

(19)



(10) **LT 6229 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **6229**

(51) Int. Cl. (2015.01): **C08B 31/00**

(21) Paraiškos numeris: **2014 048**

(22) Paraiškos padavimo data: **2014 03 10**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2015 09 25**

(45) Patent paskelbimo data: **2015 10 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:

Algirdas ŽEMAITAITIS, LT
Joana BENDORAITIENĖ, LT
Edita LEKNIUTĖ, LT

(73) Patent savininkas:

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

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Liudmila GERASIMOVICH, IĮ „Liudmila Gerasimovič, Patentinis patikėtinis”,
Vingrių g. 13-42, LT-01141 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Modifikuoto krakmolo flokuliantas ir jo gamybos būdas

(57) Referatas:

Išradimas skirtas efektyviam ir plataus flokuliacinio lango tinklinto katijoninio krakmolo flokulantui, kuris suspensijų flokuliacijos metu gali surišti tirpius anijoninius teršalus, ir jo gavimo būdai. Tinklintas katijoninis krakmolas gaunamas tinklinant ir katijonizuojant krakmolą vienstadijiniu arba dvistadijiniu būdu. Flokuliantas iš tinklinto katijoninio krakmolo gaunamas šlyties jėgomis disperguojant tinklinto katijoninio krakmolo mikrogranules vandenyje arba vandens su daugiaviečiais alkoholiais mišinyje išbrinkus modifikuotam krakmolui dispersinėje terpėje iki pusiausvyrosios būsenos. Flokulianto diskretinių submikrodalelių, nanodalelių iš modifikuoto krakmolo pakeitimo laipsnis pagal katijonines grupes yra nuo 0,15 iki 0,28, jo katijoninių grupių prieinamumas polianijonams yra nuo 15 iki 40 procentų.

Išradimo sritis

Išradimas priskiriamas krakmolo darinių gavimui ir panaudojimui technikoje. Katijoninio krakmolo dariniai yra perspektyvūs flokulantai vandens paruošime ir komunalinių nuotekų dumblui sausinti, nes gaminami iš pigios, bioskaidžios ir gamtoje atsinaujinančios žaliavos. Be to, jie yra netoksiški ir biosuderinami.

Išradimo technikos lygis

Dispersinių sistemų destabilizavimas biotechnologijoje, metalurgijoje, kalnakasyboje, vandenvaloje, maisto ir farmacijos pramonėje vykdomas siekiant atskirti kietą fazę nuo skysčio. Šiose srityse gali būti naudojamas didelio pakeitimo laipsnio (PL) pagal katijonines grupes katijoninis krakmolas (DKK). Popieriaus gamyboje naudojamas įvairaus dispersiškumo mažo pakeitimo laipsnio katijoninis krakmolas (MKK), kuriame yra nedaug ketvirtinio amonio grupių ($PL \leq 0,1$). Katijoninio krakmolo efektyvumas priklauso nuo katijoninių grupių kiekio, molekulinės masės ir polielektrolito būsenos.

Ruošiant darbinį flokulianto kleisterį (gelatinized starch) iš tirpaus MKK [Thomas D.J., Atwell W.A. Starches. Eagan Press Handbook Series 0-891127-01-2, 1999, 94 p.] jį įprastai disperguoja karštame vandenyje arba virina garais (jet cooked). Yra ir paprastesni cheminio-mechaninio krakmolo ir MKK dispergavimo būdai [US4579944, kt.]. Čia stabilią krakmolo arba jo darinių suspensiją gauna veikiant polisacharidų vandenines suspensijas, kuriose pridėta NaOH tirpalo, šlyties jėgomis kambario temperatūroje nuo keliasdešimt minučių iki kelių valandų, o po to neutralizuojant šarmus.

Popieriaus gamyboje, gerinant jo mechanines ir vartotojiškas savybes, siūlo naudoti tinklintus MKK [WO2012076163; WO2006007045; EP1061086; WO9746591; CN102796202], skiepytus ir tinklintus krakmolo kopolimerus [EP1452552, kt.] arba amfolitinį tinklintą krakmolą [US5523339]. Jų vandeninių suspensijų technologines savybes lemia ne tik tikslinio priedo cheminė sudėtis [EP1452552; EP0603727], naudojamo produkto gamyboje krakmolo prigimtis [WO2006007045; EP0139597], bet ir modifikuoto polisacharido būsena po dispergavimo, kurią lemia kovalentinių ryšių

tarp makromolekulių skaičius ir modifikuoto krakmolo suspensijų paruošimo būdas. Pavyzdžiui, EP0603727 nurodoma, kad didinant tinklinimo agento – epichlorhidrino kiekį produkto kleisterio klampa po kleisterizavimo garais (jet cooked) sumažėja net iki 85 proc. nuo pradinio rodiklio. Parinkus optimalias krakmolo cheminio modifikavimo su katijoniniais, tinklinimo agentais ir kleisterizavimo sąlygas [WO0214602] galima gauti norimo dydžio mikrodalelių produktą ir reikiamos klamos tinklinto MKK krakmolo suspensiją [EP1061086], kurią naudojant popieriaus formavime pagerėja kokybė ir gamybos procesas.

Yra žinomas tinklinto MKK vandeninės suspensijos priedo panaudojimas popieriaus gamyboje [WO0208516]. Suspensiją gauna vandeniniame hidroksigrupių turinčių junginių tirpale disperguojant šlyties jėgomis MKK, sumaišytą su nuo 0,01 iki 7 masės % tinklinimo agentu. Tokio apdorojimo metu susidaro diskretinės tinklinto MKK dalelės, kurio pakeitimo laipsnis pagal katijonines grupes yra ne didesnis negu 0,1. Gauta suspensija, įterpta į popieriaus formavimo masę, pagerina masėje esančių ingredientų sulaikymą ir sausos būsenos popieriaus stiprį. Tačiau tirpus MKK arba tinklintas MKK turi per mažą teigiamo ženklo krūvių tankį, kad būtų efektyvus geriamo vandens paruošimo, vandenvaloje komunalinių nuotekų dumblo tankinimo arba sausinimo procesuose.

Vandenvaloje flokulantų gali būti didelio pakeitimo laipsnio katijoninis krakmolas (DKK), kai jo hidroksigrupių pakeitimo laipsnis katijoniniais pakaitais yra didesnis negu 0,1. DKK flokulantai gauti vienstadijinio eterinimo būdu – mikrogranulių pavidalo gamtinį krakmolą paveikiant glicidiltrimetilamonio chloridu (GTAC) dalyvaujant organinėms arba neorganinėms bazėms. Tokios reakcijos metu susidaro katijoninis krakmolas – N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio krakmolo chloridas. Šiuo atveju vandeninę flokuliantą iš katijoninio krakmolo suspensiją, pašalinus reagentų likučius, ruošia mikrogranulinį 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; Sablevicienė D., Klimaviciūtė R., Bendoraitienė J., Zemaitaitis 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]. Pastaruoju atveju flokuliantą gauna, išvalytą po eterinimo reakcijos nuo priemaišų, katijoninį krakmolą maišant 20 °C vandenyje vieną valandą ir po to išlaikant suspensiją 8 valandas kambario temperatūroje arba papildomai disperguojant autoklave 126 °C temperatūroje ne trumpiau kaip 30 minučių. N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio krakmolo chlorido flokuliacinis efektyvumas padidėja disperguojant katijoninį krakmolą dvivalenčių katijonų druskų tirpale arba jūros vandenyje [WO2004041732]. Disperguojant šlyties jėgomis krakmolo eterinimo mišinį, turintį DKK, po reakcijos vandenilio peroksido tirpale pasiekiamas N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio grupių prieinamumas DKK ne mažesnis kaip 73 procentų [Lietuvos patentas LT5926]. Tačiau disperguoto šlyties jėgomis tirpaus DKK flokulianto flokuliacijos langas stipriai susiaurėja (brėžinys, 1 kreivė) ir palaikyti stabilų flokuliacijos procesą tampa sudėtinga.

DKK flokulianto savybės pasikeičia jo makromolekules sujungus skersiniais ryšiais. Tinklintas DKK gali būti gautas skiepytosios kopolimerizacijos būdu [CN102898666] arba reakcijoje tarp katijoninio krakmolo ir tinklinimo agentų – difunkcinių epoksidų, dialdehidų, triazino ir N-metilolio darinių, epichlorhidrino [CN101700922].

Tinklintus DKK flokuliantus pagal patentą CN101700922 gauna, vienu metu reaguojant krakmolui su katijonines grupes turinčiais reagentais ir tinklinančiais agentais arba katijonizuojant tinklintą krakmolą. Tinklinimui naudoja epichlorhidriną, difunkcinius epoksirus, aldehirus, triazino ir N-metilolgrupes turinčius junginius. Taip nedisperguotas modifikuotas krakmolas tampa draugišku aplinkai flokuliantu, sugebančiu sujungti tirpius anijoninius dažiklius. Pagal išradimo aprašymą tinklinto DKK gamyboje naudoja ne mažiau kaip 0,02 masės % (0,04 mol/AGL) epichlorhidrino. Todėl tokį tinklintą DKK disperguojant šlyties jėgomis negalima pasiekti katijoninių grupių prieinamumo didesnio negu 15 procentų ir gauti efektyvų tinkamą vandenvaloje flokuliantą.

Yra žinomas būdas iš tapijokos krakmolo gauti didelio pakeitimo laipsnio pagal katijonines grupes, tinklintą amfolitinį polisacharidą [CN102898666]. Sintezę vykdo priskiepijant prie krakmolo makromolekulių dimetilililamonio chloridą, akrilo rūgštį ar

jos darinį ir tinklinant difunkciniais reagentais, džiovinant ir smulkinant. Taip gauta amfolito savybių tinklinių makromolekulių medžiaga yra atspari rūgštims, kaitinimui ir šlyties jėgų poveikiui. Dėl pastarosios savybės toks katijoninis krakmolos turi mažą flokuliacinį efektyvumą.

Paminėti tinkliniai DKK produktai dėl didelio skersinių ryšių kiekio negali būti disperguoti šlyties jėgomis iki tokio laipsnio, kad jų prieinamų polianijonams katijoninių grupių kiekis viršytų 15 procentų nuo bendro. Todėl juos naudojant disperguotų kietų medžiagų atskyrimo procesuose flokulianto sąnaudos padidėja mažiausiai keletą kartų.

Vandens paruošime ir vandenvaloje – paviršinio vandens, nuotėkų valyme ir dumblo apdorojime atskiriant kietas daleles nuo vandens naudinga būtų naudoti flokuliantą, kurio mažas kiekis sukeltų spartų ir pilną vandeninės suspensijos destabilizavimą, o restabilizacija prasidėtų vėliau, esant kiek galima didesniems flokulianto kiekiams. Toks flokuliantas pasižymėtų plačiu flokuliacijos langu. Kuo flokuliacijos langas didesnis, tuo mažesnis yra kietų, tame tarpe, teršalų, dalelių restabilizacijos pavojus ir saugesnis teršalų atskyrimo procesas. Naudojant tokių savybių flokuliantą galima būtų flokuluoti ir praskiestas, ir koncentruotas suspensijas su įvairaus dydžio kietomis dalelėmis, būtų sumažinama tokių proceso faktorių kaip suspensijos pH, joninės jėgos, kietų medžiagų koncentracijos ir jų dalelių dydžio pokyčių įtaka, o pats dispersinių sistemų destabilizavimas vyktų stabiliai. Be to, išplečiant flokuliantų taikymo galimybes reikalingi tokie flokuliantai, kurie sugeba ne tik nusodinti kietas teršalų daleles, bet ir surišti vandenyje tirpias anijonines medžiagas (detergentus, dažus, stabilizatorius, kt.). Tada po flokuliacijos gaunamas švaresnis vanduo.

Šiame aprašyme katijoninio krakmolo flokuliantų sandarą apibūdina katijoninių grupių kiekis (pakeitimo laipsnis) PL ir jų prieinamumas polianijonams – P . Krakmolo flokuliantų kokybę charakterizuoja minimalus flokulianto kiekis C (tūkstantosios flokulianto masės dalys tenkančios dispersinės fazės masės vienetui), pavyzdžiui, mg/g kaolino, kuriam esant įvyksta suspensijos destabilizavimas iki 10 % liekamojo drumstumo (LD) ir flokuliacijos lango plotis (W). W (flokuliacijos langą) apibrėžia kaip skirtumą tarp maksimalaus ir minimalaus (C) tinklinto katijoninio krakmolo kiekio, kuriam esant suspensijos liekamasis drumstumas (LD) yra mažiau nei 10 %. W vertė

išreiškiama kaip tinklinto katijoninio krakmolo kiekis tūkstantosiomis masės dalimis dispersinės fazės masės vienetui. Kuo W didesnis, tuo mažesnis yra suspensijos dalelių restabilizavimo pavojus ir saugesnis kietų medžiagų atskyrimo nuo skysčio procesas.

Šio išradimo tikslas yra gauti efektyvų katijoninio krakmolo flokulantą vandenvalai, turintį:

- a) platų flokuliacijos langą esant nedideliems krakmolo flokulianto kiekiams;
- b) pasižymintį didesne tirpių anijoninių medžiagų (tokių kaip dažikliai, farmacinių preparatų liekanos, sunkiųjų metalų, ypač chromo anijonų druskos, kt.) surišimo geba.

Naudojant tokių savybių flokulantą būtų sumažinta tokių proceso faktorių kaip dispersinės sistemos pH, joninės jėgos, kietų medžiagų koncentracijos ir jų dalelių dydžio pokyčių įtaka, suspensijų destabilizavimo procesas būtų stabilus, flokuliacijos metu su suspensijos dalelėmis būtų pašalinami ir tirpūs anijoniniai teršalai.

Išradimo esmė

Išradimo tikslui pasiekti siūlomas naujas modifikuoto krakmolo flokuliantas disperguoto šlyties jėgomis katijoninio krakmolo pagrindu, kur minėtas modifikuotas krakmolas yra diskretinių dalelių tinklintas katijoninis krakmolas, gebantis surišti tirpius anijoninius teršalus ir pasižymintis pakeitimo laipsniu pagal katijonines grupes ne mažiau 0,15, optimaliai 0,15-0,28, katijoninių grupių prieinamumu polianijonams nuo 15 % iki 40 % ir plačiu flokuliacijos langu, kur flokuliacijos langas yra skirtumas tarp maksimalaus ir minimalaus flokulianto kiekio, reikalingo destabilizuoti suspensijai iki 10 % liekamojo drumstumo.

Konkrečiau, flokuliantas pagal išradimą pasižymi tuo, kad esant modifikuoto krakmolo pakeitimo laipsniui pagal katijonines grupes ne mažiau nei 0,15, flokuliacijos langas yra ne mažesnis, negu 35 flokulianto masės dalys tūkstančiui dispersinės fazės masės dalių. Minėtas modifikuotas krakmolas yra ne didesnių negu submikroninių dalelių tinklintas N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio krakmolo chloridas. Krakmolas yra pasirinktas iš grupės, susidedančios iš bulvių, tapijokos, kviečių, kukurūzų, ryžių krakmolo, optimaliai yra bulvių krakmolas.

Modifikuoto krakmolo flokuliantas pagal išradimą skirtas naudoti vandenvalai.

Kitas išradimo objektas – dispersinė sistema, apimanti modifikuoto krakmolo flokuliantą ir dispersinę terpę; dispersinė sistema turi 1-50 % minėto modifikuoto krakmolo, ir jos dispersinė terpė yra vanduo arba vandens mišinys su daugiafunkciniais alkoholiais, pavyzdžiui, tokiais kaip etandiolis, glicerolis, maltozė, sorbitolis.

Vienas iš išradimo įgyvendinimo variantų yra minėta dispersinė sistema pastos pavidalu, kurioje modifikuoto krakmolo kiekis, optimaliai, sudaro 15-40 %.

Flokulianto pagal išradimą gamybos būdas apima krakmolo katijonizavimo ir dispergavimo šlyties jėgomis stadijas; jis skiriasi tuo, kad proceso eigoje vykdo krakmolo tinklinimą.

Įgyvendinant siūlomą išradimą krakmolo tinklinimą flokuliantui gauti vykdo prieš katijonizavimą, katijonizavimo metu arba dispergavimo šlyties jėgomis metu, esant tokiam komponentų moliniam santykiui: krakmolo anhidrogliukozidinis likutis (AGL) : tinklinimo agentas (TA) : katijonizavimo agentas (KA) : bazė : vanduo, optimaliai, 1: (0,0005-0,005) : (0,17-0,40) : (0,006-0,048) : (3,5-10).

Flokuliantui pagal išradimą gauti krakmolą arba katijoninį krakmolą tinklina šarminėje terpėje tinklinimo agentu, pasirinktu iš grupės, susidedančios iš epichlorhidrino, fosfatų, difunkcinių epoksidų, aldehydų, triazinių, N-metilolio darinių.

Dispergavimą šlyties jėgomis, įgyvendinant gamybos būdą pagal siūlomą išradimą atlieka malant, trinant ir/arba ekstruduoiant tinklintą katijoninį krakmolą dispersinėje terpėje. Optimaliame variante dispergavimą šlyties jėgomis vykdo, išbrinkus tinklintam katijoniniam krakmolui dispersinėje terpėje iki pusiausvyrosios būsenos.

Trumpas brėžinio aprašymas

Išradimo esmę iliustruoja brėžinys, kuriame pavaizduota suflokuliuotos kaolino suspensijos liekamojo drumstumo (LD) priklausomybė nuo pridėto į suspensiją flokulianto iš katijoninio krakmolo kiekio ($\text{mg/g}_{\text{kaolino}}$): 1 – disperguotas šlyties jėgomis tirpus katijoninio krakmolo flokuliantas su $PL=0,20$ ir $P=77\%$ (6 aprašymo pavyzdys); 2 – disperguotas šlyties jėgomis tinklinto katijoninio krakmolo flokuliantas pagal

siūlomą išradimą $PL=0,19$ ir $P=29\%$ (1 aprašymo pavyzdys); 3 – nedispersguotas šlyties jėgomis tirpus katijoninio krakmolo flokuliantas su $PL=0,20$ ir $P=18\%$, (6 aprašymo pavyzdys).

Detalus išradimo aprašymas

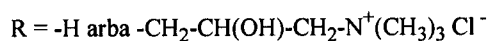
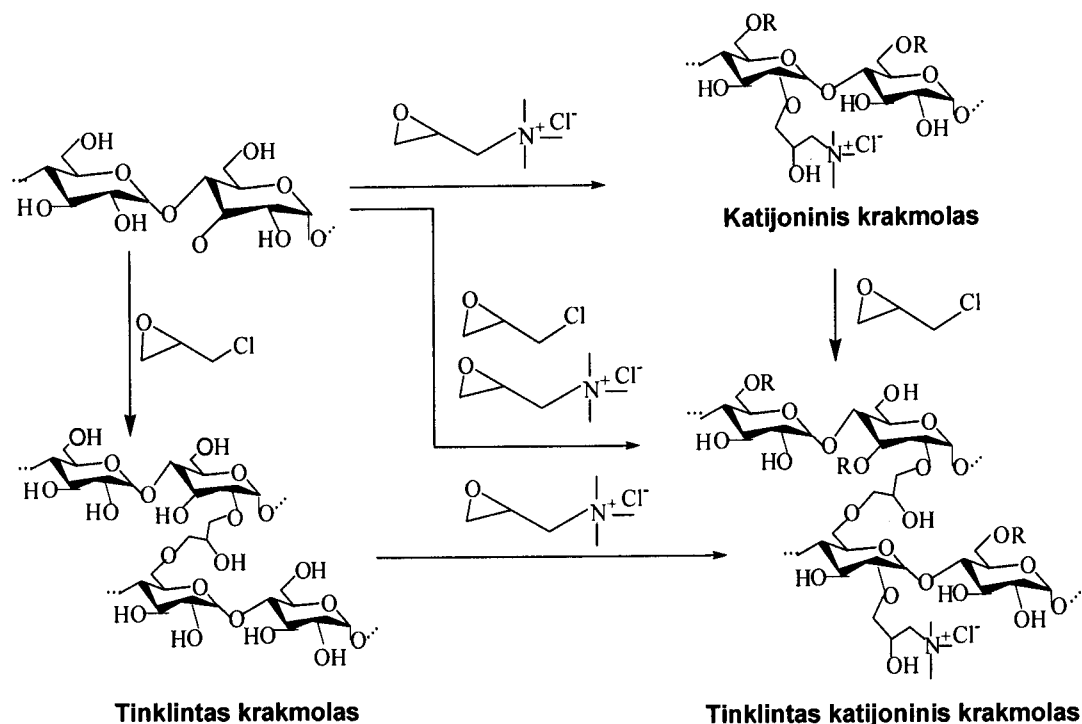
Kaip minėta, išradimo pagrindinis objektas yra efektyvus tinklinto DKK flokuliantas (1 lentelė), nusodinantis suspensijos daleles plačiame tinklinto DKK kiekių intervale (esant plačiam flokuliacijos langui, W) ir, papildomai, pašalinantis iš suspensijos tirpias anijonines medžiagas. Tai pasiekia eterinant bulvių, tapijokos arba grūdų krakmolo mikrogranules, pavyzdžiui, glicidiltrimetilamonio chloridu (GTAC) taip, kad prie krakmolo anhidrogliukozidinio likučio (AGL) prijungia nuo 0,15 iki 0,28 molių GTAC ir tinklinant polisacharidą difunkciniais tinklinimo agentais bazių aplinkoje per vieną arba per dvi stadijas (schema pateikta žemiau), o po to dispersguojant jį šlyties jėgomis dispersinėje terpėje tol, kol tinklintame katijoniniame krakmole atsiranda nuo 15 iki 40 procentų polianijonams prieinamų N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio (katijoninių) grupių. Dispersguoto diskretinių tinklinto katijoninio krakmolo submikroninių, nanodalelių dydis yra mažesnis negu $10\ \mu\text{m}$, optimaliai apie $1\ \mu\text{m}$.

1 lentelė

Efektyvaus tinklinto DKK flokulianto kokybės rodikliai

Flokuliacijos langas W	≥ 35
Minimalus reikalingas kiekis C , mg/g _{kaolino}	≤ 15
Katijoninių grupių prieinamumas polianijonams P , %	15–40

DKK vien- ir dvistadijinės sintezės bendra schema:



Kaip matyti iš pateiktos sintezės schemos, visais atvejais gauna tinklintą katijoninį krakmolą, kurį sintezės metu arba po to disperguoja šlyties jėgomis. Tinklintą katijoninį krakmolą galima gauti vienstadijiniu būdu eterinant gamtinį krakmolą (įskaitant bulvių, kviečių, tapijokos, kukurūzų, ryžių) katijonizavimo agentu, tokiu kaip glicidiltrimetilamonio chloridu ar kitu, ir vienu metu tinklinant tinklinimo agentu, tokiu kaip epichlorhidrinas arba fosfatai, difunkciniai junginiai, turintys epoksido, aldehido, triazino N-metilolio grupių ir kt. Gaunant tinklintą katijoninį krakmolą dvistadijiniu būdu pirmiausiai gauna katijoninį krakmolą, po to jis tinklinamas pasirinktu tinklinimo agentu arba tinklintą katijoninį krakmolą eterina katijonizavimo agentu.

Gaminant tinklintą mikrodalelių DKK vienstadijiniu būdu eterinimo mišinį ruošia, sumaišant NaOH arba kitos bazės (pavyzdžiui, benziltrimetilamonio hidroksido) tirpalą su glicidiltrimetilamonio chloridu (GTAC), į tokį mišinį dedant tinklinimo agento (TA) (epichlorhidrino (EPI) ar kito, pavyzdžiui, natrio trimetafosfato (STMP)), orausų gamtinį krakmolą ir viską kruopščiai išmaišant. Reagentų molių santykis heterogeniniame reakcijos mišinyje 1 – $AGL_{krakmolo}$: TA : GTAC : bazė : H_2O = 1 : (0,0005-0,00065) : (0,17-0,35) : (0,04-0,048) : (3,5-4,6). Reakciją vykdo 30-55 °C

temperatūroje 56-20 val.

Gaminant tinklintą mikrodalelių DKK dvistadijiniu būdu pirmiausiai gamina tinklintą krakmolą ir po to jį katijonizuoja. Tinklintą krakmolą gauna, į 50 % vandeninę bulvių krakmolo suspensiją supilant vandens ir šarmo mišinyje emulsuotą epichlorhidriną (EPI) ir gautą mišinį gerai išmaišant kambario temperatūroje magnetine maišykle. Reagentų molių santykis heterogeniniame mišinyje 2 – $\text{AGL} : \text{EPI} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,005 : 0,006 : 10$. Reakciją vykdo 30-55 °C temperatūroje 56-20 val. Katijonizavimą vykdo, eterinant tinklintą krakmolą, pavyzdžiui, glicidiltrimetilamonio chloridu (GTAC), šarminėje terpėje. Tinklintam DKK gauti, eterinimo mišinį ruošia, sumaišant NaOH tirpalą su GTAC, į tokį mišinį pridedant tinklintą krakmolą ir kruopščiai išmaišant komponentus. Reagentų molių santykis heterogeniniame mišinyje 3 – $\text{AGL} : \text{GTAC} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,40 : 0,044 : 3,15$. Reakciją vykdo heterogeninėje terpėje 30-55 °C temperatūroje 56-20 val.

Iš tinklinto DKK ruošiant 1-50 % flokulianto suspensiją, DKK dalelės dispersinėje terpėje (pavyzdžiui, vandenyje arba vandens ir daugiavandenių alkoholių, tokių kaip etandiolis, glicerolis, sorbitolis mišinyje) malamos, trinamos ir/arba spaudžiamos per plyšius (ekstruduojamos) taip, kad jas veiktų šlyties jėgos. Pavyzdžiui, 1 % tinklinto DKK vandeninę suspensiją disperguoja, su Digital Ultra-Turrax T25 dispergatoriumi 15000 aps/min greičiu nuo 10 iki 30 minučių.

Viename išradimo įgyvendinimo variantų tinklintam krakmolo gėliui prieš dispergavimą šlyties jėgomis papildomai leidžia išbrinkti iki pusiausvyros išbrinkimo, pavyzdžiui, išlaikant gėlį 30-60 min kambario temperatūroje. Maksimaliai išbrinkinus, flokulianto dalelės pagal siūlomą išradimą pasižymi mažesniu polidispersiškumu.

Disperguojant minėtą tinklintą DKK ekstruzijos būdu gauna pastos pavidalo dispersines sistemas, kurių sudėtyje yra, pavyzdžiui, 30-40 % modifikuoto krakmolo flokulianto pagal išradimą. Tokios pastos gali būti apibūdintos, pamatuojant jų gamyboje sunaudotą mechaninį darbą džauliais (J), tenkantį gramui tinklinto DKK. Gaunant flokuliantą pagal išradimą ekstruzijos būdu, atlikto mechaninio darbo vertė yra nuo 0,1 kJ/g iki 0,5 kJ/g flokulianto.

Charakterizuojant flokuliantą analizuoja katijoninių grupių kiekį tinklintame

DKK (PL) ir jų prieinamumą (P , %) dekstrano sulfatui (DeSu), įvertina flokulianto veiksmingumą pagal suspensijos liekamąjį drumstumą (LD , %), kurį nustato pagal modelinių kaolino arba realių suspensijų šviesos sugertį po flokuliacijos (turbidimetriniai suspensijų tyrimai). Šių savybių nustatymo metodikos yra iš esmės žinomos ir aprašytos patente LT5926.

Pagal minėtą metodiką katijoninių grupių kiekį modifikuotame krakmole apskaičiuoja kaip pakeitimo laipsnį (PL) pagal formulę (1):

$$PL = \frac{162 \cdot N}{1400 - 151,5 \cdot N}; \quad (1)$$

čia N , % – azoto kiekis bandinyje, 162 – krakmolo anhidroglukozidinio likučio (AGL) masė.

Polianijonais (DeSu) sujungtų katijoninių grupių kiekį (A_{DeSu}), g-ekv/g, tinklintame katijoniniame krakmole apskaičiuoja pagal formulę (2):

$$A_{DeSu} = \frac{V \cdot N}{m}; \quad (2)$$

čia: V – titravimui sunaudotas DeSu kiekis, ml; N – DeSu koncentracija, g-ekv/ml; m – katijoninio krakmolo kiekis, analizei naudoto tirpalo tūryje, g.

Prieinamų katijoninių grupių kiekį (P), %, tinklintame katijoniniame krakmole apskaičiuoja pagal formulę (3):

$$P = \left(\frac{A_{DeSu}}{A_{azoto}} \right) \cdot 100; \quad (3)$$

čia: A_{DeSu} – DeSu sujungtų ketvirtinių amoniogrūpių kiekis, g-ekv/g; A_{azoto} – bendras ketvirtinių amoniogrūpių kiekis, nustatytas Kjeldalio metodu, g-ekv/g.

Flokulianto flokuliacinio veiksmingumo/efektyvumo nustatymui naudoja smulkiadispersinį kaoliną, gautą iš Sigma-Aldrich (JAV). Kaolino dalelių skersmens geometrinis vidurkis, apskaičiuotas iš dalelių dydžio pasiskirstymo pagal tūrį kreivių (DelsaTMNano C, Beckman Coulter, JAV), 0,7–0,85 µm.

Kaolino suspensiją ruošia 1 g/l koncentracijos smulkiadispersinio kaolino vandeninę suspensiją veikiant ultragarsu 15 minučių.

Kaolino suspensijos destabilizavimas: kaolino suspensijos destabilizavimo eksperimentą vykdo kambario temperatūroje. Į stiklinę su 50 ml paruoštos kaolino suspensijos, maišant magnetine maišykle, pila reikiamą flokulianto kiekį ir maišo. Po to suspensijoms leidžia nusėsti, susidarant dviems frakcijoms ir išmatuoja viršutinės suspensijos frakcijos šviesos sugertį, esant 500 nm bangos ilgiui (A_{500}) su UNICAM UV3 UV/Vis spektrofotometru. Liekamąjį drumstumą (LD) apskaičiuoja pagal formulę (4):

$$LD = \frac{A_{500_f}}{A_{500_p}} \cdot 100, \% \quad (4)$$

čia: A_{500_f} – suspensijos šviesos sugertis, esant 500 nm bangos ilgiui, po flokulianto įdėjimo, A_{500_p} – pradinės modelinės suspensijos šviesos sugertis, esant 500 nm bangos ilgiui.

Efektyvų tinklinto katijoninio krakmolo kiekį C apskaičiuoja, kaip mažiausią pridėto tinklinto katijoninio krakmolo kiekį mg/g dispersinės fazės, kuriam esant liekamasis drumstumas (LD) yra 10 %.

Flokuliuojant suspensiją, kurioje be kaolino dar yra rūgštinio mėlyno dažiklio (Acid Blue 25), nustato suspensijos liekamąją spalvą. Ją apskaičiuoja taip pat kaip ir liekamąjį drumstumą, tik suspensijos šviesos sugertį matuoja esant 600 nm bangos

ilgiui.

Išradimo įgyvendinimo pavyzdžiai

Išradimą iliustruoja pateikti pavyzdžiai. Ši informacija pateikta iliustratyvumo tikslais ir neapriboja išradimo apimties.

1 pavyzdys

Tinklintas DKK gautas vienstadijiniu būdu eterinant bulvių krakmolą glicidiltrimetilamonio chloridu (GTAC) ir epichlorhidrinu (EPI) šarminėje terpėje. Eterinimo mišinys ruoštas sumaišant NaOH tirpalą su GTAC ir EPI į tokį mišinį pridėdant krakmolą ir kruopščiai išmaišant komponentus. Reagentų molių santykis mišinyje buvo $AGL : EPI : GTAC : NaOH : H_2O = 1 : 0,0005 : 0,22 : 0,04 : 3,5$. Reakcija vykdyta 45 °C temperatūroje 48 val. Gauto produkto pakeitimo laipsnis $PL=0,19$, katijoninių grupių prieinamumas polianijonams (P) buvo 4 %. Flokuliacijos langas $W=362$, minimalus reikalingas tinklinto katijoninio krakmolo kiekis $C=138 \text{ mg/g}_{\text{kaolino}}$.

Gaminant tinklinto katijoninio krakmolo flokulantą, 1 % vandeninė produkto suspensija kambario temperatūroje disperguota šlyties jėgomis Digital Ultra-Turrax T25 dispergatoriumi 15000 aps/min greičiu 20 minučių. Tinklinto katijoninio krakmolo katijoninių grupių prieinamumas polianijonams (P) po dispergavimo buvo 29 %. Flokuliacijos langas $W=49$, $C=15 \text{ mg/g}_{\text{kaolino}}$.

2 pavyzdys

Tinklintas MKK ir flokuliantas iš jo buvo gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiksliai reagentų molių santykis mišinyje buvo $AGL : EPI : GTAC : NaOH : H_2O = 1 : 0,0005 : 0,11 : 0,04 : 3,5$. Gauto tinklinto MKK pakeitimo laipsnis $PL=0,10$. Po dispergavimo šlyties jėgomis tinklinto katijoninio krakmolo katijoninių grupių prieinamumas polianijonams (P) buvo 85 %, $W=21$, $C=9 \text{ mg/g}_{\text{kaolino}}$.

3 pavyzdys

Tinklintas DKK ir jo flokuliantas buvo gaminamas kaip pirmame pavyzdyje,

tiktai reagentų molių santykis mišinyje buvo $AGL : EPI : GTAC : NaOH : H_2O = 1 : 0,0005 : 0,17 : 0,04 : 3,5$. Gauta tinklinto DKK pakeitimo laipsnis $PL=0,15$. Po dispergavimo šlyties jėgomis tinklinto katijoninio krakmolo katijoninių grupių prieinamumas polianijonams (P) buvo 15,5 %, $W=35$, $C=15 \text{ mg/g}_{\text{kaolino}}$.

4 pavyzdys

Tinklintas DKK ir jo flokuliantas buvo gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiktai reagentų molių santykis mišinyje buvo $AGL : EPI : GTAC : NaOH : H_2O = 1 : 0,0005 : 0,33 : 0,04 : 3,5$. Gauta tinklinto DKK pakeitimo laipsnis $PL=0,28$. Po dispergavimo šlyties jėgomis tinklinto katijoninio krakmolo katijoninių grupių prieinamumas polianijonams (P) buvo 18 %, $W=49$, $C=14 \text{ mg/g}_{\text{kaolino}}$.

5 pavyzdys

Tinklintas DKK ir jo flokuliantas buvo gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiktai reagentų molių santykis mišinyje buvo $AGL : EPI : GTAC : NaOH : H_2O = 1 : 0,0005 : 0,44 : 0,04 : 3,5$. Gauta tinklinto DKK pakeitimo laipsnis $PL=0,39$. Po dispergavimo šlyties jėgomis tinklinto katijoninio krakmolo katijoninių grupių prieinamumas polianijonams (P) buvo 25 %, $W=26$, $C=9 \text{ mg/g}_{\text{kaolino}}$.

6 pavyzdys

Tirpus DKK buvo gaminamas kaip pirmame pavyzdyje tinklintas DKK, tik į reakcijos mišinį nedėta epichlorhidrino. Gauta DKK pakeitimo laipsnis 0,20, katijoninių grupių prieinamumas polianijonams (P) buvo 18 %, $W=36$, $C=28 \text{ mg/g}_{\text{kaolino}}$.

Gaminant iš DKK flokuliantą, DKK kleisteris kambario temperatūroje disperguotas šlyties jėgomis iki opalescuojančio flokulianto 1 % tirpalo susidarymo Digital Ultra-Turrax T25 dispergatoriumi 15000 aps/min greičiu 15 minučių. Tirpaus katijoninio krakmolo katijoninių grupių prieinamumas polianijonams (P) po dispergavimo buvo 77 %, $W=8$, $C=2 \text{ mg/g}_{\text{kaolino}}$.

7 pavyzdys (lyginamasis, pagal patentą CN101700922)

Tinklintas DKK buvo gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiksliai reagentų molių santykis mišinyje buvo $AGL : EPI : GTAC : NaOH : H_2O = 1 : 0,01 : 0,22 : 0,05 : 3,5$. Gautas tinklinto DKK pakeitimo laipsnis $PL=0,19$.

Tinklinto DKK flokuliantas buvo gaminamas kaip pirmame pavyzdyje. Tinklinto katijoninio krakmolo katijoninių grupių prieinamumas polianijonams (P) po dispergavimo buvo 1,4 %, $W=2380$, $C=380$ mg/g_{kaolino}.

8 pavyzdys (lyginamasis, su žinomu sintetiniu katijoniniu flokuliantu)

Poliakrilamidinis sintetinis tirpus katijoninis flokuliantas – poli(akrilamido-ko-N,N,N,-trimetilamonio-etilakrilato) chloridas buvo tirpinamas vandenyje ir jo 0,1 % vandeninis tirpalas naudotas kaolino suspensijos flokuliavime. Katijoninių grupių prieinamumas polianijonams (P) buvo 100 %, $W=7$, $C=1,2$ mg/g_{kaolino}.

Antroje lentelėje pateikti MKK (2 pavyzdys), DKK (1, 3-7 pavyzdžiai) ir sintetinio katijoninio (8 pavyzdys) flokuliantų C ir W rodikliai. Analizuojant įvairaus pakeitimo laipsnio pagal katijonines grupes krakmolo flokuliantų efektyvumą nuskaidrinant kaolino suspensijas matyti, kad didesniu kaip $W=35$ flokuliacijos langu, esant 15 mg/g_{kaolino} ar mažesniui reikalingam minimaliam tinklinto katijoninio krakmolo kiekiui C , pasižymėjo tik diskretinės tinklinto katijoninio krakmolo, kurio pakeitimo laipsnis pagal katijonines grupes yra nuo 0,15 iki 0,28, apdoroto šlyties jėgomis dalelės. Iš paveiksle ir 2 lentelėje pateiktų duomenų taip pat seka, kad efektyviai suspensijų daleles flokuliavo tik optimalaus katijoninių grupių prieinamumo (P) tinklinti DKK flokuliantai. Tokią kokybę tinklintas DKK su $PL_{0.15-0.30}$ įgavo po mechaninio apdorojimo šlyties jėgomis pagal išradimą taip, kad jo dalelėse atsirado nuo 15 iki 40 procentų prieinamų polianijonams katijoninių grupių. Už nurodytą katijoninio krakmolo PL , arba jo flokulianto prieinamumo ribų flokuliavimo efektas buvo blogesnis.

2 lentelė

Pavyzdžio Nr.	PL	P, %	Flokulianto efektyvumas	
			C, mg/g _{kaolino}	W
6*	0,20	18	28	36
6	0,20	77	2	8
1*	0,19	4	139	362
2	0,10	85	9	21
3	0,15	15,5	15	35
1	0,19	29	15	49
4	0,28	18	14	49
5	0,39	25	9	26
7	0,19	1,4	380	2380
8	-	100	1,2	7

* nedisperguotas šlyties jėgomis DKK

9 pavyzdys

Tinklintas DKK buvo gaminamas kaip pirmame pavyzdyje. Gaminant tinklinto katijoninio krakmolo flokuliantą, 15 % vandeninė produkto suspensija kambario temperatūroje disperguota šlyties jėgomis rankiniu maišytuvu Philips 700 W galingumo 5 greičiu 4 minutes. Tinklinto katijoninio krakmolo katijoninių grupių prieinamumas polianijonams (P) po dispergavimo buvo 29 %, W=40, C=10 mg/g_{kaolino}.

10 pavyzdys

Tinklintas DKK gautas eterinant bulvių krakmolą glicidiltrimetilamonio chloridu (GTAC) šarminėje terpėje bei į reakcijos mišinį pridėjus natrio trimetafosfato (STMP). Eterinimo mišinys ruoštas sumaišant ištirpintą vandenyje STMP su GTAC ir NaOH tirpalu, į tokį mišinį pridedant krakmolą ir kruopščiai išmaišant komponentus. Reagentų molių santykis mišinyje buvo AGL : STMP : GTAC : NaOH : H₂O = 1 : 0,00065 : 0,33 : 0,048 : 4,6. Reakcija vykdyta heterogeninėmis sąlygomis 55 °C temperatūroje 20 val. Gauto tinklinto DKK pakeitimo laipsnis PL=0,28.

Gaminant tinklinto DKK flokuliantą, 1 % vandeninė produkto suspensija kambario temperatūroje disperguota šlyties jėgomis Digital Ultra-Turrax T25

dispergatoriumi 15000 aps/min greičiu 10 minučių. Tinklinto katijoninio krakmolo katijoninių grupių prieinamumas polianijonams (P) po dispergavimo buvo 23 %, $W=51$, $C=15 \text{ mg/g}_{\text{kaolino}}$

11 pavyzdys

Tinklintas DKK gautas vienstadijiniu būdu eterinant kviečių krakmolą glicidiltrimetilamonio chloridu (GTAC) ir epichlorhidrinu (EPI) šarminėje terpėje. Eterinimo mišinys ruoštas sumaišant NaOH tirpalą su GTAC ir EPI į tokį mišinį pridedant krakmolą ir kruopščiai išmaišant komponentus. Reagentų molių santykis mišinyje buvo $\text{AGL} : \text{EPI} : \text{GTAC} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,0005 : 0,22 : 0,04 : 3,5$. Reakcija vykdyta heterogeninėmis sąlygomis 45°C temperatūroje 48 val. Gauta tinklinto DKK pakeitimo laipsnis $PL=0,19$.

Tinklinto DKK flokuliantas buvo gaminamas kaip dešimtame pavyzdyje. Tinklinto katijoninio krakmolo katijoninių grupių prieinamumas polianijonams (P) po dispergavimo buvo 29 %, $W=37$, $C=11 \text{ mg/g}_{\text{kaolino}}$.

12 pavyzdys

Tinklintas DKK pagamintas dvistadijiniu būdu: pirmiausiai gautas tinklintas krakmolos, į 50 % vandeninę bulvių krakmolo suspensiją supilant vandens ir šarmo mišinyje emulsuotą epichlorhidriną (EPI) ir gautą mišinį gerai išmaišant kambario temperatūroje magnetine maišykle. Reagentų molių santykis mišinyje buvo $\text{AGL} : \text{EPI} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,005 : 0,006 : 10$. Reakcija vykdyta 45°C temperatūroje 48 val. Tinklintas DKK gautas eterinant tinklintą krakmolą glicidiltrimetilamonio chloridu (GTAC) šarminėje terpėje. Eterinimo mišinys ruoštas sumaišant NaOH tirpalą su GTAC, į tokį mišinį pridedant tinklintą krakmolą ir kruopščiai išmaišant komponentus. Reagentų molių santykis mišinyje buvo $\text{AGL} : \text{GTAC} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,40 : 0,044 : 3,15$. Reakcija vykdyta heterogeninėmis sąlygomis 45°C temperatūroje 48 val. Gauta tinklinto DKK pakeitimo laipsnis $PL=0,28$.

Gaminant tinklinto DKK flokuliantą, 1 % vandeninė produkto suspensija kambario temperatūroje disperguota šlyties jėgomis Digital Ultra-Turrax T25

dispergatoriumi 15000 aps/min greičiu 25 minutes. Tinklinto katijoninio krakmolo katijoninių grupių prieinamumas polianijonams (P) po dispergavimo buvo 20 %, $W=35$, $C=15$ mg/g_{kaolino}.

Efektyvų flokuliantą galima pagaminti įvairiais vien- ir dvistadijiniu būdais (3 lentelė) eterinant krakmolą (1 ir 12 pavyzdys), naudojant įvairius tinklinimo agentus (10 pavyzdys) ir botaninės kilmės (11 pavyzdys) žaliavą, disperguojant didelės koncentracijos DKK suspensijas (9 pavyzdys).

3 lentelė

Pavyzdžio Nr.	PL	P , %	Flokulianto efektyvumas	
			C , mg/g _{kaolino}	W
1	0,19	29	15	49
9	0,19	29	10	40
10	0,28	23	15	51
11	0,19	29	11	37
12	0,28	20	15	35

13 pavyzdys

Poliakrilamidinis sintetinis tirpus katijoninis flokuliantas – poli(akrilamido-ko-N,N,N,-trimetilamonio-etilakrilato) chloridas buvo tirpinamas vandenyje kaip ir aštuntame pavyzdyje ir jo 0,1 % vandeninis tirpalas naudotas 0,3 % metantankinio dumblo (UAB „Kauno vandenys“) tankinime. Flokulianto flokuliacijos langas $W=36$, $C=2$ mg/g dispersinės fazės.

14 pavyzdys

Tinklintas DKK ir jo flokuliantas buvo gaminamas kaip devintame pavyzdyje ir naudotas 0,3 % metantankinio vandenvėlos dumblo (UAB „Kauno vandenys“) tankinime. Tinklinto katijoninio krakmolo $W=58$, $C=5$ mg/g dispersinės fazės.

15 pavyzdys

Poliakrilamidinis sintetinis tirpus katijoninis flokuliantas – poli(akrilamido-ko-N,N,N,-trimetilamonio-etilakrilato) chloridas buvo tirpinamas vandenyje kaip ir aštuntame pavyzdyje ir jo 0,1 % vandeninis tirpalas naudotas kaolino suspensijos su

0,01 g/l rūgštinio mėlyno dažiklio (Acid Blue 25) flokuliavime. Flokulianto $W=5,5$, $C=5$ mg/g_{kaolino}. Nuskaidrintos suspensijos (filtrato) liekamoji spalva buvo 16 %.

16 pavyzdys

Tinklinto MKK gavimas ir dispergavimas šlyties jėgomis vykdytas kaip antrame pavyzdyje. Flokuliacija daryta kaip nurodyta metodikoje, tik į kaolino suspensiją pridėta 0,01 g/l rūgštinio mėlyno dažiklio (Acid Blue 25). Produktas kaolino suspensijos su dažikliu efektyviai neflokuliavo, nes liekamasis drumstumas buvo didesnis negu 10 %, o filtrato liekamoji spalva buvo 12 %.

17 pavyzdys

Tinklinto DKK gavimas ir dispergavimas šlyties jėgomis vykdytas kaip pirmame pavyzdyje. Flokuliacija daryta kaip nurodyta metodikoje, tik į kaolino suspensiją pridėta 0,01 g/l rūgštinio mėlyno dažiklio (Acid Blue 25). Tinklinto katijoninio krakmolo $W=72$, $C=24$ mg/g_{kaolino}, o filtrato liekamoji spalva buvo 2 %.

4 lentelė

Pavyzdžio Nr.	PL	P, %	Metantankinio dumblo tankinimas		Kaolino suspensijos su dažikliu flokuliacija		
			C, mg/g	W	C, mg/g _{kaolino}	W	Liekamoji spalva, %
13	-	100	2	36	-	-	-
14	0,19	29	5	58	-	-	-
15	-	100	-	-	5	5,5	16
16	0,10	85	-	-	*	*	12
17	0,19	29	-	-	24	72	2

*neefektyvus – liekamasis drumstumas po flokuliacijos didesnis negu 10 %

Tinklinti MKK, DKK ir sintetinis katijoninis flokuliantai išbandyti metantankinio dumblo tankinime ir kaolino suspensijų su dažikliu Acid Blue 25 flokuliavime. Iš 4 lentelėje pateiktų duomenų, matyti, kad tankinant metantankinį dumblą tinklinto DKK minimalus kiekis reikalingas didesnis, tačiau flokuliacijos langas yra žymiai platesnis, nei pramoninio sintetinio katijoninio flokulianto. Esant kaolino suspensijoje vandenyje

tirpių dažiklių flokuliantas iš MKK buvo neefektyvus (16 pavyzdys), sintetinis katijoninis flokuliantas flokuliavo efektyviai, tačiau su siauru flokuliacijos langu (15 pavyzdys) ir surišo mažiau dažiklio negu tinklintas DKK flokuliantas. Pastarasis puikiai flokuliavo kaolino suspensiją su dažikliu plačiame flokuliacijos lange (17 pavyzdys) ir gerai surišo dažiklį.

18 pavyzdys

Tinklintas DKK ir jo flokuliantas buvo gaminamas kaip pirmame pavyzdyje, tiksliai kaip katalizatorius naudotas benziltrimetilamonio hidroksidas (BTMAOH), o reagentų molių santykis mišinyje buvo $AGL : EPI : GTAC : BTMAOH : H_2O = 1 : 0,0005 : 0,35 : 0,04 : 3,5$. Reakcija vykdyta heterogeninėmis sąlygomis 30 °C temperatūroje 56 val. Gauto tinklinto DKK pakeitimo laipsnis $PL=0,28$. Po dispergavimo šlyties jėgomis tinklinto katijoninio krakmolo katijoninių grupių prieinamumas polianijonams (P) buvo 19 %, $W=48$, $C=15 \text{ mg/g}_{\text{kaolino}}$.

Apibendrinant, siūlomas išradimas, palyginus jį su žinomu technikos lygiu, pasižymi tokiais pagrindiniais privalumais:

- 1) efektyviai flokuliuoja suspensijas esant plačiam flokuliacijos langui;
- 2) efektyviai flokuliudamas suspensijas suriša jose esančius tirpius anijoninius teršalus.

Pramoninis pritaikomumas

Iš išradimo aprašyme 1-18 pavyzdžiuose pateiktų eksperimentinių duomenų galima daryti išvadą, kad išradimo flokuliantai gali būti efektyviai panaudojami vandenvaloje – vandens, nuotėkų valyme ir dumblo apdorojime atskiriant kietas daleles ir tirpius vandenyje anijoninius teršalus užtikrinant efektyvų ir stabilų, todėl mažiau priklausomą nuo dispersinės sistemos pH, joninės jėgos, kietų medžiagų koncentracijos ir jų dalelių dydžio procesą.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Modifikuoto krakmolo flokuliantas disperguoto šlyties jėgomis katijoninio krakmolo pagrindu, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad minėtas modifikuotas krakmolas yra diskretinių dalelių tinklintas katijoninis krakmolas, gebantis surišti tirpius anijoninius teršalus ir pasižymintis pakeitimo laipsniu pagal katijonines grupes ne mažiau 0,15, optimaliai 0,15-0,28, katijoninių grupių prieinamumu polianijonams nuo 15 % iki 40 % ir plačiu flokuliacijos langu, kur flokuliacijos langas yra skirtumas tarp maksimalaus ir minimalaus flokulianto kiekio, reikalingo destabilizuoti suspensijai iki 10 % liekamojo drumstumo.

2. Modifikuoto krakmolo flokuliantas pagal 1 punktą, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad esant modifikuoto krakmolo pakeitimo laipsniui pagal katijonines grupes ne mažiau nei 0,15, flokuliacijos langas yra ne mažesnis, negu 35 flokulianto masės dalys tūkstančiui dispersinės fazės masės dalių.

3. Modifikuoto krakmolo flokuliantas pagal 1 arba 2 punktą, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad modifikuotas krakmolas yra ne didesnių negu submikroninių dalelių tinklintas N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonio krakmolo chloridas.

4. Modifikuoto krakmolo flokuliantas pagal bet kurį iš 1-3 punktų, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad krakmolas yra pasirinktas iš grupės, susidedančios iš bulvių, tapijokos, kviečių, kukurūzų, ryžių krakmolo, optimaliai yra bulvių krakmolas.

5. Modifikuoto krakmolo flokuliantas pagal bet kurį iš 1-4 punktų, skirtas naudoti vandenvaloje.

6. Dispersinė sistema, apimanti modifikuoto krakmolo flokuliantą pagal bet kurį iš 1-5 punktų ir dispersinę terpę, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad ji turi 1-50 % minėto

modifikuoto krakmolo, ir jos dispersinė terpė yra vanduo arba vandens mišinys su daugiafunkciniais alkoholiais, tokiais kaip etandiolis, glicerolis, maltozė, sorbitolis.

7. Dispersinė sistema pagal 6 punktą pastos pavidalu, **b e s i s k i r i a n t i** tuo, kad modifikuoto krakmolo kiekis joje, optimaliai, sudaro 15-40 %.

8. Modifikuoto krakmolo flokulianto pagal bet kurį iš 1-5 punktų gamybos būdas, apimantis krakmolo katijonizavimo ir dispergavimo šlyties jėgomis stadijas, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad proceso eigoje vykdo krakmolo tinklinimą.

9. Modifikuoto krakmolo flokulianto gamybos būdas pagal 8 punktą, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad krakmolo tinklinimą vykdo prieš katijonizavimą, katijonizavimo metu arba dispergavimo šlyties jėgomis metu, esant tokiam komponentų moliniam santykiui: krakmolo anhidrogliukozidinis likutis (AGL) : tinklinimo agentas (TA) : katijonizavimo agentas (KA) : bazė : vanduo, optimaliai, 1: (0,0005-0,005) : (0,17-0,40) : (0,006-0,048) : (3,5-10).

10. Modifikuoto krakmolo flokulianto gamybos būdas pagal 8 arba 9 punktą, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad krakmolą arba katijoninį krakmolą tinklina šarminėje terpėje tinklinimo agentu, pasirinktu iš grupės, susidedančios iš epichlorhidrino, fosfatų, difunkcinių epoksidų, aldehydų, triazinių, N-metilolio darinių.

11. Modifikuoto krakmolo flokulianto gamybos būdas pagal bet kurį iš 8-10 punktų, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad dispergavimą šlyties jėgomis atlieka malant, trinant ir/arba ekstruduoiant tinklintą katijoninį krakmolą dispersinėje terpėje.

12. Modifikuoto krakmolo flokulianto gamybos būdas pagal bet kurį iš 8-11 punktų, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad dispergavimą šlyties jėgomis vykdo, išbrinkus tinklintam katijoniniam krakmolui dispersinėje terpėje iki pusiausvyrosios būsenos.

