloguanamin-Copolymere nach EP 0148295 auf Abwässer mit *p*H-Werten = <11, insbesondere >9 bis 11, erweitert wird.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Ein organisches Primärflockungsmitel mit kationischen funktionellen Gruppen ist aus DD-PS 217195 und 217197 bekannt. In „Angew. Makromolekulare Chemie 141 (1986), 57–67" wird deren Anwendungsbereich auf *p*H = 3–9 begrenzt. Aus Untersuchungen zum Aggregationsverhalten von derartigen Primärflockungsmitteln ist bekannt, daß im *p*H-Bereich >9 eine

Entaggregierung der Polymermoleküle eintritt. Dieses Verhalten führt zur Lösung des Polymers und begrenzt damit den Einsatzbereich des Flockungsmittels. Allgemein wirkt das Flockungsmittel so, daß die gelösten oder suspendierten Wasserinhaltsstoffe zusammen mit dem sedimentierenden Flockungsmittel aus dem Wasser entfernt werden. In dem angegebenen Wirkungsbereich bewirkt das Flockungsmittel eine schnelle Sedimentation und eine gute Filtrierbarkeit des sich absetzenden Schlammes. Besonders vorteilhaft ist die geringe Toxizität des Flockungsmittels, die z. B. für Warmblüter unterhalb der von Kochsalz liegt. Das Flockungsmittel ist aus dem Schlamm unproblematisch rückgewinnbar (s. DD-PS 236719). Es unterscheidet sich von den anderen bekannten organischen Primärflockungsmitteln durch seine im wesentlichen polare chemische Struktur, die zu einer vorwiegend adsorptiven Bindung von Wasserinhaltsstoffen führt. Es ist weiterhin bekannt, daß das genannte Flockungsmittel in Kombination mit Erdalkalisalzen in geringen Konzentrationen zur Abtrennung von Eisensalzen aus wäßrigen Lösungen geeignet ist (DD-PS 265887). Der Erdalkalizusatz bewirkt an dieser Stelle, die auch aus „Angew. Makromol. Chemie 141 (1986) 57–67" bekannte Verbesserung des Flockenbildungsverhaltens des Primärflockungsmittels.
In der Mehrzahl der Anwendungsfälle reicht das Anwendungsgebiet bis *p*H = 9 für die Abwasserreinigung aus. Es gibt aber auch Anwendungsfälle, bei denen eine Abtrennung suspendierter Stoffe aus stärker basischen Lösungen notwendig ist. Beispiele dafür sind Abwässer aus Färbereien oder Reinigungsbetrieben, die bisher nicht befriedigend gereinigt werden können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisch günstiges Verfahren zu entwickeln, mit dem in einfacher Weise der Einsatzbereich des nach EP 0148295 durch Modifizierung von Polyacrylnitril mit Dicyandiamid hergestellten organischen Primärflockungsmittels erweitert werden kann, indem suspendierte oder gelöste Stoffe aus stark basischen Wässern mit *p*H-Werten = <11, insbesondere >9 bis 11, geflockt und abgetrennt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Flockungsfähigkeit eines organischen, durch Modifizierung von Polyacrylnitril mit Dicyandiamid in wäßriger Suspension hergestellten Polymers (PAN-DCD) auf eine technisch einfach zu realisierende Weise auf basische Wässer mit einem *p*H-Wert >9, insbesondere >9 bis 11, auszudehnen.
Erfindungsgemäß konnte diese Aufgabe gelöst werden, indem der zu flockenden wäßrigen Lösung das an sich bekannte Primärflockungsmittel PAN-DCD nach EP 0148295, das saure (Carboxylgruppen) und basische Gruppen (Diaminotriazingruppen neben N-Carbimidoyl-N-Cyan-Guanidin-Gruppen) und polare Amidgruppen neben Nitrilgruppen enthält und in verdünnter Natronlauge oder Salzsäure klar löslich ist, in bekannter Weise in Konzentrationen von 0,1 bis 1000 mg/l und eine Erdalkaliionen enthaltende Lösung in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 mol Metallion/g Flockungsmittel bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, zugesetzt werden. Dabei ist es möglich, entweder die Erdalkaliionen enthaltende Lösung gezielt der Lösung des PAN-DCD zuzudosieren und beides intensiv zu vermischen oder die in löslicher oder fester Form vorliegenden Erdalkalisalze und das PAN-DCD getrennt der zu flockenden Suspension zuzusetzen. Die Reihenfolge der Zugabe der beiden Komponenten zu dem zu flockenden Wasser ist für die Wirkung unerheblich. Die Flockung erfolgt in allgemein bekannter Weise.
Überraschenderweise zeigte sich, daß eine besonders gute Flockungswirkung eintritt, wenn zur Flockung die Erdalkaliionen enthaltende Lösung in Verbindung mit der sauren PAN-DCD-Lösung eingesetzt wird. Bei der Anwendung der Erdalkaliionen enthaltenden Lösung gemeinsam mit der alkalischen Lösung des PAN-DCD ist demgegenüber eine intensive Durchmischung des Flockungsmittels in der Suspension erforderlich, um befriedigende Ergebnisse bei der Flockung zu erreichen. Das durch den Zusatz der Erdalkalisalze veränderte Flockungsverhalten und das Ergebnis von Anwendungserprobungen zur Flockung in Wässern mit *p*H = <11, insbesondere >9 bis 11, ist in den folgenden Beispielen beschrieben.
Im alkalischen Medium fallen Erdalkalihalogenide selbst als Hydroxide aus und bewirken eine Flockenbildung. Wie in den Beispielen jedoch nachgewiesen wird, ist die Wirkung des organischen, durch Modifizierung von PAN hergestellten Primärflockungsmittels in Gegenwart der Metallsalze bei der Flockung z. B. deutlich besser als es der Hydroxidflockung entspricht.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1
Flockung von Kaolinsuspensionen bis *p*H = 11
Eine Kaolinsuspension mit 2 g Kaolin/l in weichem Wasser (Gesamthärte 6° d. H.) wird nach mehrstündigem Aufschlämmen bei 20°C verwendet. Diese Suspension, die auf den gewünschten *p*H-Wert eingestellt wurde, ist aber 1 Stunde stabil. Sie simuliert ein Abwasser und wird durch Zusatz von 1prozentigen Flockungsmittellösungen, denen lösliche Erdalkalikationen in der angegebenen Konzentration zugesetzt worden waren, geflockt. Die Flockungswirkung wird anhand der Transparenzzunahme der Suspension nach Flockung und 5 min Sedimentationszeit gegen die Transparenz in klarem Wasser beurteilt.

Flockungsmittel PAN-DCD	gelöst in	Me^{2+} mol/g FM	*p*H-Wert nach Zugabe	Suspension Transparenz (%)
100 mg/l	N/10 NaOH	–	10,5	keine Flockg.
100 mg/l	N/10 HCl	–	10,5	18
100 mg/l	N/10 HCl	0,013 Ca^{2+}	11	76
20 mg/l	N/10 HCl	0,013 Ca^{2+}	11	35
100 mg/l	N/10 HCl	0,1 Ca^{2+}	11	80
100 mg/l	N/10 HCl	0,001 Ca^{2+}	10,5	60
100 mg/l	N/10 HCl	0,013 Mg^{2+}	11,0	75

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

Beispiel 2
Eine nach Beispiel 1 hergestellte Kaolinsuspension wurde durch Zusatz von 1prozentigen Flockungsmittellösungen geflockt.

Flockungsmittel	gelöst in	$CaCl_2$	*p*H-Wert nach Zugabe	Suspension Transparenz (%)
133 mg/l $CaCl_2$	Wasser	–	10,9	39
90 mg/l PAN-DCD	N/10 HCl	–	10,5	18
90 mg/l PAN-DCD	N/10 HCl	133 mg/l	10,9	76

Anhand der deutlich höheren Transparenz in der mit der Metallsalz-Primärflockungsmittelkombination geflockten Suspension ist der unerwartete synergistische Effekt ablesbar.

Beispiel 3
Eine nach Beispiel 1 hergestellte Kaolinsuspension wurde mit PAN-DCD in N/10 Natronlauge nach Erdalkalizusatz und intensiver Durchmischung des Flockungsmittelansatzes versetzt und geflockt.

Flockungsmittel PAN-DCD	gelöst in	Ca^{2+}-Salz mol/g FM	*p*H-Wert nach Zugabe	Suspension Transparenz (%)
100 mg/l	N/10 NaOH	–	10,5	0
100 mg/l	N/10 NaOH	Chlorid 0,1	9,1	50
100 mg/l	N/10 NaOH	Bromid 0,1	9,3	45

Beispiel 4
Eine nach Beispiel 1 hergestellte Kaolinsuspension wurde mit PAN-DCD in N/10 Natronlauge versetzt, anschließend der Suspension $CaCl_2$ zudosiert und in der Suspension homogen verteilt.

Flockungsmittel PAN-DCD	gelöst in	$CaCl_2$ mol/g FM	*p*H-Wert nach Zugabe	Suspension Transparenz (%)
100 mg/l	N/10 NaOH	–	10,5	0
100 mg/l	N/10 NaOH	0,1 separat als 0,1molare Lösg. dosiert	10,5	58
100 mg/l	N/10 NaOH	0,1 als Feststoff dosiert	10,5	50