

(19)



(10) **LT 2012 044 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2012 044**

(51) Int. Cl. (2011.01): **C08B 31/00**

(22) Paraiškos padavimo data: **2012 06 13**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2012 12 27**

(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: —

(71) Pareiškėjas:

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS, K. Donelaičio g. 73, 44249
Kaunas, LT**

(72) Išradėjas:

**Algirdas ŽEMAITAITIS, LT
Laura PEČIULYTĖ, LT
Edita LEKNIUTĖ, LT
Indrė NARMONTAITĖ, LT**

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

**Aurelija ŠIDLAUSKIENĖ, Dr. V. Šidlauskas ir partneriai, UAB, K. Būgos g. 29,
LT-44326 Kaunas, LT**

(54) Pavadinimas:

Katijoninio krakmolo flokulantams ir jo gavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso chemijos sričiai ir gali būti naudojamas katijoniniams flokulantams iš krakmolo, tinkamiems naudoti pramoninių ir komunalinių nuotekų bei nuotekų dumblo perdirbimo procesuose, gaminti. Katijoninis krakmolo flokulantams su prieinamomis polianijonams N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio grupėmis gaunamas eterinant krakmolo mikroganules glicidiltrimetilamonio chloridu, po to disperguojant mišinį, sudarytą iš eterinimo reakcijos mišinio ir vandenilio peroksido tirpalo kambario temperatūroje šlyties jėgomis.

Katijoninio krakmolo flokuliantas ir jo gavimo būdas

Išradimas priklauso chemijos sričiai ir gali būti naudojamas pramoninių ir komunalinių nuotekų ir nuotekų dumblo perdirbimo – tankinimo ir sausinimo procesuose.

Didelės molekulinės masės tirpūs vandenyje polielektrolitai sąveikaudami su dispersijų, tame tarpe nuotekų ir dumblo teršalų dalelėmis sukelia jų agregaciją ir palengvina atskyrimą nuo vandeninės fazės sedimentacijos, filtravimo arba centrifūgavimo metu. Pagrindinė sintetinių flokulantų žaliava yra vandenyje tirpūs sintetinis poliakrilamidas ir jo jonogeniniai dariniai. Flokuliantais taip pat gali būti jonogeniniai gamtinių polisacharidų – celiuliozės, chitino, krakmolo dariniai. Pavyzdžiui, karboksietilkrakmolo natrio druskos kaip flokuliantai naudojamos naftos gavybos pramonėje [В.Н. Кряжев*, В.В. Романов, В.А. Широков, ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДНЫХ КРАХМАЛА // ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, 2010. №1. С. 5–12], taninas [Özacar M. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles / Sengil A. // Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Asp. 2003, vol. 229, p. 85–96], chitozanas ir katijoninis krakmolas [Pat. 5543056, JAV. TPKI C02F 001/56.1996] geriamo vandens paruošimui. Chitozaną siūloma naudoti vandenyje esančioms humuso rūgštims sujungti [Bratskaja S. Comparative study of humic acids flocculation with chitozan hydrochloride and chitozan glutamate / Schwarz S., Chervonetsky D. // Water Research. 2004, vol. 38, p. 2955–2961], kaip flokuliantą mėsos ir paukštienos perdirbimo pramonėje riebalų, baltymų pašalinimui [Pat. 5269939, JAV. TPKI C02F 001/24. 1993].

Katijoninio krakmolo dariniai yra perspektyviausi perdirbant dumblą flokuliantai tarp polisacharidų. Jie gaminami iš pigios, bioskaidžios ir gamtoje atsinaujinančios žaliavos, yra netoksiški, biosuderinami, po flokuliacijos jais dispersijoje susidaro savitos struktūros flokulės. Jų flokuliacinis efektyvumas priklauso nuo katijoninių grupių kiekio, molekulinės masės ir polielektrolito būsenos flokulianto tirpale. Pagrindinis teigiamo krūvio ženklo jonogeninių grupių prijungimo prie krakmolo makromolekulių būdas buvo ir lieka eterinimas glicidiltrimetamonio chloridu (GTAC) arba jo chlorhidrinu esant bazių. Popieriaus gamyboje naudojamas mažo pakeitimo laipsnio (PL) katijoninis krakmolas, kuriame yra nedaug ($PL < 0,05-0,08$) ketvirtinių amoniogrūpių [Pat. 3346563, JAV. TPKI C08B31/00. 1967; Pat. 3448101, JAV. TPKI C08B19/06. 1969; Pat. 4281109, JAV. TPKI C08B31/08. C08B31/00. 1981]. Ruošiant darbinį flokulianto tirpalą jis įprastai disperguojamas virinant vandenyje. Yra žinomi paprastesni cheminio-mechaninio krakmolo ir jo darinių kompozicijų, tame tarpe su mažo pakeitimo laipsnio katijoniniu krakmolu, dispergavimo būdai [Pat 4279658, JAV, TPKI

C08L 3/00, 1981; Pat 4579944, JAV, TPKI C08B 31/00, 1986]. Jais stabilios krakmolo arba jo darinių dispersijos gaunamos veikiant polisacharidų vandenines dispersijas, kuriose pridėta NaOH tirpalo, šlyties jėgomis kambario temperatūroje nuo keliasdešimt minučių iki kelių valandų. Deja, toks paprastas ir efektyvus tirpalų ruošimo būdas netinka flokulantų iš didelio pakeitimo laipsnio katijoninio krakmolo gavimui dėl didelio dispersijos šarmingumo arba mažamolekulinių elektrolitų kiekio po NaOH neutralizacijos joje rūgštimis, nes likę priedai sumažina flokulianto efektyvumą.

Dumblo tankinimui ir sausinimui rekomenduojamas didelio pakeitimo laipsnio ($0,1 < PL < 1$) katijoninis krakmolas. Tokių flokulantų gavimui naudojami įvairūs katijonizavimo reagentai ir darbinio flokulianto tirpalo (dispersijų) ruošimo būdai. Gaminant tirpų katijoninio krakmolo flokuliantą vykdomas krakmolo daugiapakopinis modifikavimas pradžioje prijungiant propionamidines grupes reakcijoje su akrilamidu arba metaakrilamidu, šalinant reagentų likučius, o po to aminometilinant formaldehido ir tretinių aminų mišiniu [Pat 3823100, JAV, TPKI C08h 7/00, 1974]. Tirpus vandenyje katijoninio krakmolo flokuliantas gaunamas kai krakmolas oksiduojamas hipochloritu, tirpinamas kaitinant atviru garu ir eterifikuojamas amino buteno halogenidu (pavyzdžiui, 1-chloro-4-buteniltrimetilamonio chloridu) [Pat 3835114, JAV, TPKI C08b 19/06, 1974; Pat 3875054, JAV, TPKI B01d 21/01, 1975]. Toks pat rezultatas gaunamas, kai oksidinimas hipochloritu prieš katijonizavimą amino buteno halogenidu pakeičiamas žaliavinio krakmolo destrukcija vandenilio chloridu [Pat 3962079, JAV, TPKI C08B 31/12, 1976].

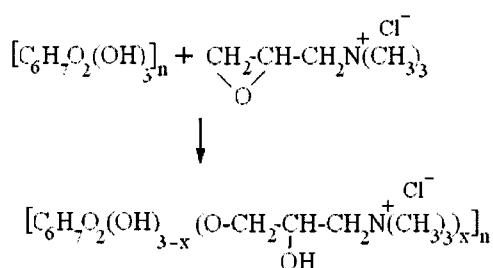
Didelio pakeitimo katijoniniai krakmolai gaunami ir vienpakopio katijonizavimo GTAC būdu. Šiuo atveju vandeninė flokulianto iš katijoninio krakmolo dispersija, pašalinus reagentų likučius, ruošama kietos būsenos katijoninį krakmolą maišant 20-60 °C vandenyje vieną valandą ir po to išlaikant 8-24 valandas kambario temperatūroje [Bratskaya S. Effect of Polyelectrolyte Structural Features on Flocculation Behavior: Cationic Polysaccharides vs. Synthetic Polycations / Schwarz S., Laube T., Liebert T., Heinze T., Krentz O. // Macromolecular materials and engineering. 2005, vol. 290, p.778–785; Šablevičienė D., Klimavičiūtė R., Bendoraitienė J., Žemaitaitis A. Flocculation properties of high-substituted cationic starches // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. ISSN 0927-7757. 2005, vol. 259, p. 23-30].

Paminėti katijoninių krakmolų flokulantų gavimo būdai daugiastadijiniai ir brangūs, nes katijoninį krakmolą tenka keletą kartų valyti nuo panaudotų tirpiklių ir reagentų likučių, o katijoninio krakmolo flokulianto dispersijos ruošimo metu naudojama daug šiluminės energijos.

Šio išradimo prototipas yra N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio krakmolo chlorido (KK) flokulantais, kurio pakeitimo laipsnis pagal katijonines grupes yra nuo 0,21 iki 0,56 [Šablevičienė D., Klimavičiūtė R., Bendoraitienė J., Žemaitaitis A. Flocculation properties of high-substituted cationic starches // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. ISSN 0927-7757. 2005, vol. 259, p. 23-30]. Jis gautas išplautą po eterinimo reakcijos nuo priemaišų KK maišant 20 °C vandenyje vieną valandą ir po to išlaikant dispersiją 8 valandas kambario temperatūroje arba papildomai disperguojant autoklave 126 °C temperatūroje ne trumpiau kaip 30 minučių.

Šio išradimo tikslas yra flokuliacinio N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio krakmolo chlorido efektyvumo didinimas disperguojant krakmolo eterinimo mišinio po reakcijos, vandenilio peroksido ir vandens dispersiją kambario temperatūroje šlyties jėgomis iki flokulianto N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio grupių prieinamumas tampa ne mažesnis kaip 73 procentų. Disperguojamoje šlyties jėgomis krakmolo eterinimo mišinio po reakcijos, vandenilio peroksido ir vandens dispersijoje santykiu 1 : 0,01-0,02 : 98,99-98,98 (masės dalys) katijoninio krakmolo pakeitimo laipsnis yra nuo 0,28 iki 0,47.

Katijoninis krakmolas gaminamas eterifikuojant mikrogranulių pavidalo gamtinį krakmolą glicidiltrimetilamonio chloridu (GTAC) dalyvaujant organinėms arba neorganinėmis bazėmis (reakcijos lygtis).



čia $x = \text{PL} - \text{N}-(2\text{-hidroksi})\text{propil-3-}$
 trimetilamonio grupių kiekis
 anhidrogliukoziniame likutyje (AGL).

Eterinimo mišinys ruošiamas sumaišant NaOH arba organinės bazės ir GTAC tirpalus, į tokį mišinį dedant gamtinį krakmolą ir viską kruopščiai išmaišant. Reagentų molių santykis reakcijos mišinyje $AGL_{krakmolo} : GTAC : bazė : H_2O = 1 : z : 0,04 : w$. Čia z ir w , atitinkamai, yra dėtų į reakcijos mišinį GTAC ir vandens molių skaičius. Reakcija vykdoma heterogeninėmis sąlygomis 45 °C temperatūroje 24 h. Po reakcijos 1 dalis gauto krakmolo eterinimo mišinio dedama į 98,99-98,98 dalių vandens, kuriame ištirpinta 0,01-0,02 dalių vandenilio peroksido ir kambario temperatūroje disperguojama su Digital Ultra-Turrax T25 dispergatorium 15000 aps/min greičiu nuo 7 iki 15 minučių iki opalescuojančios flokulianto dispersijos susidarymo.

Analizuojamas katijoninių grupių kiekis KK ir jų prieinamumas dekstrano sulfatui (DeSu), įvertinamas flokulianto veiksmingumas pagal D_{st} rodiklį, kuris nustatomas pagal modelinių kaolino dispersijų šviesos sugertį po kaolino dispersijos flokuliacijos KK flokuliantu (turbidimetriniai dispersijų tyrimai) ir kaolino dispersijų flokuliavimo dinaminio efektyvumą rodiklį D_{din} .

Flokuliacinių savybių tyrimams naudotas smulkiadispersis (K_{sm}) ir stambiadispersis (K_{st}) kaolinas, gauti, atitinkamai, iš Sigma-Aldrich ir Imerys. K_{sm} ir K_{st} dalelių skersmens geometrinis vidurkis, apskaičiuotas iš dalelių dydžio pasiskirstymo pagal tūrį kreivių (Delsa Nano AT Beckan Coulter)), atitinkamai, 0,1-4 μm ir 0,6-60 μm .

Katijoninių grupių nustatymas KK. Prieš analizę katijoninio krakmolo bandiniai 24 h ekstrahuojami metanoliu Soksleto aparate. Nustatomas azoto kiekis (N , %) bandinyje Kjeldalio metodu, N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio grupių kiekis modifikuotame krakmole apskaičiuotas kaip pakeitimo laipsnis (PL) iš formulės:

$$PL = \frac{162 \cdot N}{1400 - 151,5 \cdot N}; \quad \begin{array}{l} \text{čia: } N, \% \text{ yra azoto kiekis bandinyje, } 162 - \text{krakmolo} \\ \text{anhidrogliukozidinio likučio (AGL) masė} \end{array}$$

Prieinamų polianijonams N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio grupių kiekio (P) flokuliantė nustatymas. Prieinamų polianijonams katijoninių grupių kiekis katijoniniame krakmole nustatomas jų vandenines dispersijas titruojant polielektrolitiškai dekstrano sulfatu (DeSu). DeSu tirpalo koncentracija nustatoma polielektrolitiškai titruojant žinomos koncentracijos polidialildimetilamonio chlorido tirpalu. Analizei imamas tam tikras katijoninio krakmolo tirpalo kiekis, įpilama 1 ml 0,1 N HCl bei 1 ml indikatoriaus - 0,05 % katijoninio mėlyno Z dažiklio tirpalo ir tiek distiliuoto vandens, kad bendras tirpalo tūris būtų 50 ml. Titruojama DeSu tirpalu, intensyviai maišant magnetine maišykle, kol indikatoriaus spalva iš žydros pasikeičia į violetinę. Prieinamų polianijonams katijoninių grupių kiekis (A_{DeSu}), g-ekv/g, katijoniniame krakmole apskaičiuojamas pagal formulę:

$$A_{DeSu} = \frac{V \cdot N}{m}; \quad \begin{array}{l} \text{čia: } V - \text{titruoti sunaudoto DeSu kiekis, ml; } N - \text{DeSu} \\ \text{koncentracija, g-ekv/ml; } m - \text{katijoninio krakmolo kiekis,} \\ \text{analizei naudojamo tirpalo tūryje, g.} \end{array}$$

Prieinamų katijoninių grupių kiekis (P) katijoniniame krakmole apskaičiuotas DeSu sujungtų ketvirtinių amoniogrupių kiekį padalijus iš bendro ketvirtinių amoniogrupių kiekio, kuris apskaičiuotas iš azoto kiekio, nustatyto Kjeldalio metodu:

$$P = \left(\frac{A_{DeSu}}{A_{azoto}} \right) \cdot 100; \quad \begin{array}{l} \text{čia: } A_{DeSu} - \text{DeSu sujungtų ketvirtinių amoniogrūpių kiekis, g-} \\ \text{ekv/g; } A_{azoto} - \text{bendras ketvirtinių amoniogrūpių kiekis,} \\ \text{nustatytas Kjeldalio metodu, g-ekv/g.} \end{array}$$

Flokulianto statinio flokuliacinio efektyvumo (D_{st}) nustatymas. *Kaolino dispersijos ruošimas:* 1 g/l koncentracijos smulkiadispersinio kaolino (Sigma-Aldrich dalelių dydis 0,1-4 μm) dispersija vandenyje ruošiama pavyzdį veikiant 15 minučių ultragarsu.

Kaolino dispersijos destabilizavimas: Kaolino dispersijos destabilizavimo eksperimentas vykdomas kambario temperatūroje. Į stiklinę su 50 ml kaolino dispersijos, maišant magnetine maišykle apie 70 aps/min greičiu (IKA 3 greitis), pilamas reikiamas flokulianto kiekis ir 10 min maišoma 50 aps/min greičiu (IKA 2 greitis). Po to dispersijoms leidžiama nusėsti 10 minučių susidarant dviem frakcijoms ir išmatuojama viršutinės dispersijos frakcijos šviesos sugertis, esant 500 nm bangos ilgiui (A_{500}) su UNICAM UV3 UV/Vis spektrofotometru. Likutinis drumstumas (LD) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$LD = \frac{A_{500_f}}{A_{500_p}} \cdot 100, \% \quad \begin{array}{l} \text{čia: } A_{500_f} - \text{šviesos sugertis po flokulianto įdėjimo, } A_{500_p} - \text{šviesos} \\ \text{sugertis pradinės modelinės suspensijos.} \end{array}$$

D_{st} vertė apskaičiuojama, kaip mažiausias pridėto flokulianto kiekis g/m^3 , kuriam esant likutinis drumstumas (LD) yra minimalus.

Kaolino dispersijų flokuliavimo dinaminio efektyvumo (D_{din}) nustatymas. Į 200 ml 20 °C temperatūros distiliuoto vandens dedama 15 g K_{st} ir 10 min intensyviai maišoma magnetine maišykle (IKA, 3 greitis). Gautoji dispersija pilama į 250 ml matavimo cilindą, dedamas reikiamas tam tikros koncentracijos flokulianto tirpalo kiekis ir tiek vandens, kad bendrasis dispersijos tūris būtų 250 ml. Dispersija su katijoniniu polielektrolitu sumaišoma 10 kartų apverčiant cilindą 180° kampu. Cilindras pastatomas ir tam tikrais laiko momentais išmatuojamas skaidraus tirpalo sluoksnio aukštis. Bandymų metu vyko suvaržyta suflokuliuotų kaolino dalelių sedimentacija. Skaidraus tirpalo sluoksnio aukščio priklausomybės nuo trukmės kreivių pradinės atkarpos yra tiesės, kurioms apskaičiuotos tiesės lygtys, esant ne mažesniai kaip 0,99 pasiklivimo lygmeniui. Tiesės lygčių krypties koeficientai yra dispersinės fazės sedimentacijos greičiai. Dinaminis flokuliacinis efektyvumas (D_{dim}) apskaičiuotas pagal formulę:

$$D_{din} = \frac{V}{V_o} - 1, \quad \text{čia: } V \text{ ir } V_o - \text{dispersinės fazės sedimentacijos greitis, mm/min, atitinkamai, su flokuliantu ir be jo.}$$

Pagal D_{din} rodiklį flokuliantas įvertinamas nustatius jo optimalios dozės C^{**} intervalą. Jeigu $D_{din}=0$, polimero priedas neturi įtakos dispersinės sistemos stabilumui. Kai $D_{din}<0$, polimeras stabilizuoja sistemą, kai $D_{din}>0$ polimero gebėjimas flokuluoti didėja.

Katijoninio krakmolo flokuliantų veiksmingumo duomenys pateikti 1–3 lentelėse. Disperguojama šlyties jėgomis krakmolo eterinimo mišinio po reakcijos: H_2O_2 :vandens dispersija po keletos minučių (1 lentelė) tampa taki, šuoliškai didėja KK jonogeninių grupių prieinamumas (P). Dėl šių flokulianto būsenos pokyčių statinio flokuliacijos efektyvumo vertė D_{st} jau po 7 min. dispergavimo padidėja tris kartus – iki 73 procentų.

1 lentelė. $KK_{PL=0,31}$ prieinamumas (P) ir flokulianto statinio flokuliacijos efektyvumo (D_{st}) po $KK:H_2O_2$ vandeninio mišinio (1: 0,01: 98,99 masės dalys) dispergavimo su Digital Ultra-Turrax T25*

Bandinio Nr	Dispergavimo trukmė, min	Prieinamumas (P), %	D_{st} , g/m ³
1	0	21	8,0
2	5	66	5,0
3	7	73	2,7
4	9	79	2,5
5	11	89	2,4
1	13	100	2,0
6	15	100	1,9

Pastaba: *dispergatoriaus rotorius sukimosi greitis 15000 aps/min

2 ir 3 lentelėse apibendrinta katijoninio krakmolo ir jo flokulianto dispersijos sudėties įtaka flokuliacijos efektyvumui. Optimaliomis flokuliacinėmis savybėmis pasižymi eterinimo mišinio po reakcijos ir vandenilio peroksido vandeninės dispersijos, kuriose H_2O_2 masės dalis yra nuo 0,01 iki 0,02. Šiuo atveju KK flokulianto sąnaudos flokuliacijoje mažos, o susidariusių flokulių sedimentacijos greitis – didelis. Iš pateiktų 3 lentelėje duomenų seka, kad gaminant flokuliantus iš N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio krakmolo chlorido su $0,28 \leq PL \leq 0,47$ ir disperguojant tikslinę dispersiją šlyties jėgomis taip, kad N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio grupių prieinamumas (P) tampa ne mažesnis kaip 73 procentų, gauti produktai pasižymi didesniu flokuliacinio veikimo efektyvumu esant mažesnei dozei negu prototipo, kuris disperguotas autoklaviniu režimu iki $P=100\%$ (3 lentelė., prototipas), arba nedisperguoti šlyties jėgomis (3 lentelė, Nr 12, 13, 15, 16) flokuliantai iš katijoninio krakmolo.

2 lentelė. Fokulianto dinaminio flokuliacijos efektyvumo po eterinimo mišinio po reakcijos: H_2O_2 : H_2O dispersijos 1: 0,01: 98,99 (masės dalys) dispergavimo su Digital Ultra-Turrax T25* duomenys

Bandinio Nr	H_2O_2 kiekis	D_{din}	C^{**} , mg/g kaolino
11	0	37,3	5,5-8,4
7	0,5	37,8	5,4-7,0
1	1	39,5	5,0-6,6
8	2	34,0	5,0-7,1
9	3	25,2	4,8-8,7
10	4	23,7	5,0-8,1

Pastaba: *dispergavimo trukmė 13 min., kai rotoriaus sukimosi greitis 15000 aps/min; Optimalios dozės C^{**} intervalas pateiktas, kai D_{din} nuokrypa nuo maksimalios vertės 10 %

3 lentelė. KK_{PL} įtaka nedisperguotų ir disperguotų šlyties jėgomis fokulianto dispersijų statinio (D_{st}), dinaminio (D_{din}) flokuliacijos efektyvumui

Bandinio Nr	KK_{PL}	Nedisperguoti			Disperguoti*		
		D_{st} , g/m ³	D_{din}	C^{**} , g/kg kaolino	D_{st} , g/m ³	D_{din}	C^{**} , g/kg kaolino
12	0,21	3,1	37,8	13,4-20	2,3	36,2	5,4-7,6
13	0,28	-	27,1	11,1-14,4	-	40,7	5,1-5,9
1	0,31	4,0	20,1	7,4-10,4	1,9	39,5	5,0-6,6
14, Prototipas	0,32	-	39	15 -20	-	12	6,0-9,2
15	0,47	4,1	18,3	14-19,2	1,7	40,5	6,4-9,6
16	0,62	5,8	25,1	7,0-9,8	1,4	33,4	4,6-6,2

Pastaba. *katjonizavimo mišinio po reakcijos: H_2O_2 : H_2O dispersija (1: 0,01: 98,99) disperguotas su Digital Ultra-Turrax T25 15 000 aps/min greičiu, 13 min; Optimalios dozės C^{**} intervalas pateiktas, kai D_{din} nuokrypa nuo maksimalios vertės 10 %

Išradimas iliustruojamas pateiktais pavyzdžiais

1 pavyzdys.

N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio krakmolo chloridas gautas eterinant bulvių (SP AB „Stumbras“ Antanavo gamyklos, Lietuva) krakmolą 70 % glicidiltrimetilamonio chlorido (GTAC) tirpale (Fluka, Vokietija) šarminėje terpėje. Eterinimo mišinys ruošiamas sumaišant NaOH ir glicidiltrimetilaminio chlorido (GTAC) tirpalus ir į tokį mišinį pridedant krakmolą ir

kruopščiai išmaišant komponentus. Reagentų molių santykis mišinyje yra $AGL : GTAC : NaOH : H_2O = 1 : 0,315 : 0,04 : 3,15$. Čia 0,315 yra pridėtų į reakcijos mišinį GTAC molių skaičius. Reakcija vyksta heterogeninėmis sąlygomis $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje 24 h. Gauta KK pakeitimo laipsnis 0,31 ($KK_{PL=0,31}$), $P=21\text{ }\%$. Nedisperguoto šlyties jėgomis produkto flokuliacinis efektyvumas $D_{st} = 8\text{ g/m}^3$ ir $D_{din}=20,1$ kai optimali flokulianto dozė $C\ 7,4\text{-}10,4\text{ g/kg}$ kaolino (1-3 lentelės).

Gaminant katijoninio krakmolo flokuliantą eterinimo mišinio po reakcijos, vandenilio peroksido ir vandens dispersija (1:0,01:98,99 mas. dalys) kambario temperatūroje disperguojama šlyties jėgomis iki opalescuojančio flokulianto 1 % tirpalo susidarymo Digital Ultra-Turrax T25 dispergatoriumi 15000 aps/min greičiu 13 minučių. Katijoninio krakmolo N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio grupių prieinamumas (P) po dispergavimo yra 100 %. $D_{st}=1,9\text{ g/m}^3$, $D_{din}=35,9$ kai optimali flokulianto dozė $C\ 5,0\text{-}6,6\text{ g/kg}$ kaolino (3 lentelė).

2 pavyzdys.

Katijoninis krakmolo flokuliantas gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tik tai eterinimo mišinio po reakcijos, vandenilio peroksido ir vandens dispersija (1:0,01:98,99 mas. dalys) kambario temperatūroje disperguojama šlyties jėgomis iki opalescuojančio flokulianto 1 % tirpalo susidarymo Digital Ultra-Turrax T25 dispergatorium 15000 aps/min greičiu 5 minutes. Katijoninio krakmolo N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio grupių prieinamumas (P) po dispergavimo yra 66 %. $D_{st}= 5,0\text{ g/m}^3$ (1 lentelė).

3 pavyzdys.

Katijoninis krakmolo flokuliantas gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tik tai eterinimo mišinio po reakcijos, vandenilio peroksido ir vandens dispersija (1:0,01:98,99 mas. dalys) kambario temperatūroje disperguojama šlyties jėgomis iki opalescuojančio flokulianto 1 % tirpalo susidarymo Digital Ultra-Turrax T25 dispergatorium 15000 aps/min greičiu 7 minutes. Katijoninio krakmolo N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio grupių prieinamumas (P) po dispergavimo yra 73 %. $D_{st}= 2,7\text{ g/m}^3$ (1 lentelė).

4 pavyzdys.

Katijoninis krakmolo flokuliantas gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tik tai eterinimo mišinio po reakcijos, vandenilio peroksido ir vandens dispersija (1:0,01:98,99 mas. dalys) kambario temperatūroje disperguojama šlyties jėgomis iki opalescuojančio flokulianto 1 % tirpalo susidarymo Digital Ultra-Turrax T25 dispergatorium 15000 aps/min greičiu 9 minutes. Katijoninio krakmolo N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio grupių prieinamumas (P) po dispergavimo yra 79 %. $D_{st}= 2,5\text{ g/m}^3$ (1 lentelė).

5 pavyzdys.

Katijoninis krakmolo flokuliantas gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiktai eterinimo mišinio po reakcijos, vandenilio peroksido ir vandens dispersija (1:0,01:98,99 mas. dalys) kambario temperatūroje disperguojama šlyties jėgomis iki opalescuojančio flokulianto 1 % tirpalo susidarymo Digital Ultra-Turrax T25 dispergatorium 15000 aps/min greičiu 11 minučių. Katijoninio krakmolo N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio grupių prieinamumas (P) po dispergavimo yra 89 %. $D_{st} = 2,4 \text{ g/m}^3$ (1 lentelė).

6 pavyzdys.

Katijoninis krakmolo flokuliantas gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiktai eterinimo mišinio po reakcijos, vandenilio peroksido ir vandens dispersija (1:0,01:98,99 mas. dalys) kambario temperatūroje disperguojama šlyties jėgomis iki opalescuojančio flokulianto 1 % tirpalo susidarymo Digital Ultra-Turrax T25 dispergatorium 15000 aps/min greičiu 15 minučių. Katijoninio krakmolo N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio grupių prieinamumas (P) po dispergavimo yra 100 %. $D_{st} = 1,9 \text{ g/m}^3$ (1 lentelė).

7 pavyzdys.

Katijoninis krakmolo flokuliantas gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiktai disperguojama šlyties jėgomis reakcijos mišinio, vandenilio peroksido ir vandens dispersija santykiu 1:0,005:98,995 (mas. dalys). Flokuliacinis efektyvumas $D_{din} = 37,8$ kai optimali flokulianto dozė C 5,4-7,0 g/kg kaolino (2 lentelė).

8 pavyzdys.

Katijoninis krakmolo flokuliantas gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiktai disperguojama šlyties jėgomis eterinimo mišinio po reakcijos, vandenilio peroksido ir vandens dispersija santykiu 1:0,02:98,98 (mas. dalys) $D_{din} = 34,0$ kai optimali flokulianto dozė C 5,0-7,1 g/kg kaolino (2 lentelė).

9 pavyzdys.

Katijoninis krakmolo flokuliantas gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiktai disperguojama šlyties jėgomis eterinimo mišinio po reakcijos, vandenilio peroksido ir vandens dispersija santykiu 1:0,03:98,97 (mas. dalys) $D_{din} = 25,2$ kai optimali flokulianto dozė C 4,8-8,7 g/kg kaolino (2 lentelė).

10 pavyzdys.

Katijoninis krakmolo flokuliantas gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiktai disperguojama šlyties jėgomis eterinimo mišinio po reakcijos, vandenilio peroksido ir vandens dispersija santykiu 1:0,04:98,96 (mas. dalys). Produkto $D_{din} = 23,7$ kai optimali flokulianto dozė C 5,0-8,1 g/kg kaolino (2 lentelė).

11 pavyzdys.

Katijoninis krakmolo flokuliantas gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiksliai disperguojama šlyties jėgomis eterinimo mišinio po reakcijos ir vandens dispersija santykiu 1:99 (mas. dalys). Produkto $D_{din}=37,3$ kai optimali flokulianto dozė C 5,5-8,4 g/kg kaolino (2 lentelė).

12 pavyzdys.

Katijoninis krakmolas gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiksliai reagentų molių santykis eterinimo mišinyje buvo $AGL : GTAC : NaOH : H_2O = 1 : 0,22 : 0,04 : 3$. Gauta KK pakeitimo laipsnis 0,21 ($KK_{PL=0,21}$). $D_{din}=37,8$ kai optimali flokulianto dozė C 13,4-20 g/kg kaolino (3 lentelė). Produkto flokuliacinis efektyvumas po dispergavimo šlyties jėgomis: $D_{st}=2,3 \text{ g/m}^3$; $D_{din}=36,2$ kai optimali flokulianto dozė C 5,4-7,6 g/kg kaolino (3 lentelė).

13 pavyzdys.

Katijoninis krakmolas gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiksliai reagentų molių santykis eterinimo mišinyje buvo $AGL : GTAC : NaOH : H_2O = 1 : 0,3 : 0,042 : 3,15$. Gauta KK pakeitimo laipsnis 0,28 ($KK_{PL=0,28}$). $D_{din}=27,1$ kai optimali flokulianto dozė C 11,1-14,4 g/kg kaolino (3 lentelė).

Produkto flokuliacinis efektyvumas po dispergavimo šlyties jėgomis pagal kaoliną $D_{din}=40,7$, kai optimali flokulianto dozė C 5,1-5,9 g/kg kaolino (3 lentelė). Nusodinant pūdytą metantanke komunalinį dumblą (UAB „Kauno vandenys“) $D_{din}=19$, kai optimali flokulianto dozė C 19-20 g/kg sauso dumblo. Naudotas SP UAB „Kauno vandenys“ metantankų reagentinis dumblas (2012-05-17), turintis 2,2 % sausų medžiagų.

14 pavyzdys (prototipas)

Katijoninis krakmolas gautas pagal prototipo metodiką [Šablevičienė D, Klimavičiūtė R., Bendoraitienė J., Žemaitaitis A. Flocculation properties of high-substituted cationic starches // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. ISSN 0927-7757. 2005, vol. 259, p. 23-30]. KK pakeitimo laipsnis 0,32 ($KK_{PL=0,32}$); $D_{din}=39$, kai optimali flokulianto dozė C 15,0 - 20,0 g/kg kaolino (3 lentelė).

$KK_{PL=0,32}$ vieno procento vandens dispersija disperguota autoklavoje 126 °C temperatūroje vieną valandą. Produkto flokuliacinis efektyvumas $D_{din}=12$, kai optimali flokulianto dozė C 6,0-9,2 g/kg kaolino (3 lentelė).

15 pavyzdys.

Katijoninis krakmolas gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiksliai reagentų molių santykis katijonizavimo mišinyje buvo $AGL : GTAC : NaOH : H_2O = 1:0,5:0,04:4,5$. Gauta KK pakeitimo laipsnis 0,47 ($KK_{PL=0,47}$). $D_{din}=18,3$, kai optimali flokulianto dozė C 14-19,2 g/kg kaolino (3 lentelė).

Produkto flokuliacinis efektyvumas po dispergavimo šlyties jėgomis $D_{st} = 1,7 \text{ g/m}^3$; $D_{din} = 40,5$ kai optimali flokulianto dozė C 6,4-9,6 g/kg kaolino (3 lentelė).

16 pavyzdys.

Katijoninis krakmolos gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiksliai reagentų molių santykis katijonizavimo mišinyje buvo $AGL : GTAC : NaOH : H_2O = 1 : 0,8 : 0,04 : 7,95$. Gauta KK pakeitimo laipsnis 0,62 ($KK_{PL=0,62}$). $D_{din} = 25,1$, kai optimali flokulianto dozė C 7,0-9,8 g/kg kaolino (3 lentelė).

Produkto flokuliacinis efektyvumas po dispergavimo šlyties jėgomis $D_{st} = 1,4 \text{ g/m}^3$; $D_{din} = 33,4$ kai optimali flokulianto dozė C 4,6-62,2 g/kg kaolino (3 lentelė).

Išradimo apibrėžtis

1. Katijoninio krakmolo flokulianto gavimo būdas, eterinant krakmolo mikroganules glicidiltrimetilamonio chloridu ir disperguojant gautą N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio krakmolo chloridą vandenyje b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad krakmolo eterinimo mišinio po reakcijos, vandenilio peroksido ir vandens dispersija disperguojama kambario temperatūroje šlyties jėgomis gaunant flokulantą su dideliu N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio grupių prieinamumu polianijonams.

2. Katijoninio krakmolo flokulianto pagal 1 punktą gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad disperguoja šlyties jėgomis krakmolo eterinimo mišinio po reakcijos, vandenilio peroksido ir vandens dispersiją santykiu 1: 0,01-0,02 : 98,99-98,98 (masės dalys).

3. Katijoninio krakmolo flokuliantas, gautas būdu pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad disperguoto šlyties jėgomis katijoninio krakmolo N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio grupių prieinamumas yra ne mažesnis kaip 73 procentai.

4. Katijoninio krakmolo flokuliantas pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad disperguojamoje šlyties jėgomis dispersijoje esančio katijoninio krakmolo pakeitimo laipsnis yra nuo 0,28 iki 0,47.