

(19)



(10) **LT 4865 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patento numeris: **4865** (51) Int. Cl.⁷: **C01F 7/02**
C01F 7/04
- (21) Paraiškos numeris: **2001 013**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2001 02 19**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2001 08 27**
- (45) Patento paskelbimo data: **2001 11 26**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Jolanta DVARIONIENĖ, LT
Virginijus KALVINSKAS, LT
Rima ŽEMAITAITIENĖ, LT
Algirdas ŽEMAITIS, LT
Rima KLIMAVIČIŪTĖ, LT
- (73) Patento savininkas:
Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 3006 Kaunas, LT
Viešoji įstaiga "Kauno technologijos universiteto aplinkosaugos ir švarių technologijų centras", K. Griniaus g. 2, 3026 Kaunas, LT
- (74) Patentinis patikėtinis:
Aurelija ŠIDLAUSKIENĖ, K. Būgos g. 29-1, 3000 Kaunas, LT

- (54) Pavadinimas:
Vandeninė kompozicija dispersinių sistemų destabilizavimui ir jos gavimo būdas
- (57) Referatas:

Siūloma vandeninė kompozicija gali būti taikoma įvairių dispersinių sistemų destabilizavimui, tame tarpe nuotekų, ypač užterštų sunkiaisiais metalais, valymui. Kompozicijoje yra koagulianto natrio aluminato, kuriame Na_2O ir Al_2O_3 molių santykis yra nuo 1,5 iki 4, ir anijoninio poliakrilamidinio flokulianto, kurio molekulinė masė 3 mln., geriausiai, kai nuo 3,5 iki 6 mln., ir kuriame yra apie 10 mol. % sulfometilgrupių. Ji gaunama sumaišant iš

LT 4865 B

anksto paruoštus vandeninius natrio aluminato ir anijoninio poliakrilamido tirpalus, esant koagulianto ir flokulianto masių santykiui nuo 100 iki 1.

Išradimas priskiriamas chemijos inžinerijos sričiai ir gali būti pritaikytas įvairių dispersinių sistemų destabilizavimui, tame tarpe nuotėkų, ypač užterštų sunkiaisiais metalais, valymui.

Natrio aluminatas NaAlO_2 naudojamas įvairiems tikslams, o vandenvaloje žinomas kaip koaguliantas [Žr. kn. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды.-Ленинград: Химия, 1987, 204 c.]. Šio koagulianto sudėtis apibūdinama Na_2O ir Al_2O_3 molių santykiu α , kuris priklauso nuo gaminant paimtų natrio hidroksido ir aliuminio oksido ar hidroksido kiekių.

Žinoma, kad koaguliuojant aluminatu dalelių sustambinimui, vandens atskyrimui ir sedimentacijos pagreitinimui dažnai papildomai dozuojami vandenyje tirpūs polimerai – flokulantai. Tokie koaguliavimo ir flokuliavimo procesai taikomi ne tik vandenvaloje, bet ir popieriaus pramonėje. Žinomi popieriaus gamybos būdai, kai koaguliuojant aluminatais papildomai pilama polisacharidų ir jų darinių [žr. Australijos pat. Nr. 2077876, IPC C0B 31/00, B01D 21/01, 1978; Australijos pat. Nr. 508369, IPC C0B 31/00, B01D 21/01, 1980; N. Zelandijos pat. Nr. 243348, IPC D21H 17/74, D21H 17/55, D21H 17/24, D21H 17/28, D21H 21/10, 1994], arba anijoninių poliakrilamido flokulantų [Žr. N. Zelandijos pat. Nr. 243348, IPC D21H 17/74, D21H 17/55, D21H 17/24, D21H 17/28, D21H 21/10].

Šių būdų trūkumas yra tas, kad koagulianto ir flokulianto tirpalai ruošiami ir naudojami atskirai, taigi kiekvienam jų turi būti numatytos atskiros talpos ir dozavimo įrengimai. Procesai supaprastėtų ir atpigėtų, jei būtų galima naudoti iš anksto paruoštą šių reagentų mišinį. Tačiau aluminato tirpalai yra labai šarminiai ir daugelis medžiagų juose suyra arba koaguliuoja.

Žinomi stabilūs natrio aluminato tirpalai, kuriuose yra 0,1–1,5 % vyno ir gliukono rūgščių, imtų santykiu 70:30 [Žr. JAV pat. Nr. 3656889, IPC C01F 7/02, 1972] arba 5-50 % trietanolamino [Žr. JAV pat. Nr. 4007252, IPC C01F 7/02, 1977]. Taip pat žinomos plovimo kompozicijos, kurių sudėtyje be aluminato yra baliklių dichlorizocianuratų ir nejonogeninių detergentų [Žr. Japonijos pat. Nr. 1213400, IPC C11D 17/00, C11D 10/02, D06L 1/12, 1989].

Šių kompozicijų trūkumas yra tas, kad jas netinka naudoti koaguliavimo ir/arba flokuliavimo tikslams, nes mažamolekuliai organiniai junginiai negali atlikti flokuliavimo funkcijų.

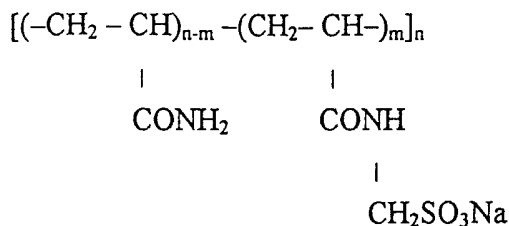
Žinomos kompozicijos, kuriose yra ir vandenyje tirpių polimerų. Jos taikomos kitiems, žemiau nurodytiems tikslams, o jų flokuliacinis efektyvumas neminimas. Pavyzdžiui, aliumosilikatų (molių) dispersijas siūloma suklampinti [Žr. JAV pat. Nr. 5576271, IPC C09K 7/02, 1996], dedant 0,001–10 % polimerų – krakmolo, karboksietilkrakmolo, guarinio tirštiklio arba poliakrilamido darinio. Tokiose kompozicijose yra daug kitų neorganinių druskų ir tik 0,01–3 % aluminato. Naudoti jas vandenvaloje netikslinga jau vien dėl to, kad visi tie priedai labai padidintų tirpalų mineralizaciją.

Tekstilės apdailai arba popieriaus bei medienos klijavimui siūloma kompozicija [Žr. Japonijos pat. Nr. 11001595, IPC C08L 29/04, C08K 3/10, C08L 101/14, 1999], kurioje be natrio aluminato yra modifikuoto polivinilalkoholio darinio, kurio polimerizacijos laipsnis 50–3000, hidrolizės laipsnis ≥ 50 mol. %, o molekulėse yra iki 20 mol. % karboksigrupių. Šis polimeras negali būti efektyvus flokuliantas dėl mažos molekulinės masės.

Artimiausias pateikiamam išradimui yra vandeninio aluminato tirpalo gavimo ir stabilizavimo būdas, į jį įmaišant vinilpolimero, turinčio pendantinio tipo karboksilatinių grupių [Žr. JAV pat. Nr. 4734274, IPC C01F 007/04, 1988]. Naudojamo polimero molekulinė masė ≥ 1 mln, jo lateksas įterpiamas į aluminato tirpalą, esant aukštai temperatūrai (110 °C). Tokiose sąlygose stipriai šarminėje terpėje vyksta polimero karboksilatinių grupių hidrolizė ir atsiranda anijoninių karboksigrupių. Kaitinimas iki aukštų temperatūrų yra esminis šio būdo trūkumas.

Šio išradimo tikslas – stabilios vandeninės kompozicijos, skirtos dispersinių sistemų destabilizavimui, kurioje yra koaguliavimo natrio aluminato ir anijoninio poliakrilamidinio flokuliavimo, gavimas.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad tarpusavyje sumaišomi vandeniniai natrio aluminato, kuriame Na_2O ir Al_2O_3 molių santykis $\alpha = 1,5 - 4$, ir anijoninio poliakrilamido, kurio formulė



turinčio ne mažiau 10 mol. % sulfometilgrupių, tirpalai. Tokios vandeninės kompozicijos gali būti naudojamos sunkiųjų metalų jonų ir kitų teršalų atskyrimui valant nuotėkas. Juos naudojant išvengiama atskiro abiejų vandenvalos reagentų tirpalų ruošimo ir dozavimo.

Išradimo teiginius iliustruoja 1–3 lentelėse pateikti duomenys. 1 lentelėje parodyta, per kiek laiko koagulianto su flokuliantu tirpalai netenka stabilumo (susidrumsčia arba iškrenta nuosėdos), priklausomai nuo anijoninių grupių kiekio poliakrilamiduose, Na_2O ir Al_2O_3 molių santykio aluminatuose bei flokulianto ir koagulianto sausų medžiagų masių santykio. 2 lentelėje palyginti Cr(III) nusodinimo iš jo druskos tirpalo, o 3 lentelėje – chromo junginių šalinimo iš nuotėkų rezultatai, dozuojant aluminatą ir anijoninį flokuliantą atskirai ir naudojant iš anksto paruoštą pagal siūlomą išradimą jų mišinį.

1 lentelėje pateikti duomenys patvirtina, kad galima pagaminti stabilūs aluminato ir anijoninio flokulianto su sulfometilgrupėmis mišinius, labai plačiame intervale keičiant koagulianto ir flokulianto sausų medžiagų masių santykį (nuo 100 iki 1). Mažiausiai stabilūs tirpalai, kuriuose yra labai mažai anijoninio poliakrilamido (1 % nuo sauso aluminato masės), tačiau ir tokius tirpalus galima paruošti, kad nesidrumstų 2–3 savaites. Lentelės duomenys rodo, kad gaunami mišiniai tuo stabilesni, kuo daugiau anijoninių grupių turi flokuliantas ir kuo šarmingesnis koaguliantas (kuo didesnė α vertė). 1 mėn. ir ilgiau išlieka skaidrūs vandeniniai mišiniai, kai flokuliantas yra ne mažiau 10 mol. % sulfometilgrupių, o Na_2O ir Al_2O_3 molių santykis koaguliantas $\geq 1,5$. Palyginimui imti tirpalai su to paties polimerizacijos laipsnio (50000) poliakrilamidu, kuris turėjo ne sulfometil-, bet karboksigrupes (prototipui artimas variantas, 1 lentelėje Nr. 14 ir 15). Pagaminti stabilūs mišiniai tuo atveju buvo žymiai sunkiau, nes polimero molekulėse turėjo būti ne mažiau 25 mol. % karboksigrupių, ir jie susidrumsdavo žymiai greičiau.

Kompozicijos pagal šį išradimą gaunamos sumaišant tarpusavyje iš anksto paruoštus vandeninius koagulianto ir flokulianto tirpalus. Pastaba: aluminato bei anijoninio flokulianto tirpalai ir jų mišiniai, kaip įprasta šios rūšies produktams, turi būti ruošiami ir skiedžiami tik minkštintu, geriausiai – dejonizuotu vandeniu, nes divalenčių ir polivalenčių metalų jonai su jais sudaro netirpius kompleksus, ir mišiniai gali netekti stabilumo vien dėl šios priežasties.

1 lentelė

Eil. Nr.	Anijon. grupių kiekis flokuliantė, mol. %	[Na ₂ O]:[Al ₂ O ₃] aliuminate	Kompozicijos stabilumas dienomis, esant koagulianto ir flokulianto masių santykiui		
			100:1	10:1	1:1
1	6	1,5	12	10	10
2	6	2	10	14	14
3	6	4	>30	>30	>30
4	11	1,5	13	14	15
5	11	2	15	>30	>30
6	11	3	>30	>30	>30
7	17	1,5	14	>30	>30
8	17	2	>30	>30	>30
9	20	1,5	18	>30	>30
10	20	2	>30	>30	>30
11	43	1,3	9	13	12
12	43	1,5	>30	>30	>30
13	43	2	>30	>30	>30
14	*21	1,5	koaguliuoja		
15	*25	1,5	4	5-6	8

Pastabos: Tirpalai gauti, sumaišius sočius aluminatų ir 1,5%-inius anijoninių sulfometilgrupių turinčių poliakrilamidų (polimerizacijos laipsnis 50000) tirpalus; *- karboksigrupių turintis modifikuotas poliakrilamidas.

Siekiant praktinių tikslų, atsižvelgiant į transportavimo kaštus, svarbu pagaminti kuo koncentruotesnius tirpalus. Gaunamų mišinių koncentracijas riboja natrio aluminatų tirpumas ir polimero tirpalų klampa. Šiuolaikinėse vandenvėlos technologijose paprastai naudojami poliakrilamidiniai flokulantai, kurių molekulinė masė viršija 2 mln. Kai anijoninio poliakrilamido $MM = 3$ mln, dar galima lengvai paruošti 3,5 %-inį jo tirpalą, kurį po to jau maišyti su aluminato tirpalais. Flokulantų rišančiosios savybės gerėja, didėjant jų molekulinei masei, tačiau vandenyje dėl išaugusios klamos pavyko ištirpinti tik iki 2,5 % nuo tirpalo masės anijoninio poliakrilamido, kurio $MM = 6$ mln. Pačių aluminatų tirpumas ir jų tirpalų stabilumas priklauso nuo jų gamybos sąlygų, o labiausiai nuo Na_2O ir Al_2O_3 molekulių santykio juose [Žr. kn. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды.-Ленинград: Химия, 1987, 204 с.]. Didžiausiu tirpumu pasižymi aluminatas, kuriame Na_2O ir Al_2O_3 molekulių santykis yra apie 1,5, ir galima paruošti net 65 %-inį tokio koagulianto tirpalą, turintį daugiausiai veikliosios medžiagos (23,9 % pagal Al_2O_3). Didėjant Na_2O kiekiui, aluminatų tirpumas ir, svarbiausia, veikliosios medžiagos kiekis juose staigiai mažėja. 50 %-inis aluminato, kuriame $\alpha = 4$, tirpalas jau yra beveik sotus, ir jame yra tik apie 10,9 % veikliosios medžiagos. Sočius aluminatų tirpalus skiedžiant vidutiniškai 3 %-iniu flokulianto tirpalu pastarojo reikės pripilti daug, kad mišinyje būtų bent 1 % anijoninio polimero nuo sauso aluminato masės, taigi koagulianto koncentracija dar labiau sumažės. Todėl mišinių ruošimui netikslinga imti aluminatus, kuriuose $\alpha > 4$.

Matematiškai nesunku apskaičiuoti, kad imant sočius aluminatų ir 3 %-inį flokulianto tirpalus galima sudaryti kompozicijas, kuriuose šio koagulianto bus nuo 20 iki 1 % pagal Al_2O_3 ir nuo 0,4 iki 2,5 % anijoninio sulfometilgrupių turinčio poliakrilamido. Mišinius, kaip patvirtinta žemiau 5 pavyzdyje, galima prieš naudojant skiesti iki tinkamos dozavimui koncentracijos.

2 lentelėje pateikti duomenys, rodantys, kiek tirpale po nusodinimo liko trivalenčio chromo, kai į chromo sulfato tirpalą pirma dozuotas koaguliantas, o po 5 min. flokuliantas (I nusodinimo būdas), arba piltas iš anksto paruoštas jų mišinys (II būdas). Lyginant abu būdus ypatingų skirtumų flokulių susidaryme ir jų sėdime

nepastebėta, o Cr(III) nusodinimo rezultatai tinkamai parinkus reagentų koncentracijas II atveju buvo netgi geresni.

2 lentelė

Na aluminatas, mg/l pagal Al_2O_3	Anijoninis flokuliantas, mg/l	Cr(III) koncentracija tirpale po nusodinimo, mg/l	
		I	II
50	1,5	30,4	5,7
75	2,3	1,8	0,19
100	3	0,1	0,13

Pastabos: pradinė Cr(III) koncentracija tirpale – 130 mg/l; naudotas 4,4 mln molekulinės masės poliakrilamidinis flokuliantas, turintis 43 mol. % sulfometilgrupių.

3 lentelė

Na aluminatas		Anijoninis flokuliantas, mg/l	Cr** po nusodinimo, mg/l	
α	mg/l pagal Al_2O_3		I	II
1,5	75	2,5	1,4	2
2	50	2,5	2,2	2
2	75	2,5	1,5	1,4
2	100	2,5	0,6	0,6
3	75	2,5	1,7	2
4	75	2,5	1,8	2,7

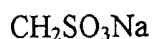
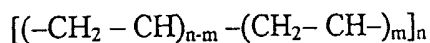
** - bendrasis chromas, jo pradinė koncentracija nuotėkose – 68,8 mg/l.

Naudojant tuos pačius koagulianto ir flokulianto mišinius avikailių apdailos gamybos nuotėkų valymui pastebėta, kad flokulės buvo šiek tiek smulkesnės ir ilgiau sėdo, tačiau galutiniai valymo rezultatai nebuvo prastesni, nei atskirai dozuojant reagentus (3 lentelė). Praktinė nauda gauta ne tiek dėl valymo kokybės, kiek dėl paprastesnės valymo technologijos, pritaikius šį išradimą.

Žemiau aprašyti konkretūs vandeninių koagulianto ir flokulianto kompozicijų gavimo pavyzdžiai.

1 pavyzdys

10 kg vandeninio 2,6 %-inio 3,7 mln molekulinės masės anijoninio poliakrilamido, kurio formulė



turinčio 10 mol. % sufometilgrupių, tirpalo sumaišoma su 450g vandeninio 65 %-inio natrio aluminato, kuriame yra 23,9 % veikliosios medžiagos pagal Al_2O_3 ir $[\text{Na}_2\text{O}]:[\text{Al}_2\text{O}_3] = 1,5$, tirpalo. Gaunamas tirpalas, kuriame yra 2,5 % anijoninio flokuliando ir 2,8 % pagal sausas medžiagas (1,0 % pagal Al_2O_3) koagulianto. Tirpalas išlieka stabilus daugiau nei 1 mėn.

2 pavyzdys

1 kg vandeninio 3,5 %-inio 3,1 mln molekulinės masės anijoninio poliakrilamido, turinčio 11 mol. % sufometilgrupių, tirpalo sumaišoma su 5,65 kg vandeninio 62 %-inio natrio aluminato, kuriame yra 20,1 % veikliosios medžiagos pagal Al_2O_3 ir $[\text{Na}_2\text{O}]:[\text{Al}_2\text{O}_3] = 2$, tirpalo. Gaunamas tirpalas, kuriame yra 0,53 % anijoninio flokuliando ir 52,6 % pagal sausas medžiagas (17,1 % pagal Al_2O_3) koagulianto. Tirpalas išlieka stabilus 14 dienų.

3 pavyzdys

1 kg vandeninio 3,5 %-inio 3,1 mln molekulinės masės anijoninio poliakrilamido, turinčio 11 mol. % sufometilgrupių, tirpalo sumaišoma su 7,45 kg vandeninio 47 %-inio natrio aluminato, kuriame yra 10,2 % veikliosios medžiagos pagal Al_2O_3 ir $[\text{Na}_2\text{O}]:[\text{Al}_2\text{O}_3] = 4$, tirpalo. Gaunamas tirpalas, kuriame yra 0,4 % anijoninio flokuliando ir 41,4 % pagal sausas medžiagas (9 % pagal Al_2O_3) koagulianto. Tirpalas išlieka stabilus daugiau nei 1 mėn.

4 pavyzdys

10 kg vandeninio 2 %-inio 6 mln molekulinės masės anijoninio poliakrilamido, turinčio 31 mol. % sufometilgrupių, tirpalo sumaišoma su 3,07 kg vandeninio 65 %-inio natrio aluminato, kuriame yra 23,9 % veikliosios medžiagos pagal Al_2O_3 ir $[\text{Na}_2\text{O}]:[\text{Al}_2\text{O}_3] = 1,5$, tirpalo. Gaunamas tirpalas, kuriame yra 1,5

% anijoninio flokuliando ir 15,3 % pagal sausas medžiagas (5,8 % pagal Al_2O_3) koaguliando. Tirpalas išlieka stabilus daugiau nei 1 mėn.

5 pavyzdys

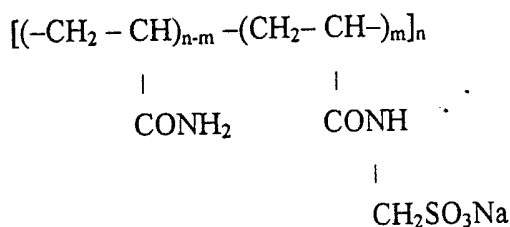
10 kg vandeninio 3 %-inio 4,4 mln molekulinės masės anijoninio poliakrilamido, turinčio 43 mol. % sufometilgrupių, tirpalo sumaišoma su 5,4 kg vandeninio 65 %-inio natrio aluminato, kuriame yra 23,9 % veikliosios medžiagos pagal Al_2O_3 ir $[\text{Na}_2\text{O}]:[\text{Al}_2\text{O}_3] = 1,5$, tirpalo. Gaunamas tirpalas, kuriame yra 1,95 % anijoninio flokuliando ir 19,5 % pagal sausas medžiagas (7,2 % pagal Al_2O_3) koaguliando. Tirpalas išlieka stabilus daugiau nei 1 mėn.

Pagamintas tirpalas dar skiedžiamas minkštintu vandeniu santykiu 1:9 ir laikomas uždareme inde. Jis pradeda drumstis tik po 19 dienų.

Pavyzdžiai patvirtina, kad galima pagaminti stabilias vandenines natrio aluminato, kuriame $\alpha = [\text{Na}_2\text{O}]:[\text{Al}_2\text{O}_3] = 1,5 \div 4$, ir anijoninio, turinčio ≥ 10 mol. % sulfometilgrupių, poliakrilamido kompozicijas, esant labai įvairiam jų masių santykiui (flokuliantas:aluminatas = $1 \div 100$). Gaunamų mišinių koncentracijas riboja tik natrio aluminatų tirpumas ir polimero tirpalų klampa. Nesunku pagaminti tirpalus, kuriuose yra (20÷1) mas.% veikliosios koaguliando medžiagos, skaičiuojant pagal Al_2O_3 , ir (0,4÷2,5) mas.% flokuliando, kurio molekulinė masė 3,5–6 mln. Todėl kiekvienam praktinio nuotėkų valymo atvejui galima bus parinkti reikalingą abiejų vandenvaļos reagentų derinį. Gaunamus mišinius galima toliau skiešti minkštintu vandeniu (5 pavyzdys), gaunant tiesioginiam dozavimui tinkamų koncentracijų tirpalus. Kompozicijos pakankamai stabilios, todėl gali būti ruošiamos iš anksto ir naudojamos ilgą laiką. Dar vienu siūlomo išradimo privalumu reikia pripažinti tai, kad pavyko pagaminti kompozicijas su labai didelės – 6 mln molekulinės masės anijoniniu poliakrilamidu (4 pavyzdys). Tai labai svarbu, nes kuo ilgesnės flokuliando makromolekulės, tuo stambesnės ir mechaniškai atsparesnės susidaro flokulės, greitesnė jų sedimentacija, geresnis vandens atskyrimas. Taikant siūlomas kompozicijas praktikoje supaprastėja ir atpinga nuotėkų valymo technologija, nes išvengiama atskiro koaguliando ir flokuliando dozavimo.

Išradimo apibrėžtis

1. Vandėninė kompozicija dispersinių sistemų destabilizavimui, kurioje yra natrio aluminato ir vinilpolimero, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad vinilpolimeras yra anijoninis poliakrilamidas, kurio formulė



o jo ir natrio aluminato sausų medžiagų masių santykis $1 \div 100$.

2. Kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad Na_2O ir Al_2O_3 molių santykis natrio aluminate yra $1,5 \div 4$.
3. Kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad anijoniniame poliakrilamide yra ≥ 10 mol. % sulfometilgrupių grupių.
4. Kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad anijoninio poliakrilamido molekulinė masė ≥ 3 mln, geriausiai $3,5 \div 6$ mln.
5. Kompozicijos pagal 1 punktą gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad sumaišo iš anksto paruoštus vandeninius natrio aluminato ir anijoninio poliakrilamido tirpalus.