

(19)



(10)

LT 4490 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patento numeris: **4490**

(51) Int. Cl.⁶: **C08F 126/04**
C08F 4/30

(21) Paraiškos numeris: **98-059**

(22) Paraiškos padavimo data: **1998 04 22**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1998 12 28**

(45) Patento paskelbimo data: **1999 04 26**

(72) Išradėjas:

Rima Julė Žemaitaitienė, LT
Edita Mažonienė, LT

(73) Patento savininkas:

Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 3006 Kaunas, LT

(54) Pavadinimas:

Katijoninio flokulianto gavimo būdas

(57) Referatas:

Siūlomas išradimas priskiriamas gamybos technologijoms katijoninių flokulantų ir sorbentų, kurie galėtų būti taikomi vandenvaloje, ypač tekstilės nuotekų valymui, o taip pat reagentų išskyrimui arba sukonzentravimui.

Flokuliantą gauna, kai į poliketvirtinės amonio druskos tirpalą įpila kalio arba amonio peroksisulfatų, esant komponentų masių santykiui 1:(0,1-9) ir sumaišo. Susidaro baltos spalvos dispersija, kurios reikiamą kiekį supila į norimus valyti tirpalus, sumaišo ir leidžia flokulėms nusėsti. Galima atskirai paruoštus poliketvirtinės amonio druskos ir peroksisulfato tirpalus pilti paeiliui į valomą tirpalą ir ten sumaišyti. Netirpią dispersiją, kai komponentų masių santykis 1:(0,4-1,5), galima atskirti, panaudoti filtro užpildui ir per jį filtruoti norimus išvalyti tirpalus.

Išradimas priskiriamas gamybos technologijoms katijoninių flokulantų ir sorbentų, kurie galėtų būti taikomi vandenvaloje, ypač tekstilės nuotekų valymui, o taip pat reagentų išskyrimui arba sukonzentravimui.

Žinoma daug flokulantų polimerinių ketvirtinių amonio druskų pagrindu [Hoover M.F. Cationic quaternary polyelectrolytes - a literature review // J. Macromol. Sci. - Chem. - 1970. - A 4(6). - P. 1327-1417]. Iš jų plačiausiai kaip flokuliantas vandenvaloje, kalnakasyboje, popieriaus pramonėje naudojamas polidimetildialilamonio chloridas (PDMDAACl). Jis gaminamas iš monomero dimetildialilamonio chlorido radikalinės polimerizacijos būdu, naudojant įvairius iniciatorius: peroksi-, diazo-, fosforoorganinius junginius [Бояркина Н.М., Крючков В.В. и др. Полимеры на основе N,N-диметил-N,N-диалтиламмоний хлорида // Пластические массы.- 1987.- №8. - С.17-20], sieros dioksida arba seleną [A. c. 1571048 (CCCP), C 08 G 73/06 (1980)].

Prototipu parinktas PDMDAACl, kuris gaunamas, kai iniciatoriais naudojami neorganiniai peroksisulfatai [Pat. 141029 (DDR), C 08 F 126/04, C 08 F4/34 (1979); Pat. 156979 (DDR), C 08 F 126/02, C 08 F4/28 (1982)]. Į 30-70%-inį monomero dimetildialilamonio chlorido tirpalą jų dedama nedaug - $(0,3 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 10^{-2})$ mol/moliui monomero, optimalaus terpės pH (6,7 + 10,3) palaikymui naudojant buferines sistemas iš neorganinių druskų arba įvairių aminių. Taip gaunami didelės molekulinės masės linijiniai tirpūs polimerai vandeninių tirpalų pavidalu.

Trūkumas tas, kad vandenyje gerai tirpius katijoninius flokuliantus, tame tarpe ir poliketvirtines amonio druskas, reikia labai tiksliai dozuoti į valomą tirpalą, nes šie flokuliantai tersalus suriša ir nusodina tik labai siaurame koncentracijų intervale [Schulz G., Herlinger H. Entfernung von Reaktivfarbstoff Hydrolisaten aus Teilabwasserstromen durch Fällungs - Flokungsreaktionen // Textilveredlung.- 1988.- №12.- S. 445-448; 1990.- №1.- S. 23-27; Boothe J. E., Flock H. G., Hoover

M. F. Some homo- and copolymerization studies of dimethyldiallyl-ammonium chloride // J. Macromol. Sci. - Chem. - 1970. - A4(6). - P. 1419-1430.] Perdozavus flokuliantą pasireiškia priešingas - stabilizavimo efektas. Optimali flokulianto koncentracija gali būti vis kitokia kiekvienai atskirai teršalų rūšiai nusodinti, be to, ji priklauso nuo pH, mažamolekulių druskų priedų ir kitų faktorių. Tai labai trukdo panaudoti nuotekų valymo arba kitų reagentų surišimo flokuliantais būdą praktikoje, ypač tekstilės pramonėje. Be to, įprasti katijoniniai flokuliantai yra tirpūs vandenyje ir gali būti naudojami tik nusodinimo-flotavimo operacijose.

Pateikto išradimo tikslas - pagerinti poliketvirtinių amonio druskų flokuliacines savybes ir praplėsti jų taikymo galimybes, naudojant kaip flokuliantus ir sorbentus.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad į poliketvirtinės amonio druskos tirpalą papildomai dedama kalio arba amonio peroksisulfatų, esant komponentų masių santykiui 1 : (0,1+9). Sumaišius susidaro šių junginių kompleksai. Šie polimeriniai kondensatai (PK) gaunami sumaišant komponentų tirpalus bet kokiame jų masių santykių intervale. Esant nedideliems kalio ar amonio peroksisulfatų priedams (iki ~0,3 g peroksisulfatų / 1 g polidimetildialilamonio chlorido) gaunami balzgani tirpalai, didinant jų koncentraciją susidaro smulki balta dispersija, kurios maksimali išeiga gaunama, esant masių santykiui peroksisulfatas : katijoninis polimeras = 4:6 (1 lentelė). Tiek PK tirpalai, tiek dispersijos, jas homogenizavus, gali būti panaudojami įvairių klasių tekstilės dažų ar kitų chemikalų surišimui ir nusodinimui tirpaluose (2 lentelė). PK tirpalai arba dispersijos, supilti į valomus tirpalus, veikia kaip flokuliantai: po sumaišymo praėjus kelioms minutėms pradeda formotis flokulės, jos stambėja ir galiausiai nusėda ant dugno.

Tirpalų valymo efektyvumas, palyginus su prototipu - polimerine ketvirtine amonio druska - polidimetildialilamonio chloridu (2 lentelė, № 15, 16) - yra geresnis visose tirtose PK komponentų santykių zonose, išskyrus tik atskirus atvejus, pavyzdžiui, hidrolizuotą aktyvų dažą stipriai šarminėje terpėje, kur naudoti

1 lentelė. Įvairaus sąstato polimerinių kondensatų charakteristika

Eil. Nr.	APS : PDMDAACl, g/g	Netirpios frakcijos išeiga, %	Pastabos
1	1 : 9	0	Beveik skaidrus tirpalas
2	2 : 8	-	Stipriai balzganas tirpalas
3	3 : 7	~70	Sunkiau atskiriama netirpi frakcija
4	4 : 6	~95	Lengvai atskiriama netirpi frakcija
5	5 : 5	~80	Lengvai atskiriama netirpi frakcija
6	6 : 4	~65	Lengvai atskiriama netirpi frakcija
7	7 : 3	~50	Lengvai atskiriama netirpi frakcija
8	8 : 2	~30	Lengvai atskiriama netirpi frakcija
9	9 : 1	~15	Lengvai atskiriama netirpi frakcija

amonio peroksisulfato (APS) perteklių ($\varphi > 1$) yra netikslinga. Poliketvirtinė amonio druska be peroksisulfatų analogiškose sąlygose neblogai nusodino tik hidrolizuotą aktyvų dažą, o kitus chemikalus - blogai arba visai nesurišo. Padidinus PK koncentraciją iki 10 kartų, perdozavimo nepastebėta (2 lentelė, № 5-7). Vienas APS be katijoninio polimero nerišo aktyvių ir dispersinių dažų ir tik 19% nuspalvino rūgštinio dažo tirpalą (2 lentelė, № 14). Optimalus anijoninių ir krūvio neturinčių dispersinių dažų bei kitų chemikalų surišimas gautas, kai PK sudarančių komponentų - polimerinės ketvirtinės amonio druskos ir peroksisulfato masių santykis yra 1 : (0,67÷1).

Sumaišius komponentus santykiais 1 : (0,4÷9), gaunama PK dispersija (1 lentelė), kurią atskyrus nuo tirpalo galima panaudoti kaip sorbentą, per jį filtruojant valomą tirpalą. Sorbentus ruošti tikslinga iš PK, kur komponentų masių santykis 1 : (0,4÷1,5), nes tada gaunamas pakankamas netirpios frakcijos kiekis (išeiga > 65%).

PK gali būti sudaryti betarpiskai valomų chemikalų tirpaluose ar nuotekose. Tam tikslui polimerinės druskos ir peroksisulfatų tirpalai ruošiami atskirai, vienas po kito dozuojami į valomą tirpalą ir ten sumaišomi.

2 lentelė. Įvairių reagentų surišimas polimeriniais kondensatais

Eil. Nr.	Flokuliantas	Masių santykis $\varphi = \text{APS} : \text{PDMDAACI}$	PK koncentracija dažo tirpale, g/l	Reagentų tirpalų išvalymo laipsnis, %						Sulfonatas	2,2'-metilendis(6-naftalensulforūgšties) dinatrio druska (GOST 6848-65)
				C.I. Reactive red 2	Hidrolizintas dažas C.I. Reactive red 2	C.I. Disperse blue 7	C.I. Acid red 186	Kalio palmitatas (TU 6-09-12-154-75)			
									pH~8		
1		1 : 9	0,1	33	80	7	40	-	-	-	
2		2 : 8	0,1	37	86	7	50	-	-	-	
3		3 : 7	0,1	40	95	4	63	-	-	-	
4		4 : 6	0,1	90	96	70	75	-	50	56	
5		4 : 6	0,2	96	-	85	-	-	-	-	
6	PDMDAACI - APS kondensatai	4 : 6	0,5	95	-	86	-	-	-	-	
7		4 : 6	1,0	95,5	-	91	-	-	-	-	
8		5 : 5	0,1	85	85	48	52	77	67	71	
9		5 : 5	0,2	-	-	-	-	93	81	76	
10		6 : 4	0,1	70	66	19	44	-	54	67	
11		7 : 3	0,1	48	51	11	45	-	-	-	
12		8 : 2	0,1	27	32	4	44	-	-	-	
13		9 : 1	0,1	8	-	1	40	-	-	-	
14		10 : 0	0,1	0	0	0	19	-	-	-	
15		PDMDAACI (prototipas)	0 : 10	0,1	29	74	2	2	71	33	0
16		0 : 10	0,2	31	-	1	-	-	-	-	

Pastabos: - naudoti techninio grynumo dažai, atitinkantys "Colour Index" klasifikaciją;

- detergentas Sulfonatas - natrio alkansulfonaty ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{CHSO}_3\text{Na}$, kur $n+m=11+17$, mišinys;

- pradinė reagentų koncentracija tirpale - 0,1 g/l.

Siūlomą flokulantų gavimo būdą realizuoja taip: į paruoštą indą supila reikiamus kiekius vandeninių poliketvirtinių amonio druskų ir $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ arba $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ tirpalų. Susidaro baltos spalvos dispersija, kurios atitinkamą kiekį supila į norimus išvalyti tirpalus. Sumaišo ir palieka flokulėms nusėsti. Galima atskirai paruoštus poliketvirtinės amonio druskos ir peroksisulfato tirpalus pilti paeiliui į valomą tirpalą ir ten sumaišyti. Norint PK dispersiją panaudoti kaip sorbentą, ją nufiltruoja, panaudoja filtro užpildui ir per jį filtruoja norimus išvalyti tirpalus.

Pateikiami konkretūs flokulantų gavimo ir taikymo pavyzdžiai.

1 pavyzdys

Į 600 ml 1%-io PDMDAACI (TU 6-05-2009-86) tirpalo maišant pilama 400 ml 1%-io amonio peroksisulfato, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (GOST 20478-75), tirpalo. Susidaro baltos spalvos dispersija. Imama po 10 ml dispersijos ir pilama į 1 l 0,1 g/l koncentracijos dažų, detergentų arba 2,2'-metilenbis(6-naftalensulfonrūgšties) dinatrio druskos tirpalus. Sumaišoma ir paliekama flokulėms nusėsti. Po paros imami nuskaidrinto tirpalo pavyzdžiai ir matuojama jų šviesos sugertis fotoelektrokolorimetrais KФK-3 arba Specord UV VIS, esant šiems šviesos bangų ilgiams: C.I. Reactive red 2 - 540 nm, C.I. Disperse blue 7 - 592 nm, C.I. Acid red 186 - 520 nm, kalio palmitatui - 364 nm, 2,2'-metilenbis(6-naftalensulfonrūgšties) dinatrio druskai - 285 nm. Lyginant pradinių ir valytų tirpalų šviesos sugertį apskaičiuojamas valymo laipsnis, %. Liekamoji Sulfonato koncentracija dar nustatoma pagal vandenvaloje naudojamą metodiką, plakant parūgštintą jo tirpalą su chloroformu ir metileno mėliu ir matuojant chloroformo ištraukos šviesos sugertį, esant 650 nm šviesos bangos ilgiui. Gaunama, kad po nusodinimo C.I. Reactive red 2 koncentracija tirpale sumažėjo 90%, hidrolizuoto C.I. Reactive red 2 - 96%, C.I. Disperse blue 7 - 70%, C.I. Acid red 186 - 75%, 2,2'-metilenbis(6-naftalensulfonrūgšties) dinatrio druskos - 56%, Sulfonato - 50%.

2 pavyzdys

Analogiškai 1 pavyzdžiui, tik naudojama kita polimerinė ketvirtinė amonio druska - polivinilbenziltrimetilamonio chloridas (PVBTMACI) (TU 6-09-4145-75).

Gaunama mažiau sėdanti PK dispersija, ir smulkesnės nei 1 pavyzdyje flokulės.

Išvalymo laipsnis: C.I. Reactive red 2 - 74%, C.I. Disperse blue 7 - 78%.

3 pavyzdys

Analogiškai 1 pavyzdžiui, tik vietoj amonio peroksisulfato imamas kalio peroksisulfatas (GOST 4146-74). Nusodinant gautu PK C.I. Reactive red 2 dažą, jo koncentracija tirpale sumažėjo 92%.

4 pavyzdys

Analogiškai 1 pavyzdžiui, tik 150 ml gautos PK dispersijos nufiltruojama, ja užpildomas stiklinis filtras, sudarant 2 cm skersmens ir ~ 1 cm aukščio sorbento sluoksnį, per kurį, esant silpnam vakuumui, naudojant vandens siurbį, filtruojamas 0,1 g/l koncentracijos C.I. Reactive red 2 tirpalas. Gaunama >400 ml bespalvio filtrato.

5 pavyzdys

Į 1 l 0,1 g/l koncentracijos dažų C.I. Reactive red 2 ir C.I. Disperse blue 7 tirpalus pilama po 5 ml 1%-io PDMDAACI tirpalo ir sumaišoma. Po 10 min į tuos pačius tirpalus pilama po 5 ml 1%-io amonio peroksisulfato tirpalo. Tirpalai paliekami nusistovėti. Po paros imami tirpalų pavyzdžiai ir nustatomas valymo laipsnis. Gaunama, kad po nusodinimo C.I. Reactive red 2 koncentracija tirpale sumažėjo 95%, C.I. Disperse blue 7 - 82 %.

Pateikti pavyzdžiai patvirtina, kad naudojant siūlomus polikondensatus galima surišti tiek joninius, tiek krūvio neturinčius dispersinius dažus šarminiuose, parūgštintuose ir neutraliuose tirpaluose, išvalant taip pat įvairius detergentus ir kai kuriuos aromatinius junginius. Šiuo būdu gautų flokulantų savybės geresnės už prototipo: įvairių klasių dažų surišimo laipsnis padidėja 20÷90%, detergentų - 8÷30%, kai kurių aromatinių junginių - iki 70%. Be to, išvengiama flokulianto perdozavimo pavojaus. Polikondensatus galima išskirti kietu pavidalu ir naudoti kaip sorbentus, tuo būdu praplečiant technologines jų taikymo galimybes.

Išradimo apibrėžtis

1. Katijoninio flokulianto gavimo būdas iš poliketvirtinės amonio druskos, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad į polimerinės ketvirtinės amonio druskos tirpalą papildomai pila kalio arba amonio peroksisulfatų, esant komponentų masių santykiui $1 : (0,1 \div 9)$.
2. Katijoninio flokulianto gavimo būdas pagal 1 punktą, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad, atskirai paruošus poliketvirtinės amonio druskos ir peroksisulfatų tirpalus, juos paeiliui dozuoja į valomą tirpalą ir ten sumaišo.
3. Katijoninio sorbento gavimo būdas pagal 1 punktą, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad esant komponentų masių santykiui $1 : (0,4 \div 1,5)$ po jų sumaišymo atskiria netirpią dispersiją.