



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT



F10001167908

(10) FI 116790 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

28.02.2006

(51) Kv.lk. - Int.kl.

C02F 1/56 (2006.01)
G01N 33/18 (2006.01)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning

950192

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

17.01.1995

(24) Alkupäivä - Löpdag

17.01.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

19.07.1995

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

18.01.1994 US 182927 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Nalco Chemical Company, One Nalco Center, Naperville, IL 60563-1198, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Sivakumar, Ananthasubra, 1577 Raymond Drive No. 101, Naperville, IL 60563, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Shah, Jitendra, 833 Cardiff Road, Naperville, IL 60565, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Rao, Narasimha M., 1356 McDowell Road, Naperville, IL 60563, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

4 •Budd, Scott S., 2455 Harbor Court, Aurora, IL 60504, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab

Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä polyelektrolyyttikäsittelyaineen annostuksen optimoimiseksi vedenkäsittelyprosessissa
Förfarande för optimering av doseringen av ett polyelektrolytbehandlingsämne i en vattenbehandlingsprocess

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US 4855061 A, US 4783314 A, US 5171450 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää polyelektrolyyttikäsittelyaineen annostuksen optimoimiseksi vedenkäsittelyssä, joka suoritetaan sellaisen poistoveden tuottamiseksi, joka on oleellisesti vapaa kontaminanteista. Menetelmän mukaan a) lisätään tunnettu määrä polyelektrolyyttikäsittelyainetta kontaminantteja sisältävään veteen, jolle suoritetaan vedenkäsittelyprosessi; b) lisätään veteen noin 0,001 - 750 000 ppm laskettuna prosessiin myös lisättävän polyelektrolyytin tunnetusta määrästä, fluoresoivaa ainetta, jolla on vastakkainen sähkövaraus kuin polyelektrolyytillä; c) suoritetaan vedenkäsittely poistoveden saamiseksi; d) määritetään fluoresoiva aine poistovedestä; ja e) säädetään polyelektrolyytin annostusta poistovedessä olevan varautuneen fluoresoivan aineen määrän perusteella.

Uppfinningen avser ett förfarande för optimering av polyelektrolytbehandlingsmedeldoseringen i ett vattenbehandlingsförfarande för erhållande av ett avloppsvatten som är väsentligen fritt från föroreningar. Enligt förfarandet a) tillsätts en känd mängd polyelektrolytbehandlingsmedel i det föroreningar bärande vattnet, vilket sedan underkastas en vattenbehandlingsprocess; b) beräknat på den i processen även införda polyelektrolytens kända mängd, tillsättande i vattnet ca 0,001 - 570 000 ppm av ett fluorescerande medel med motsatt laddning än polyelektrolyten; c) en vattenbehandling utförs för erhållande av ett avloppsvatten; d) det fluorescerande medlet bestäms i avloppsvattnet; och e) reglering av polyelektrolytdoseringen i enlighet med mängden laddat fluorescerande medel i avloppsvattnet.

Menetelmä polyelektrolyyttikäsittelyaineen annostuksen optimoimiseksi vedenkäsittelyprosessissa

5 Keksintö kuuluu tekniikan alaan, jossa seurataan ja säädel-
lään sellaisten kationisesti varautuneiden polymeeristen vedenkäsittelykemikaalien annostusta, joita käytetään neste/kiintoaine- ja neste/neste-erotusmenetelmissä.

10 Kationisesti varautuneita vesiliukoisia tai veteen dispergoituvia polymeerejä käytetään monenlaisissa menetelmissä, joihin sisältyy kiintoaineiden tai veteen dispergoituneiden tai suspendoituneiden kiintoaineiden tai sekoittumattomien nesteiden erottaminen vedestä sekä veden poistoa sisältävistä kiintoaineista. Tämän tyyppisiä polymeerejä, jotka voivat olla luontaisia tai synteettisiä, kutsutaan laajalti koagulointiaineiksi ja flokkulointiaineiksi.
15 Näitä polymeerejä voidaan käyttää sellaisissa vaihtelevissa menetelmissä kuin emulsion rikkoutumisessa, lietteen veden poistossa, raakaveden kirkastamisessa, kuivaus- ja retentioapuvälineinä massan ja paperinvalmistuksessa, kellutusapuvälineinä kaivosprosesseissa sekä värinpoistossa.
20

25 Tämän tyyppiset polymeerit toimivat yleensä neutraaloiden suspendoituneiden kiintoaineiden tai poistettavien nesteiden anionisen varauksen. Nämä kiintoaineet tai nesteet voivat olla jätettä, joka on poistettava vedestä, tai haluttuja tuotteita, jotka on määrä ottaa talteen vettä sisältävistä systeemeistä kuten esimerkiksi hiilihienoaineen tapauksessa, joka voidaan koaguloida tai flokkuloida ja myydä polttoaineeksi.

30 Vedenkäsittelyn alalla kiintoaine/neste-erotuksessa suspendoituneet kiintoaineet poistetaan vedestä erilaisilla menetelmillä, mukaan luettuina joskin rajoittamatta sedimentointi, siivilöinti, flotaatio, suodatus, koagulointi, flokkulointi, emulsion rikkominen ja vastaavat. Lisäksi sen jälkeen kun suspendoituneet kiintoaineet on poistettu vedestä, niistä täytyy usein poistaa vesi niin, että ne voidaan käsitellä edelleen tai hävittää kunnolla. Nesteiden
35

poistoa varten käsitellyissä nesteissä on usein niinkin vähän kuin useita miljardisosia suspendoituneita kiintoaineita tai dispergoituneita öljyjä tai ne voivat sisältää suuria määriä suspendoituneita kiintoaineita tai öljyjä. Kiintoaineet, joista vesi poistetaan, voivat sisältää kaikkialla 0,25 - 40 tai 50 paino-% kiintoainetta. Niin kutsutut neste/kiintoaine-erotukset on suunniteltu kiintoaineiden poistamiseksi vedestä tai, kääntäen ja halutusta komponentista riippuen, nesteiden poistamiseksi kiintoaineesta.

10 Vaikka ankaria mekaanisia tapoja onkin käytetty tehostamaan kiintoaine/neste-erotusta, nykyaikaiset menetelmät perustuvat usein mekaanisiin erotusmenetelmiin, joihin on lisätty synteettisiä ja luontaisia kationisia polymeerimateriaaleja kiihdyttämään nopeutta, jolla kiintoaineet
15 voidaan poistaa vedestä. Nämä menetelmät vaihtelevat raakaveden käsittelystä kationisilla koagulointipolymeereillä, jotka laskeuttavat suspendoituneet epäorgaaniset partikkelit ja tekevät veden käyttökelpoiseksi teollisuus- tai talouskäyttöön. Muita esimerkkejä näistä menetelmistä ovat
20 värillisten liukoisten aineiden poisto paperitehtaan jätevesistä, orgaanisten flokkulointipolymeerien käyttö teollisuus- ja talousjättemateriaalien flokkuloinnissa, lietteen talteenotossa ja emulsion rikkomisessa.

Mitä tulee erotusmenetelmän mekanismiin partikkeleilla ovat luonnostaan joko kationinen tai anioninen varaus. Näin ollen nämä partikkelit poistetaan usein vesiliukoisella koagulointi- tai flokkulointipolymeerillä, jolla on vastakkainen varaus kuin partikkeleilla. Tätä kutsutaan elektrolyyttitehostetuksi neste/kiintoaine-erotusmenetelmäksi, joissa vesiliukoinen tai dispergoituva ionisesti varautunut polymeeri lisätään neutraloimaan varautuneet partikkelit tai emulsiopisarot, jotka on määrä erottaa. Näiden polymeerien annostus on kriittinen menetelmän suorituskäytölle. Jos ionisesti varautunutta polymeeriä on liian
35 vähän, suspendoituneiden partikkeleiden varaus ei neutraloidu ja siten ne yhä hylkivät toisiaan. Jos polymeeriä on

liikaa, polymeeriä tuhlautuu tai mikä pahempaa se aiheuttaa itsessään tai itsestään ongelmia.

Jos lisätty polyelektrolyytti tai ionisesti varautunut polymeeri on hyvin tehokas tietyssä menetelmässä, vesifraktion mukaan poistuvaa polyelektrolyyttiä jää yleensä yliannos. Polyelektrolyyttiä on lisätty enemmän kuin tarvitaan. Jos lisätty polyelektrolyytti ei ole erittäin tehokas tietyssä menetelmässä, merkittäviä määriä polymeeriä voi poistua prosessista vesifraktion mukana osoituksena polymeerien toiminnan vajavuudesta. Kummassakin tapauksessa erotusmenetelmästä suodoksen tai vesifraktion mukana lähtevän polyelektrolyytin määrän määrittäminen olisi erittäin edullista. Tehokasta polyelektrolyyttiä tulisi lisätä erotusmenetelmään juuri sen verran kuin kiintoaineen tai öljypintojen liittymiseen kuluu tai hieman enemmän. Voitaisiin määrittää, saavuttaako valittu annostus tämän optimaalisen annostuksen ja säätää annostusta tarvittaessa, jos polyelektrolyytin pitoisuutta suodoksessa voitaisiin helposti seurata. Tehottomampi polyelektrolyytti voitaisiin havaita helposti ja polyelektrolyytin valintaa muuttaa, jos polyelektrolyytin pitoisuutta suodoksessa voitaisiin seurata helposti.

Polyelektrolyytin pitoisuuden seuranta suodoksessa on vaikea tehtävä, joka ei sovellu hyvin teollisuussovelluksiin. Analyttiset menetelmät kuten kolloidititraus ovat monimutkaisia ja aikaa vieviä eivätkä anna tosiaikaista tulosta. Elektronilaitteistoja varauksen määrittämiseksi on saatavilla, mutta laitteet ovat kalliita eivätkä tee eroa polymeeriin liittyvän varauksen ja muista varauslähteistä, mukaan luettuina vesi, kiintoaineesta tai jäteveden muista aineosista peräisin olevien varausten välillä. Aikaa vievät mittaukset ovat tehottomia, koska jätevirran tai -emulsion ominaisuudet voivat vaihdella huomattavasti ajan mukana.

Fluoresoivan emissiospektroskopian käyttö fluoresoivien kemikaalilajien määrittämisessä on erittäin nopea ja herkkä, mutta seurattavien aineiden on oltava fluore-

soivia. Tyypillinen polyelektrolyytti ei ole fluoresoiva tai ei ole tarpeeksi fluoresoiva seurattavaksi emissiospektroskopialla. Koska polyelektrolyyttiä sen toimiessa kuluu siinä mielessä, että se kiinnittyy kiintoaineisiin ja/tai öljyihin ja erottuu vedestä niiden mukana, fluoresoivan merkintäkemikaalin eli merkintäaineen, joka seuraa vettä, lisääminen ei paljastaisi, mikä osuus polyelektrolyyttiä on kulunut vaikka merkintäaineen pitoisuus voidaankin saattaa polyelektrolyyttiannostusta vastaavaksi.

10 Vaikka polyelektrolyyttiannostuksen määrittäminen esimerkiksi merkintäainetta lisäämällä tunnettuina osuuksina polyelektrolyyttiin ja merkintäaineen pitoisuuden seuraaminen sen määrittämiseksi, onko tavoiteannostus tai -syöttönopeus saavutettu, voi itsessään olla merkittävä apu, vesiliukoinen täysin inertti merkintäaine on indikaattorina vain suodoksessa olevan polyelektrolyytin teoreettisesta nollakulutuskonsentraatiosta eikä polyelektrolyytin todellisesta suodoksensentraatiosta. Merkintäkemikaali tai merkintäaine, joka itse mieluummin seuraa kiintoainetta tai 20 öljyä ei myöskään ole indikaattori polyelektrolyyttikulutuksesta ja siis polyelektrolyytin toiminnasta.

Keksinnön kohteena on siis menetelmä toimiessaan kuluvan polyelektrolyyttivedenkäsittelykemikaalin seuraamiseksi edullisesti yksifaasi- tai monifaasisysteemiin liittyneenä. 25

Keksinnön kohteena on seurata polyelektrolyyttiä, joka edullisesti liittyy yksifaasi- tai monifaasisysteemiin, määrittämällä tällaisen edullisen liittymisen suuruus.

30 Keksinnön kohteena on määrittää polyelektrolyytin edullisen faasiliittymisen suuruus monifaasisysteemissä käyttäen tekniikkaa, joka on nopea ja herkkä. Keksinnön kohteena on määrittää polyelektrolyytin edullisen faasiliittymisen suuruus monifaasisysteemissä käyttäen tekniikkaa, jota voidaan käyttää puolijatkuvalla tai jatkuvalla 35 pohjalla.

Keksinnön kohteena on määrittää polyelektrolyytin edullisen faasiliittymisen suuruus monifaasisysteemissä käyttäen tekniikkaa, jota voidaan käyttää yhteydessä tietokoneeseen. Keksinnön kohteena on määrittää polyelektrolyytin edullisen faasiliittymisen suuruus monifaasisysteemissä käyttäen tekniikkaa, joka määrittää polyelektrolyytin koncentraation epäedullisessa faasissa. Keksinnön näitä ja muita kohteita on esitetty yksityiskohtaisesti seuraavassa.

Näiden tavoitteiden mukaisesti keksintö koskee menetelmää polyelektrolyyttikäsittelyaineen annostuksen optimoimiseksi vedenkäsittelyprosessissa, joka suoritetaan sellaisen poistoveden tuottamiseksi, joka on oleellisesti vapaa kontaminanteista. Menetelmälle on tunnusomaista, että se käsittää vaiheet, joissa:

a) lisätään tunnettu määrä polyelektrolyyttikäsittelyainetta kontaminantteja sisältävään veteen kontaminanttien poistamiseksi mainitussa vedenkäsittelyprosessissa;

b) lisätään veteen noin 0,001 - 750 000 miljoonaa, laskettuna prosessiin myös lisättävän polyelektrolyytin tunnetusta määrästä, fluoresoivaa ainetta, jolla on vastakkainen sähkövaraus kuin polyelektrolyytillä; jolloin fluoresoiva aine ja polyelektrolyytti muodostavat keskenään kompleksin, joka ei alenna tai huononna polyelektrolyytin aktiivisuutta tai varauksen neutralointikykyä;

c) tehdään vedenkäsittely poistoveden saamiseksi, joka poistovesi sisältää mainittua kompleksia;

d) tutkitaan fluoresoivan aineen määrä poistovedestä; ja

e) säädetään veteen lisättävän polyelektrolyytin annostusta poistovedessä havaitun varautuneen fluoresoivan aineen määrän perusteella.

Keksinnön eräs suoritusmuoto koskee myös menetelmää värinpoistoprosessissa käytettävän vesiliukoisen synteettisen kationisen polyelektrolyytin optimiannostuksen säätämiseksi, jossa menetelmässä kationista polyelektrolyyttiä lisätään vaikuttava määrä neutraloimaan jätevedeen suspendoi-

tuneiden värillisten epäpuhtauksien sähkövaraus, jotta parannettaisiin värillisten runkojen erottumista vedestä ja tuotettaisiin vähemmän värillisiä epäpuhtauksia sisältävä poistovesi. Menetelmälle on tunnusomaista, että menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

- a) lisätään jäteveteen noin 0,001 - 750 000 miljoonasosaa, laskettuna prosessiin lisättävän kationisen polyelektrolyytin määrästä, vesiliukoista anionisesti varautunut fluoresoivaa ainetta;
- b) lisätään veteen noin 0,001 - 750 000 miljoonasosaa, laskettuna prosessiin myös lisättävän polyelektrolyytin tunnetusta määrästä, fluoresoivaa ainetta, jolla on vastakkainen sähkövaraus kuin polyelektrolyytillä; jolloin fluoresoiva aine ja polyelektrolyytti muodostavat keskenään kompleksin, joka ei alenna tai huononna polyelektrolyytin aktiivisuutta tai varauksen neutralointikykyä;
- c) tehdään vedenkäsittely poistoveden saamiseksi, joka poistovesi sisältää mainittua kompleksia;
- d) tutkitaan fluoresoivan aineen määrä poistovedestä; ja
- e) säädetään veteen lisättävän polyelektrolyytin annostusta poistovedessä havaitun varautuneen fluoresoivan aineen määrän perusteella.

Yhteenveto keksinnöstä

- Keksinnön kohteena on menetelmä polyelektrolyyttikäsittelyaineen annostuksen optimoimiseksi vedenkäsittelymenetelmässä. Menetelmässä lisätään tunnettu määrä polyelektrolyyttikäsittelyainetta veteen, joka käsitellään vedenkäsittelymenetelmässä. Sitten vedenkäsittelymenetelmään lisätään fluoresoivaa ainetta, jolla on vastakkainen varaus kuin polyelektrolyytillä, pitoisuudella 0,001 - 750 000 miljoonasosaa laskettuna menetelmään lisätyn polyelektrolyytin tunnetusta määrästä. Polyelektrolyytti ja fluoresoiva aine muodostavat vastakkaisiin varauksiin perustuvan kompleksin. Vedenkäsittelymenetelmä suoritetaan sitten normaalisti poistoveden saamiseksi. Fluoresoivaa ainetta seu-

rataan sitten poistovedessä polyelektrolyyttiannostuksen säätämiseksi poistovedessä olevan varautuneen fluoresoivan aineen määrästä laskettuna.

Piirustusten kuvaus

5 Kuvio 1 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille A.

Kuvio 2 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille A.

10 Kuvio 3 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille A.

Kuvio 4 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille A.

Kuvio 5 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille A.

15 Kuvio 6 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille A.

Kuvio 7 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille B.

20 Kuvio 8 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille B.

Kuvio 9 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille B.

Kuvio 10 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille B.

25 Kuvio 11 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille B.

Kuvio 12 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille B.

30 Kuvio 13 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille B.

Kuvio 14 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille B.

Kuvio 15 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille B.

35 Kuvio 16 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille A.

Kuvio 17 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille C.

Kuvio 18 on käyrä, jossa verrataan polymeerin D annostusta värinpoiston määrään.

5 Kuvio 19 on käyrä, jossa verrataan polymeerin D annostusta värinpoiston määrään.

Kuvio 20 on käyrä, jossa verrataan polymeerin D annostusta värinpoiston määrään.

10 Kuvio 21 on käyrä, jossa verrataan polymeerin D annostusta värinpoiston määrään.

Kuvio 22 on käyrä, jossa verrataan polymeerin D annostusta värinpoiston määrään.

Kuvio 23 on käyrä, jossa verrataan polymeerin D annostusta värinpoiston määrään.

15 Kuvio 24 on käyrä, jossa verrataan polymeerin D annostusta värinpoiston määrään.

Kuvio 25 on käyrä, jossa verrataan polymeerin D annostusta värinpoiston määrään.

20 Kuvio 26 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille A.

Kuvio 27 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille A.

Kuvio 28 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille A.

25 Kuvio 29 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille F.

Kuvio 30 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille G.

30 Kuvio 31 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille F.

Kuvio 32 on käyrä, jossa verrataan polymeeriannostusta vedenpoistoon ja adsorptio-osuuteen polymeerille G.

Keksinnön edulliset toteutukset

Eräänä kohteena keksinnössä on menetelmä polyelektrolyytin toiminnan seuraamiseksi käyttäen merkintäainetta, joka on polyelektrolyyttiin verrattuna vastakkaisesti varautunut. Keksinnön eräässä toteutuksessa merkintäaine on 5 vuorovaikutuksessa polyelektrolyytin kanssa ja jaottuu yhdessä polyelektrolyytin kanssa kiinteiden hiukkasten tai öljyn ja suodoksen väliin. Arvellaan, että merkintäaineen ja polyelektrolyytin välinen vuorovaikutus muodostaa kompleksin elektrostaattisesti toisiaan puoleensa vetämällä. Keksinnön yllättävä etu on se, että optimaalinen polyelektrolyyttiannostus voidaan nähdä selkeänä taitteena merkintäainesuodos-konsentraatioarvokäyrällä. Toinen yllättävä etu keksinnöllä on se, että oli arveltu, että vastakkaisen varauksen omaavan yhdisteen lisääminen polyelektrolyyttiin 10 vaikuttaisi deaktivoiden polyelektrolyytin sitä osaa, joka toimii merkintäaineen neutraloijana. Tosiasiassa olemme keksineet, että näin ei ole laita ja vastakkaisen varauksen omaavan merkintäaineen lisääminen polyelektrolyyttiin 15 kompleksin muodostamiseksi ei alenna tai huononna polyelektrolyytin aktiivisuutta tai varauksen neutralointikykyä.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävien merkintäaineiden varaus on vastakkainen kuin seurattavan polyelektrolyyttipolymeerin kantama varaus. Esimerkiksi kationisia koagulointiaineita ja flokkulointiaineita seurataan anionisesti varautuneella merkintäaineella. Edullisesti merkintäaineet fluoresoivat laitteiston reaaliajassa havaitsemilla aallonpituuksilla, osittuvat kationisen polyelektrolyytin kanssa ja liukenevat tai dispergoituvat käsiteltävään veteen, emulsioon tai lietteeseen. Esimerkkejä keksinnössä käyttökelpoisista edullisista aineista ovat vesiliukoiset pyreenisulfonihapot mukaan lukien 1,3,6,8-pyreenitetrasulfonihapponatriumsuola (PTSA), 8-hydroksi- 30 1,3,6-pyreenitrisulfonihapponatriumsuola ja pyreenisulfonihappo(mono)natriumsuola. Muut erittäin polaariset, fluo-

resoivat, anioniset materiaalit, jotka ovat oleellisesti veteen liukenevia, voisivat olla käyttökelpoisia tässä keksinnössä. Vaikka keksinnössä materiaaleja käytetäänkin edullisesti alkalimetallisuoloina ja edullisesti natrium-suolamuodossa, niitä voidaan käyttää myös vapaassa happomuodossa.

Keksinnössä käyttökelpoisia anionisia merkintäaineita käytetään tyypillisesti pienimpinä määrinä, jotka ovat mitattavissa fluorometreillä. Siten aineita voidaan käyttää niin pienistä pitoisuuksista kuin muutama miljardisosa yhtä suuriin osiin laskettuna menetelmässä käytetyn kationisen polyelektrolyytin painosta. Edullisesti keksinnön mukaisia anionisia vesiliukoisia merkintäaineita käytetään noin 10 miljardisosa - noin 500 000 miljoonasosaan menetelmässä käytetystä polyelektrolyytistä laskettuna. Edullisimmin keksinnön mukaisia anionisia vesiliukoisia merkintäaineita käytetään noin 100 miljardisosa - noin 200 000 miljoonasosaan menetelmässä käytetystä kationisesta polyelektrolyytistä laskettuna.

Keksinnön erään toisen edullisen toteutuksen mukaan keksinnön toteutuksessa käytettävä merkintäaine on jokin seuraavista merkintäaineista: resatsuriini, Tinopal cbs-x (distyryyli-bifenyyli-johdannainen) ja Tinopal rbs-200 (triatsolistilbeeni). Yllättäen olemme keksineet, että sopivan anionisen merkintäaineen lisääminen ei näytä vaikuttavan polymeerin kationiseen varaukseen tai kuluttavan sitä niin että polymeeri on kokonaan käyttökelpoinen aiotussa tarkoituksessaan. Siitä huolimatta anionista merkintäainetta lisätään edullisesti merkittävästi pienempinä annoksina kuin polymeeriä.

Tarkasteltaessa polymeerejä ja erotusmenetelmiä yksityiskohtaisemmin on orgaanisten polymeerien käyttö teol-

lisuus- ja talouskoagulointi- ja -flokkuointimenetelmissä yhä laajeneva tekniikan ala. Nämä polymeerit ovat yleensä vesiliukoisia tai ainakin veteen dispergoituvia käyttökon-

5 erittäin polaarisia ryhmiä ja usein, joskaan ei välttämättä, ne ovat täysin synteettisiä polymeerejä, luonnon polymeerien ja/tai biologisesti tuotettujen polymeerien johdannaisia.

Luonnon kiintoaineet ovat tavallisesti negatiivisesti varautuneita niin kuin emulgoituneet pisarat öljy-

10 vesiemulsioissa. Kiinteän hiukkasen tai pisaran pinnalla oleva elektrostaattinen varaus vaikuttaa vahvasti sen taipumukseen agglomeroitua tai yhtyä viereisten hiukkasten tai pisaroiden kanssa. Muita agglomeroitumis- tai yhtymistäipumukseen vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa mutta rajoittamatta partikkeli/pisarakoko ja/tai tiheys, jatkuvan nestefaasin tiheys, mekaaniset voimat, joille partikkeli/pisara altistuu, kuten sekoitus- ja leikkausvoimat, lämpötila ja vastaavat.

15

Perinteisesti koagulointi on määritelty pintavarauksen pelkistysmenetelmäksi (elektrostaattisten voimien minimoimiseksi) kiintoaineilla pisteeseen, jossa van der Waalsin voimat voivat vallita ja saada aikaan suspendoituneiden partikkeleiden agglomeroitumisen. Emulsion rikkoutumisessa koaguloituminen on pintavarauksen neutralointimenetelmä emulgoiduilla pisaroilla ja/tai emulsion epästabiloiminen muutoin pisteeseen, jossa pisarat yhtyvät. Perinteisesti flokkuloituminen määritellään suspendoituneiden kiintoaineiden agglomeroitimenetelmäksi, jossa ei tapahdu mitään oleellista muutosta pintavarauksessa. Emulsion rikkoutumisessa flokkulointi on dispergoituneiden pisaroiden ja/tai kiintoaineiden agglomeroitimenetelmä, jossa ei tapahdu mitään oleellista pintavarauksen muutosta. Kummassakin tapauksessa koaguloituminen edeltää usein flokkuloitumista ja flokkuloituvat kiintoaineet/pisarat ovat koaguloituneita kiintoaineita/pisaroita.

20

25

30

35

Koagulointiaineet eli koagulantit ovat useimmin positiivisesti varautuneita (kationisia) kemiallisia aineita, esimerkkinä kationinen polyelektrolyytti. Flokkulointiaineet (flokkuulantit) ovat useimmin negatiivisesti varautuneita (anionisia) kemiallisia aineita, esimerkkinä anioninen polyelektrolyytti, tai kationisesti varautuneita. Flokkulointiaineiden arvellaan parantavan agglomeroitumista/yhtymistä silloitusmekanismilla, adsorboitumalla useihin partikkeleihin/pisaroihin ja pitämällä ne yhdessä. Yksi tai useampi adsorptiomekanismi voi tulla toimintaan flokkulointumisprosessissa. Perinteisesti polyelektrolyyttikoagulointiaineilla on suhteellisen alhainen molekyylipaino, esimerkiksi painokeskimääräinen molekyylipainoalue 200 - 500 000, kun taas polyelektrolyyttiflokkulointiaineiden painokeskimääräinen molekyylipaino on vähintään 1 000 000 - 5 000 000, ajoittain paljon korkeampi, vesiliukoisuuden tai -dispergoituvuuden ollessa rajoittava tekijä. Suhteellisen korkean molekyylipainon omaavan kationisen polyelektrolyytin käyttö on nykyisin lisääntynyt kiintoaine/neste- tai neste/neste-erotusmenetelmissä, joita kationisia polyelektrolyyttejä kutsutaan toisinaan kationisiksi flokkulointiaineiksi. Nykyisin on yleisesti hyväksyttyä, että useimmat kationiset polyelektrolyytit eivät ainoastaan neutraloi pintavarauksia vaan tarjoavat myös jonkin verran silloitumista partikkeleiden/pisaroiden välille ellei polyelektrolyytin molekyylipaino ole erittäin alahainen ja kationisen polyelektrolyytin kaksoiskoagulointi/flokkulointiominaisuudet ovat vain vähemmän silmiinpistävät polyelektrolyytin ollessa perinteisellä koaguloinnin molekyylipainoalueella.

Kationisia polyelektrolyyttejä käytetään nykyisin siis veden käsittelysovellutuksissa koagulointiaineina, joissa niiden käyttöä voi seurata tai olla seuraamatta anioninen flokkulointiaine; kaksoiskoagulointi/flokkulointiaineina, joita voi edeltää tai olla edeltämättä kationinen koagulointiaine ja/tai seurata anioninen flokkulointiaine; ja flokkulointiaineina, joita voi edeltää tai olla

edeltämättä kationinen koagulointiaine. Perinteisten merkityksien hämärtyminen koagulointi- ja flokkulointiaineiden välillä voi osoittaa, että polyelektrolyytin aiemmat luokittelut olivat polymeeritieteen nykytason alapuolella.

5 Vesiliukoiset kationiset koagulointiaineet tunnetaan hyvin ja niitä on saatavana kaupallisesti. Monet vesiliukoiset kationiset koagulointiaineet muodostetaan kondensaatiopolymeroimalla. Esimerkkejä tämän tyyppisistä polymeereistä ovat epikloorihydriinidimetyyliamiini sekä epikloorihydriinidimetyyliamiiniammoniakkipolymeerit, jotka
10 ovat esimerkein valaistu julkaisuissa US-patenteissa Re-28 807 ja 28 808, jotka molemmat mainitaan viitteinä tähän hakemukseen. Lisäksi kationiset koagulointiaineet voivat sisältää polymeerejä etyleenidikloridista ja ammoniakista
15 tai etyleenidikloridista ja dimetyyliamiinista ammoniakilla tai ilman. Muita polymeerejä, joita voidaan käyttää kationisina koagulointiaineina, ovat kondensaatiopolymeerit monifunktionaalisista amiineista, kuten dietyleenitriaminista, tetraetyleenipentamiinista, heksametyleenidiamiinista
20 ja vastaavista etyleenidikloridin kanssa tai kondensoituneina itseensä. Esimerkkejä tämän tyyppisistä polymeereistä tunnetaan alalla. Muita kondensaatioreaktioilla valmistettuja polymeerejä, kuten melamiiniformaldehydihartseja voidaan myös käyttää kationisina koagulointiaineina tässä keksinnössä.
25

 Muita kationisia koagulointiaineita ovat kationisesti varautuneet vinyyliadditiopolymeerit kuten polymeerit ja kopolymeerit diallyylimetyyliammoniumkloridista, dimetyyliaminoetyylimetakrylaatista, dimetyyliaminometyylimetakrylaattimetyylikloridi kvaternaareista, metakryyliamido-
30 propyylitrimetyyliammoniumkloridista, (metakryloksyloksietyyli)trimetyyliammoniunkloridista, diallyylimetyyli(β -propioniamido)ammoniumkloridista, (β -metakryloksyloksietyyli)trimetyyliammoniummetyylisulfaatista, kvaternoidusta polylvinyylilaktaamista, dimetyyliaminoetyyliakrylaatista ja
35 sen kvaternaarisista ammoniumsuoloista, akryyliamidista tai

metakryyliamidista, joka on saatettu reagoimaan mannich- tai kvaternäärisen mannich-johdannaisen valmistamiseksi. Näiden kationisten polymeerien, sekä vinyyliadditio- että kondensaatiopolymeerien molekyyllipainot vaihtelevat niinkin alhaisesta kuin muutamasta sadasta niin korkeisiin kuin miljoonaan. Edullisesti molekyyllipainon tulisi olla muutamasta tuhannesta 750 000:teen. Usein ylemmän molekyyllipainon valinta tehdään kustannuspäätösten perusteella, koska korkeamman molekyyllipainon omaavat vinyyliadditiopolymeerit ovat usein kalliimpia. Ylemmän molekyyllipainorajan ei tulisi olla rajoitettu niin kauan kuin polymeeri pysyy liukoisena tai osittain liukoisena veteen, jonne se pannaan. Edullisia polymeerejä keksinnön toteutuksissa käytettäväksi ovat dimetyyliamiinieklikloorihydriinikopolymeerit. Tulisi huomata, että edellinen luettelo polymeereistä⁴, joita voidaan käyttää keksinnössä synteettisinä kationisina orgaanisina polyelektrolyyttikoagulointiaineina, eivät missään tapauksessa ole täydellinen eikä keksinnön soveltamisen ole tarkoitettu rajoittuvan niihin.

Kuten edellä esitettiin keksinnön toteutuksessa käyttökelpoiset polyelektrolyyttiflokkulointiaineet voivat olla anionisia tai kationisia. Edullisia flokkulointiaineita keksinnössä käytettäväksi, vaikka flokkulointiaineen valinta on usein menetelmästä riippuvainen ja on helppo suorittaa yksinkertaisesti testaamalla käsiteltävä vesi tai emulsio. Keksinnössä käytettävien sopivien flokkulointiaineiden molekyyllipaino on yleensä yli 1 000 000 ja usein 20 000 000. Tämän tyyppisiä polymeerejä valmistetaan tavallisesti kationisista vinyylimonomeereista vinyyliadditiopolymeroimalla tai kopolymeroimalla kationinen vinyylimonomeeri joko ei-ionisen monomeerin kuten akryyliamidin tai metakryyliamidin kanssa kationisesti varautuneen polymeerin valmistamiseksi tai kationinen polymeeri voidaan saattaa reagoimaan anionisesti varautuneen vinyyliadditiomonomeerin kanssa niin kutsutun amfoteerisen polymeerin valmistamiseksi.

Sopivia kationisia vinyyliadditiomonomeereja ovat: diallyyldimetyyliammoniumkloridi, dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, dimetyyliaminoetyylimetakrylaattimetyyli-kloridi kvaternaari, metakryyliamidopropyylitrimetyyliammonium-
5 kloridi, dimetyyliaminometyylimetakrylaatti ja muut kationiset vinyyliadditiomonomeerit. Vaikka polymeeri voidaan-
kin muodostaa kationisena polymeerinä, usein on mahdollista myös saattaa se reagoimaan tiettyjen ei-ionisten vinyyliad-
ditiopolymeerien kanssa kationisesti varautuneiden polymeeri-
10 rien valmistamiseksi. Tämän tyyppisiä polymeerejä ovat sellaiset, jotka on valmistettu polyakryyliamidin reaktiossa dimetyyliamiinin ja formaldehydin kanssa niin kutsutun man-
nich-johdannaisen valmistamiseksi.

Sopivia anionisia flokkulointiaineita käytettäväksi keksintöä toteutettaessa ovat akryylihapon, metakryyliha-
15 pon, akryyliamidometyylipropaanisulfonihapon, N-vinyylifor-
mamidin, akryyliamidin polymeerit ja kopolymeerit.

Kuten aiemmin esitettiin keksintöä sovelletaan kiintoaine/neste- tai neste/neste-erotusmenetelmissä, jois-
20 sa erotusta autetaan luontaisella tai synteettisellä poly-
elektrolyyttikoagulointiaineella, flokkulointiaineella tai molemmilla. Edullisesti keksintöä sovelletaan: värin pois-
tossa ja veden kirkastamisessa, veden poistossa lietteestä ja emulsion rikkomisessa.

Väripoistoon ja veden kirkastamiseen sisältyy samankaltaisia menetelmiä. Väri on yksi epäsuora ja epäspesifi-
25 finen mitta vedessä olevista orgaanisista aineista ja se ilmoitetaan APHA-yksiköissä platinastandardin suhteen. Väri-
arvo on karkea tai likimääräinen mitta tanniini-, ligniini- ja muista humusaineista (tavallisesti peräisin osittain
30 hajonneesta kasvimateriaalista) tai muusta värillisestä aineesta vesissä kuten sellu/paperitehtaan jätevesissä, tekstiili-
jätevesissä, muissa teollisuusjätevesissä (erityisesti teollisuudesta, jossa käytetään osittain hajotettua kasvi-
35 ja/tai eläinmateriaalia, pintavesiä ja muita vesiä).

Enimmäkseen vedessä oleva väri on seos suspendoituneista kiintoaineista, kolloidisista kiintoaineista (liuenneina), joilla on värjäysominaisuuksia, toisin sanoen ne emittoivat ja/tai heijastavat valoa näkyvällä aallonpituusalueella. Jäteveden värilliset aineet ovat suureksi osaksi orgaanisia yhdisteitä, jotka edustavat elävien solujen tuottamien korkean molekyylipainon omaavien aineiden hajoantumistuotteita. Nämä aineet ovat pääasiassa anionisia tai ei-ionisia polymeerejä ja niitä ovat humushappo, polysakkaridit, polypeptidit, ligniinit ja tanniinit. Alueella 1 - 50 tai enemmän olevat väriarvot eivät ole epätavallisia pintavesissä ja paljon korkeampia väriarvoja on tavamaan nähtävissä paperitehtaiden jätevesissä. Jotkut näistä orgaanisista aineista ovat oikeasti vesiliukoisia ja niiden poisto vedestä edellyttää saostamista, liuenneen aineen muuntamista kolloidiseen ja/tai suspendoituneen kiintoaineen muotoon (muotoihin). Osa värillisestä aineesta ja yleensä kaikki humusmateriaali on vedessä kolloidimuodossa ja se poistetaan koaguloimalla. Värilliset suspendoituneet kiintoaineet poistetaan laskeutuksella.

Jätevesivirroissa on tavallisesti suuremmat pitoisuudet suspendoituneita kiintoaineita kuin raakavedessä. Suodosstandardit jäteveden värinpoistoprosesseja varten ovat usein vähemmän ankarat kuin kiintoainejäämille, mutta ympäristön suojelemiseksi ja kierrätysmahdollisuuksien lisäämiseksi pyritään koko ajan korkeampiin standardeihin. Ennen käytettiin hydraulisekoitusta jäteveden värinpoistossa ja nykyisin käytetty sekoituslaitteisto on lähellä raakaveden kirkastuslaitosten laitteita. Värinpoiston määrä kemiallisessa ohjelmassa määritellään tavallisesti kolorimetrianalyysillä. Tiettyjen vedessä olevien orgaanisten aineiden analyysi edellyttää tavallisesti hienoja menetelmiä ja laitteita.

Keksinnön eräänä kohteena on koaguloinnin ja värinpoiston optimointi käyttäen synteettisiä kationisia polyelektrolyyttejä ja anionista merkintäainetta. Polyelektro-

lyytti ja merkintäaine muodostavat kompleksin. Se sallii mitata polyelektrolyyttipolymeeriä, joka poistuu prosessista poistovetenä. Merkintäaine/polymeerikompleksin havaitseminen poistovedessä on osoitus polyelektrolyyttipolymeerin yliannostuksesta tai polymeeristä, joka ei koaguloi tehokkaasti vedessä olevia värillisiä aineita.

Kun kiintoaine on vallitsevana tai lähes vallitsevana kiintoaine/neste-seoksessa, käytettyä erotusmenetelmää kutsutaan neste/kiintoaine-erotusmenetelmäksi ja niitä ovat rajoittamatta kiintoaineen paksuntaminen ja veden poisto painovoiman, laskeutuksen, flotaation, sentrifugoinnin ja suodatuksen avulla. Näitä neste/kiintoaine-erotusmenetelmiä käytetään veden poistoon lietteestä. Lieke on väkevöity jätevesi, jota syntyy veden ja viemäreiden käsittelymenetelmissä.

Lietteiden vedenpoistomenetelmissä käytetään tavallisesti polymeerisiä veden poistoa parantavia lisäaineita kuten koagulointiaineita ja flokkulointiaineita kiintoainepitoisuuden ja tämän pitoisuuden saavuttamisnopeuden nostamiseksi ja siis veden erottumiseen kiintoaineesta. Kiintoainepartikkeleilla on yleensä negatiiviset pintavaraukset, mikä saa ne hylkimään vieruspartikkeleita ja haittaa suurempien partikkelimassojen muodostusta. Massanmuodostus ja laskeutumisvastus on erityisen vakava ongelma kolloideilla. (Kolloidit ovat kiintoaineita, jotka eivät jää 0,45 mikronin suodatuskalvolle verrattuna sille jääviin suspendoituneisiin partikkeleihin, ja liuenneita aineita, jotka ovat liuenneina eikä niillä siis ole mitään tehokasta pintaa ennen saostamista). Koagulointiaineet toimivat neutraloiden negatiivisia pintavarauksia, epästabiloimalla kolloideja, kun taas flokkulointiaineet kiinnittyvät partikkelien pintaan silloittaen partikkelit yhteen höytäleitä muodostaen. Koagulointi- ja flokkulointitekniikat ovat josain määrin päällekkäiset, erityisesti käytettäessä kumpaankin mekanismiin polyelektrolyyttiä.

Polyelektrolyyttiparannetussa lietteen vedenpoistomenetelmässä se osa polyelektrolyytistä, joka on tehokas parantamaan vedenpoisto-ominaisuuksia, on osa, joka kiinnittyy kiinteisiin partikkeleihin. Polyelektrolyytti, joka
5 lähtee vedenpoistoprosessista vesifraktion mukana, ei ole parantanut prosessin tehoa. Jos lisätty polyelektrolyytti on hyvin tehokas tietylle lietteelle, vesifraktion mukana poistuva polyelektrolyytti edustaa tavallisesti yliannosta. Polyelektrolyyttiä on lisätty yli tarpeen. Jos lisätty polyelektrolyytti ei ole kovin tehokas tietylle lietteelle,
10 merkittävä määrä, joka tyypillisesti poistuu prosessista vesifraktion mukana, on osoitus polyelektrolyytin toiminnan vajavuudesta. Kummassakin tapauksessa vedenpoistoprosessista suodoksen (vesifraktion) mukana poistuvan polyelektrolyytin määrä olisi erittäin hyvä tietää. Tehokasta polyelektrolyyttiä tulisi lisätä vedenpoistoprosessiin juuri se määrä, joka kuuluu kiintoainepintoihin kiinnittymisessä, tai
15 hieman yli. Voitaisiin määrittää, saavuttaako valittu annostus tämän optimaalisen annostuksen ja säätää annostusta tarvittaessa tutkimalla polyelektrolyytti/merkintäainekompleksin pitoisuutta suodoksessa.

Emulsio on kahden tai useamman toisiinsa liukene-
mattoman nestefaasin dispersio, esimerkiksi veden ja öljyn, toisen nestefaasin ollessa dispergoituneena toiseen. Ka-
25 tioniset koagulointiaineet ovat tyypillisesti hyödyllisiä öljyisten jätevesien käsittelyssä, joissa öljy on emulgoitunut veteen öljy-vesi- eli "ö/v"-emulsioksi. Öljyinen jätevesiemulsio voi sisältää mitä tahansa eri tyyppistä öljyä laajalla pitoisuusalueella. Nämä öljyt määritellään toisi-
30 naan aineiksi, jotka voidaan uuttaa vedestä heksaanilla, hiilitetrakloridilla, kloroformilla tai fluorihiilillä. Näissä emulsioissa olevat öljytyypit riippuvat osaksi teollisuus- tai muusta toiminnasta, jossa emulsiot ovat syntyneet, ja niitä ovat rajoittamatta eläinrasvat, kasviöljyt, voiteluaineet, leikkausnesteet, raskaat hiilivedyt kuten
35 terva, rasva, raakaöljyt ja dieselöljyt, kevyet hiilivedyt

kuten bensiini, kerosiini ja suihkutuspolttoaine ja vastaavat. Niiden pitoisuus öljyisessä jätevedessä voi vaihdella vain muutamasta miljoonasosasta niin suuriin tilavuuksiin kuin 5 - 10 tilavuus-%. Jotkut jäteemulsiot voivat todellisuudessa sisältää yli 10 tilavuus-% öljyä. Öljyjen lisäksi tyypillisiä kontaminantteja näissä emulsioissa ovat materiaalit, joita on liukenemattomana kiintoaineena, liuenneessa ja/tai kolloidimuodossa mukaan luettuna mutta rajoittamatta hiesu, metallipartikkelit, jauhe, metallihienoaaine, hiili, maalipigmentit, noki, korroosiotuotteet, saippuat, emulgointiaineet, puhdistusaineet, pinta-aktiiviset yhdisteet, liuottimet ja muut jäämät. Stabiili ö/v-emulsio on kolloidisysteemi sähköisesti varautuneista öljypisaroista ionisen ympäristön ympäröimänä. Emulsio voidaan stabiloida sekoittamalla ja leikkaamalla pinta-aktiiviset aineet ja hienot, kiinteät partikkelit.

Öljyisten jätevesien käsittelyyn sisältyy usein sekä koagulointi että flokkulointi. Koagulointi hävittää emulsiota stabiloivan pinta-aktiivisen aineen emulgointiominaisuudet ja/tai varautuneen öljypisaran neutraloitumisen. Flokkulointi agglomeroi neutraloituneet pisarat suuriksi erottuviksi rakeiksi eli höytäleiksi. Joitain ö/v-emulsiokäsittelyohjelmissa käytetyistä orgaanisista polymeerisistä emulsion rikkojista ovat rajoittamatta kationiset polyamiinit, kationiset polyakrylaatit ja niiden substituoitut kopolymeerit.

Riippumatta varsinaisesta käytetystä menetelmästä yhdistävä piirre, joka sallii tätä keksintöä käytettävän monenlaisissa menetelmissä, on se, että jos kationinen tai anioninen polyelektrolyytti on oikein annosteltu, se kuluu menetelmässä eikä poistu "puhdistetun" poistoveden mukana. Siten värinpoistossa polyelektrolyytti jää jäljelle materiaaleihin, jotka saivat aikaan värin; veden kirkastamisessa polyelektrolyytti jää jäljelle vedestä poistettavaan orgaaniseen materiaaliin; lietteiden veden poistossa polyelektrolyytti jää jäljelle lietteeseen ja öljy-vesi-

emulsioissa polyelektrolyytti jää jäljelle talteen otettuun öljyyn. Se, onko poistovedessä jäljellä polyelektrolyyttiä, määritetään seuraamalla polyelektrolyytti/merkintäainekompleksin esiintymistä poistovedessä. Jos kompleksia joko
 5 esiintyy liikaa, prosessiin lisätään polyelektrolyyttiä, tai polyelektrolyytti ei reagoi kuten oli tarkoitus niiden elektrolyyttilajien kanssa, jotka veden käsittelijä haluaa poistaa prosessista. Muut polyelektrolyyttejä sisältävät menetelmät ovat tietysti analogisia ja keksinnön mukaisen
 10 menetelmän tulisi myös toimia muissa sovellutuksissa, joissa kuluu kationista polymeeriä.

Seuraavat esimerkit esitetään keksinnön edullisten toteutusten ja käytön kuvaamiseksi ja niiden ei ole tarkoitus rajoittaa keksintöä ellei patenttivaatimuksissa muuta
 15 esitetä.

Esimerkki 1

Vedenpoisto lietteestä

Kolme pyreenisulfonihappoyhdistettä tutkittiin lietteestä, joka oli peräisin luoteisen Tyynen valtameren paperitehtaasta. Yhdisteet olivat 1,3,6,8-pyreenitetrasulfonihapon natriumsuola (PTSA), 8-hydroksi-1,3,6-pyreenitrisulfonihapon natriumsuola ja pyreenisulfonihapon (mono)natriumsuola. Kutakin näistä yhdisteistä arvioitiin panos- ja
 20 jatkuvatoimisesessa menetelmässä 20 mol-% kanssa kvaternoitua dimetyyliaminoetyyliakrylaattimetyylikloridi kvat. DMAEM.MCQ/akryyliamidikopolymeeriä (kopolymeeri A). Panosmenetelmässä aine sekoitettiin jäteveden kanssa ennen käsittelyä polymeerin kanssa. Jatkuvatoimisessa menetelmässä aine sekoitettiin tuoteliuoksen kanssa. Tulokset on esitetty
 30 kuvioissa 1 - 6. Kuten voidaan havaita kaikki yhdisteet toimivat hyvin tuotteen toiminnan seuraamisessa mitattuna käsitellyn lietteen vedenpoistona ja suodoksen merkintäaineen konsentraationa. Koe esittää, että pyreenisulfonihappoyhdisteet, joissa varaustiheys on useita asteita, toimivat hyvin sellaisen erittäin varautuneen polymeerin kuten
 35 20 mol-% DMAEM.MCQ-polymeerin kanssa.

Useita erilaisen kemian omaavia fluoresoivia aineita tutkittiin yhdyskuntajätelietteestä, joka oli saatu yhdyskuntajäteveden käsittelylaitoksesta. Tutkittavat aineet olivat:

- 5 fluoreseiini,
 antraseenisulfonihappo,
 resatsuriini,
 Tinopal CBS-X (distyryylibifenyylijohdannainen),
 7-amino-1,3-naftaleenidisulfonihappo (amino-G-hap-
 10 po),
 3,4,9,10-peryleenitetrakarboksyylihappo,
 Tinopal RBS-200 (triatsolistilbeeni).

Kaikkia aineita tutkittiin jatkuvatoimisessa menetelmässä sekoittamalla koenäyte 1 % polymeeri B -liuoksen
 15 kanssa. Tulokset on esitetty kuvioissa 7 - 13. Kaikki edellä olevat aineet lukuunottamatta 3,4,9,10-peryleenitetra-
 karboksyylihappoa, 7-amino-1,3-naftaleenidisulfonihappoa,
 antraseenisulfonihappoa ja fluoreseiinia osoittivat hyviä
 vedenpoistotuloksia polymeerin B kanssa. Tulokset esittä-
 20 vät, että monia muita aineita voidaan käyttää lietteen ve-
 denpoiston säätelyssä eivätkä ne rajoitu PTSA:han.

PTSA:ta tutkittiin tekstiilitehtaan jäteveden liet-
 teelle, joka oli peräisin Etelä-USA:n tekstiilitehtaasta.
 25 PTSA:ta tutkittiin jatkuvatoimisessa menetelmässä 2 000 ppm
 pitoisuudella polymeerissä B. Kuviossa 14 esitetyt tulokset
 osoittavat, että suodoksen PTSA-konsentraatio seuraa hyvin
 lietteen kuivumista.

Samanlainen tutkimus PTSA:lla lietteestä, joka oli
 peräisin eräästä toisesta paperitehtaasta luoteiselta Tyy-
 30 neltä Valtamereltä ja Wisconsinin paperitehtaasta, osoitti
 myös hyvää vastetta tuotteen suorituskyvyn kanssa mitattuna
 lietteen vedenpoistona ja merkintäaineen konsentraationa.
 Tulokset on esitetty kuvioissa 15 - 17. Polymeeriä A (20
 mol-% DMAEM.MCQ/akryyliamidikopolymeeri) käytettiin luotei-
 35 sen Tyynen Valtameren paperitehtaan lietteen käsittelyyn ja

polymeeriä C (DMAEM.MCQ/akryyliamidikopolymeeriä) käytettiin Wisconsinin lietteen käsittelyyn.

Esimerkki 2

Väriinpoisto

5 Seuraavia aineita tutkittiin jätevesiallasnäytteistä, jotka oli saatu Floridan paperitehtaalta:

1,3,6-naftaleenitrisulfonihappo, natriumsuola,

1,5-naftaleenidisulfonihappo, natriumsuola (NDSA),

naftaleenisulfonihappo, natriumsuola,

10 1,3,6,8-pyreenitetrasulfonihappo, natriumsuola (PTSA),

8-hydroksi-1,3,6-pyreenitrisulfonihappo, natriumsuola,

1-pyreenisulfonihappo, natriumsuola,

15 resatsuriini,

Tinopal CBS-X (distyryylibifenyylijohdannainen).

Kaikki nämä aineet tutkittiin sekoittamalla kutakin ainetta 200 - 2 000 ppm painon mukaan polymeerin D (Epi-DMA-polymeeri) kanssa. 10 % liuosta merkintäainetta sisältävästä tuotteesta käytettiin väriinpoistokokeissa. Jäteve-

20 sinäyte sekoitettiin merkintäainetta sisältävän polymeeri D -liuoksen kanssa dekantterisarjassa eri annoksilla. Kun tuote oli lisätty dekantteriin, jätevettä sekoitettiin nopeudella 80 rpm käyttäen Phipps and Bird -ryhmäsekoittajaa

25 minuutin ajan, mitä seurasi viiden minuutin sekoitus nopeudella 20 rpm. Kaikkien jätevettä sisältävien dekanttereiden annettiin sitten laskehtia 10 minuuttia (ei sekoitusta).

Laskeutusjakson lopussa kustakin dekantterista otettiin päällä olevasta liuoksesta näyte ja suodatettiin 0,8 μ m suodattimen läpi. Merkintäaineen konsentraatio suodatetussa näytteessä mitattiin fluorometrillä. Lisäksi mitattiin todelliset värit suodatetusta näytteestä. Todellisen värin ja suodosmerkintäaineen pitoisuudet piirrettiin polymeeri D

30 -annoksen funktiona. Tulokset on esitetty kuvioissa 18 - 24. Tulokset osoittavat selvästi erinomaista korrelaatiota todellisen värin ja suodoksen merkintäaineen konsentraation

välillä. Kaikki aineet pyreenisulfonihapon natriumsuolaa ja Tinopal CBS-X:ä lukuunottamatta osoittivat erinomaista korrelaatiota värin ja merkintäaineen konsentraation välillä. Pyreenisulfonihapon natriumsuolan ja Tinopal CBS-X:n kanssa

5 käsiteltyt jätevesinäytteet eivät osoittaneet mitään merkittävää fluoresointia näille yhdisteille spesifisillä aallonpituuksilla.

Pyreenitetrasulfonihapon natriumsuola tutkittiin myös Floridan jätevesialtaan sisääntulosta käyttäen toista

10 polymeeriä. DADMAC-polymeeriä, polymeeri E, käytettiin värinpoistoon polymeerin C tilalla. Kuviossa 25 esitetyt tulokset osoittavat, että merkintäaine voi seurata tuotteen suorituskykyä eikä se ole spesifinen polymeerin kemialle.

Nämä tulokset varmistavat, että anionisia merkintä-

15 aineita voidaan käyttää menestyksellisesti tuotteen suorituskyvyn seurantaan värinpoistosovellutuksissa. Tätä tekniikkaa voidaan käyttää yhteydessä tietokoneeseen tuotteen annostuksen optimoimiseksi ja säätelemiseksi.

Esimerkki 3

20 Vedenpoisto lietteestä

Tekstiilitehtaan liete, joka sisälsi noin 3,0 % kiintoainetta, käsiteltiin useilla annoksilla 1,0 % dime-

25 tyyliaminoetyyliakrylaattimetyylikloridi kvat.(DMAEA.MCQ)/-akryyliamidikopolymeeriä, joka sisälsi 20 ppm pyreenitetrasulfonihappoa. Käytetty kopolymeeri oli lateksimuodossa ja siinä oli 31 % kiintoainetta, jonka RSV (redusoitu ominaisviskositeetti) oli alueella 13 - 21. Pyreenitetrasulfonihappomerkintäaine sekoitettiin 1 % kopolymeeriliuoksen kanssa, jolloin liuokseen saatiin 20 ppm merkintäainetta.

30 Vapaan vedenpoiston standardikoe tehtiin useille annoksille tätä polymeerimerkintäaineliuosta ja vedenpoistuminen rekisteröitiin 10 sekunnin kuluttua käsitellyn jäteveden kaatamisesta kangassuodattimen läpi. Suodosnäytteet koottiin ja niiden PTSA-konsentraatio analysoitiin fluoresointitek-

35 niikalla. Kuvio 26 esittää käyrää vedenpoistumisesta, adsorptio-%:sta ja suodoksen merkintäainekonsentraatiosta po-

lymeeriannoksen, millilitraa (ml) 1 % liuosta, funktiona. Tulokset osoittavat, että kun polymeeriannos kasvaa 7 millilitrasta 9 millilitraan, vedenpoistuminen lisääntyy noin 80 ml:sta 150 ml:aan. Polymeeriannoksen suurempi lisääminen vähentää vedenpoistumista. Sen vuoksi optimaalinen polymeeriannos oli 9 ml polymeeriliuosta.

Kuviossa 26 esitetty suodoksen merkintäainekonsentraatio heijastaa myös optimaalista annostusta. Suodoksen merkintäainekonsentraatio oli minimissään optimiannoksella ja oli merkittävästi korkeampi suuremmilla polymeeriannoksilla.

Esimerkki 4

Vedenpoisto lietteestä

Yhdyskuntaliete, joka sisälsi noin 2,0 % kiintoainetta, käsiteltiin useilla annoksilla 1,0 % dimetyyliaminoetyyliakrylaattimetyylikloridi kvat(DMAEA.MCQ)/akryyliamidikopolymeeriliuosta, joka sisälsi 20 ppm distyryyli-bifenyylijohdannaista (kauppanimi Tinopal CBS-X). Käytetty polymeeri oli lateksimuodossa ja siinä oli 31 % kiintoainetta, jonka RSV oli alueella 13 - 21. Merkintäaine sekoitettiin 1 % kopolymeeriliuoksen kanssa, jolloin merkintäainetta oli liuoksessa 20 ppm. Vapaan vedenpoiston standardikoe tehtiin useille annoksille tätä polymeerimerkintäaineliuosta ja vedenpoistuminen rekisteröitiin 10 sekunnin kuluttua käsitellyn jäteveden kaatamisesta kangassuodattimen läpi. Suodosnäytteet koottiin ja niiden PTSA-konsentraatio analysoitiin fluoresointitekniikalla. Kuvio 27 esittää käyrää vedenpoistumisesta, adsorptio-%:sta ja suodoksen merkintäainekonsentraatiosta polymeeriannoksen, millilitraa (ml) 1 % liuosta, funktiona. Tulokset osoittavat, että kun polymeeriannos kasvaa 2 millilitrasta 3 millilitraan, vedenpoistuminen lisääntyy noin 25 ml:sta 130 ml:aan. Polymeeriannoksen suurempi lisääminen vähentää vedenpoistumista. Sen vuoksi optimaalinen polymeeriannos oli 3 ml polymeeriliuosta.

Kuviossa 27 esitetty suodoksen merkintäainekonsentraatio heijastaa myös optimaalista annostusta. Suodoksen merkintäainekonsentraatio säilyi matalana optimaaliseen annokseen saakka ja nousi merkittävästi suuremmilla polymeeriannoksilla.

Esimerkki 5

Vedenpoisto lietteestä

Yhdyskuntaliete, joka sisälsi noin 2,0 % kiintoainetta, käsiteltiin useilla annoksilla 1,0 % dimetyyliami-noettyliakrylaattimetyylikloridi kvat(DMAEA.MCQ)/akryyliamidikopolymeeriliuosta, joka sisälsi 20 ppm antraseenisulfonihappoa. Käytetty polymeeri oli lateksimuodossa ja siinä oli 31 % kiintoainetta, jonka RSV oli alueella 13 - 21. Merkintäaine sekoitettiin 1 % kopolymeeriliuoksen kanssa, jolloin merkintäainetta oli liuoksessa 20 ppm. Vapaan vedenpoiston standardikoe tehtiin useille annoksille tätä polymeerimerkintäaineliuosta ja vedenpoistuminen rekisteröitiin 10 sekunnin kuluttua käsitellyn jäteveden kaatamisesta kangassuodattimen läpi. Suodosnäytteet koottiin ja niiden PTSA-konsentraatio analysoitiin fluoresointitekniikalla. Kuvio 28 esittää käyrää vedenpoistumisesta, adsorptio-%:na ja suodoksen merkintäainekonsentraatiosta polymeeriannoksen, millitraa (ml) 1 % liuosta, funktiona. Tulokset osoittavat, että kun polymeeriannos kasvaa 2 millilitrasta 4 millilitraan, vedenpoistuminen lisääntyy noin 20 ml:sta 110 ml:aan. Polymeeriannoksen suurempi lisääminen vähentää vedenpoistumista. Sen vuoksi optimaalinen polymeeriannos oli 4 ml polymeeriliuosta.

Kuviossa 28 esitetty suodoksen merkintäainekonsentraatio ei osoittanut suuntautumista vedenpoistumisen kanssa. Se voi johtua siitä, että vuorovaikutus polymeerin ja antraseenisulfonihapon välillä oli heikko tai sitä ei ollut.

Taulukko I

Taulukko 1 on yhteenvedo tutkituista merkintäaineista ja lietteistä

Merkintäaine	Lietetyyppi	Lisäys- tapa	Herkkyys/emis- sioaallon- pituudet, nm	Polymeeri*	Suoritus- kyky**
Pyreenitetra- sulfonihappo	Paperiteh- das A	Liettee- seen	365/400	DMAEM.MCQ/akryyli- amidi 20 mol-%	Erinomai- nen
	Paperiteh- das A	Polymee- riin		DMAEM.MCQ/akryyli- amidi 20 mol-%	Heikko
	Paperiteh- das B	Liettee- seen		DMAEM.MCQ/akryyli- amidi 20 mol-%	Erinomai- nen
	Paperiteh- das B	Polymee- riin		DMAEM.MCQ/akryyli- amidi 20 mol-%	Erinomai- nen
	Paperiteh- das C	Liettee- seen		DMAEM.MCQ/akryyli- amidi 34 mol-%	Erinomai- nen
	Tekstiili- tehdas D	Polymee- riin		DMAEM.MCQ/akryyli- amidi 50 mol-%	Erinomai- nen
	Yhdyskunta- jätelaitos E	Liettee- seen		DMAEM.MCQ/akryyli- amidi 50 mol-%	Erinomai- nen
Triatsolistil- beeri	Yhdyskunta- jätelaitos E	Polymee- riin	363/451	DMAEM.MCQ/akryyli- amidi 50 mol-%	Erinomai- nen
Distyryylife- nyylijohtam- ainen	Yhdyskunta- jätelaitos E	Polymee- riin	345/427	DMAEM.MCQ/akryyli- amidi 50 mol-%	Erinomai- nen
Pyreenisulfoni- happo	Paperiteh- das A	Liettee- seen	342/376	DMAEM.MCQ/akryyli- amidi 20 mol-%	Heikko
	Paperiteh- das A	Polymee- riin		DMAEM.MCQ/akryyli- amidi 20 mol-%	Heikko
8-hydroksi- 1,3,6-pyreeni- trisulfonihappo	Paperiteh- das A	Liettee- seen	454/513	DMAEM.MCQ/akryyli- amidi 20 mol-%	Erinomai- nen
	Paperiteh- das A	Polymee- riin		DMAEM.MCQ/akryyli- amidi 20 mol-%	Heikko
Antraseerisul- fonihappo	Yhdyskunta- jätelaitos E	Polymee- riin	258/416	DMAEM.MCQ/akryyli- amidi 50 mol-%	Heikko

*DMAEM.MCQ = dimetyyliaminoetyyliakrylaattimetyyliakrylaatti kvat.

DMAEM.MCQ = dimetyyliaminoetyylimetakrylaattimetyyliakrylaatti kvat.

**Erinomainen = suodoksen merkintäainekonsentraatio korreloi hyvin lietteen kuivumisen kanssa

Heikko = Suodoksen merkintäainekonsentraatio ei osoittanut mitään suuntausta lietteen kuivumisen suhteen

5

Esimerkkejä värinpoistoon käytetyistä fluoresoivis-
ta merkintäaineista ja polymeereistä

Jätevesi

10

Kaikissa värinpoistokokeissa käytetty jätevesi oli
peräisin Floridan paperitehtaalta. Jätevesi oli yhdistelmä

lehti- ja havupuusellun valkaisu- ja pesuvesistä, talteenottoboilerista, mädätyssäiliöstä ja se voi sisältää jonkin verran lipeää. Jäteveden pH vaihteli alueella 7,0 - 11,5. Jäteveden värin osuus tulee pääasiassa orgaanisista yhdisteistä kuten ligniinistä.

Testausmenetelmä

Väripoistotestaus

10 % polymeeriliuos, joka sisälsi 200 ppm fluoresoivaa merkintäainetta, lisättiin 250 ml:an jätevettä eri konsentraatioilla. Jätevettä sekoitettiin nopeudella 330 rpm 1 minuutti ja sitten nopeudella 80 rpm 5 minuuttia käyttäen Phipps and Bird -ryhmäsekoittajaa. Saostuneiden partikkeleiden annettiin sitten laskehtia 10 minuuttia, minkä jälkeen päällä oleva liuos koottiin. Päällä olevan liuoksen ominaisväri määritettiin mittaamalla absorbanssi 465 nm kohdalla käyttäen Hach DR-2000 -yksikköä. Osa yläpuolisesta liuoksesta suodatettiin 0,8 mm suodattimen läpi ja käytettiin merkintäaineen fluoresointianalyysiin. Lopun yläpuolisen liuoksen pH säädettiin arvoon 7,6 ja suodatettiin sitten 0,8 mm suodattimen läpi todellisen värin mittaamiseksi absorbanssilla 465 nm kohdalla.

Fluoresoiva analyysi

Yläpuolisen liuoksen (ilman pH-säätöä), joka oli suodatettu 0,8 mm suodattimen läpi, merkintäainekonsentraatio analysoitiin käyttäen Giulford Fluoro IV -fluorometriä. Analyysi suoritettiin 10 mm pituisen kvartsi-kyvetin läpi merkintäaineelle sopivalla herkkyydellä ja emissioaallonpituudella. Laite kalibroitiin 0,1 ppm:llä analysoitavaa näytettä. Fluoresoivan näytteen sammumisesta polymeerin vaikutuksesta käytettiin 4 % H_2SO_4 :ää tai NaOH:ta sammutusvaikutuksen kumoamiseksi.

Samaa testausmenetelmää käytettiin kaikille polymeereille ja fluoresoiville näytteille.

Väripoistoon käytettiin kahta erilaista polymeeriä:

1. Polymeeri F (Epi-DMA) - epikloorihydriinin ja dimetyyliamiinin kopolymeeri, jonka molekyyllipaino oli 20 000, rajaviskositeetti 0,08 - 0,14 ja aktiiviyäinepitoisuus 50 %.

5 2. Polymeeri G (PolyDADMAC) - DADMAC (diallyylidi-metyyliammoniumkloridi) -homopolymeeri, jonka molekyyllipai-no oli 150 000, rajaviskositeetti 0,9 - 1,2 ja aktiiviyäinepitoisuus 15 %.

Esimerkki 6

10 Värinpoisto

Tässä kokeessa käytettiin epi-DMA-polymeeriä 8-hyd-roksi-1,3,6-pyreenitrisulfonihapon kanssa fluoresoivana merkintäaineena. Käyrä todellisesta väristä ja merkintäai-nepitoisuudesta polymeeriannoksen funktiona on esitetty ku-
15 viossa 29. Todellinen väri laskee alussa ja kasvaa sitten polymeeriannoksen kasvaessa. Merkintäainekonsentraatiolla on samanlainen profiili ja maksimimerkintäainekonsentraatio vastaa siten optimaalista annosta.

Esimerkki 7

20 Värinpoisto

Tässä kokeessa käytettiin polyDADMAC:ia 1,3,6,8-pyreenitetrasulfonihapon kanssa koenäytteenä. Käyrä todel-lisesta väristä ja merkintäainepitoisuudesta polymeerian-noksen funktiona on esitetty kuviossa 30. Todellinen väri
25 laskee alussa ja kasvaa sitten polymeeriannoksen kasvaessa. Minimiväriä vastaava polymeeriannos on optimaalinen annos. Merkintäainekonsentraatio on alussa vakio ja osoittaa sit-ten äkillistä kasvua polymeeriannoksen kasvaessa. Polymee-riannos, jolla tämä äkillinen muutos ilmenee, on se, jolla
30 saavutetaan minimaalinen todellinen väri.

Seuraavia merkintäaineita käytettiin epi-DMA-poly-meerin kanssa.

	Näyte	Herkkä aallonpit.	Emissio- aallonpit.	Tehokkuus
	1,3,6,8-pyreenitetra-			
5	sulfonihappo (PTSA)	365	400	+
	1-pyreenisulfonihappo	342	376	-
	8-hydroksi-1,3,6-pyree-			
	nitrisulfonihappo	454	513	+
	naftaleenisulfonihappo	277	334	+
10	1,5-naftaleenidisulfo-			
	happo (NDSA)	295	330	+
	1,3,6-naftaleenitrisulfo-			
	nihappo	288	341	+
	resatsuriini	568	578	+
15	tinopal CBS-X	354	427	-
	tolutriatsoli	280	410	+

(pH 9-12)

20 1-pyreenisulfonihappo ei osoittanut mitään vastaavuutta johtuen näytteen fluoresenssin vakavasta sammumisesta polymeerin vaikutuksesta. Happo- tai emäslisäys ei kuonnut sammutusvaikutusta.

Tinopal CBS-X ei osoittanut mitään vastaavuutta johtuen näytteen hyvin huonosta vesiliukoisuudesta.

25 PolyDADMAC-polymeeri testattiin vain 1,3,6,8-pyreenitetrasulfonihapon kanssa.

Esimerkit fluoresoivan merkintäaineen käytöstä öljyisen jäteveden kirkastuksessa

Esimerkki 8

30 **Öljy-vesi-emulsion rikkominen**

Koe suoritettiin Alabaman paperitehtaan jätevedelle. Jätevesi oli öljy-vesi-emulsio. Kokeessa käytetty fluoresoiva merkintäaine oli 1,3,6,8,-pyreenitetrasulfonihappo ja käytetty polymeeri oli N-7157. N-7157 on seos polyalumiinikloridista ja epi-DMA:sta (epi-DMA on kopolymeeri epikloorihydriinistä ja dimetyyliamiinista). 10 % polymeeri-

liuos, joka sisälsi 100 ppm merkintäainetta, lisättiin jätevetteen eri konsentraatioilla. Jätevettä sekoitettiin nopeudella 100 rpm 5 minuuttia ja sitten nopeudella 30 rpm 2 minuuttia Phipps and Bird -ryhmäsekoittajalla. Saostuneen öljyn annettiin laskehtia 5 minuuttia, minkä jälkeen päällä oleva liuos koottiin. Yläpuolisen liuoksen sameus mitattiin Hach-sameusmittarilla. Yläpuolisesta liuoksesta mitattiin myös merkintäainekonsentraatio käyttäen Gilford Fluoro IV -fluorometriä. Tulokset on esitetty kuviossa 31. Yläpuolisen liuoksen sameus laskee alussa polymeeriannoksen kasvaessa ja pysyy sitten kohtalaisen vakiona. Annos, jolla sameus saavuttaa vakioarvon, on optimaalinen annos. Merkintäainekonsentraatio nousee alussa polymeeriannoksen myötä ja laskee sitten. Merkintäainekonsentraation maksimi vastaa optimaalista polymeeriannosta.

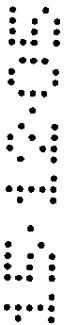
Esimerkki 9

Öljy-vesi-emulsion rikkominen

Koe suoritettiin erään Illinoisin jalostamon jätevedestä. Jätevesi oli öljy-vesi-emulsio. Käytetty fluoresoiva aine oli 1,3,6,8-pyreenitetrasulfonihappo ja käytetty polymeeri oli polymeeri D, etyleenidikloridin ja ammoniakin kopolymeeri. Polymeerin molekyylipaino oli 60 000, rajaviskositeetti 0,33 ja aktiiviaiainesisältö 19 %. 10 % polymeeriliuos, joka sisälsi 2 000 ppm merkintäainetta, lisättiin jätevetteen eri konsentraatioilla. Jätevettä sekoitettiin nopeudella 100 rpm 5 minuuttia ja sitten nopeudella 30 rpm 2 minuuttia Phipps and Bird -ryhmäsekoittajalla. Saostuneen öljyn annettiin laskehtia 5 minuuttia, minkä jälkeen päällä oleva liuos koottiin. Yläpuolisen liuoksen sameus mitattiin Hach-sameusmittarilla. Yläpuolisesta liuoksesta mitattiin myös merkintäainekonsentraatio käyttäen Gilford Fluoro IV -fluorometriä. Tulokset on esitetty kuviossa 32. Yläpuolisen liuoksen sameus laskee alussa polymeeriannoksen kasvaessa ja laskee sitten polymeerin yliannostuksella. Merkintäainekonsentraatio osoittaa samanlaista profiilia polymeeri-

riannoksen kanssa ja merkintäainekonsentraation minimi heijastaa optimaalista polymeeriannosta.

5 Hakemuksessa esitetyn keksinnön mukaisen menetelmän koostumuksiin, vaiheisiin ja järjestelyihin voidaan tehdä muutoksia poikkeamatta seuraavissa patenttivaatimuksissa esitetyn keksinnön aiheesta ja piiristä.



Patenttivaatimukset

1. Menetelmä polyelektrolyyttikäsittelyaineen annostuksen optimoimiseksi vedenkäsittelyprosessissa, joka suoritetaan sellaisen poistoveden tuottamiseksi, joka on oleellisesti vapaa kontaminanteista, tunnettu siitä, että se käsittää vaiheet, joissa:

a) lisätään tunnettu määrä polyelektrolyyttikäsittelyainetta kontaminantteja sisältävään veteen kontaminanttien poistamiseksi mainitussa vedenkäsittelyprosessissa;

b) lisätään veteen noin 0,001 - 750 000 miljoonaa osaa, laskettuna prosessiin myös lisättävän polyelektrolyytin tunnetusta määrästä, fluoresoivaa ainetta, jolla on vastakkainen sähkövaraus kuin polyelektrolyytillä; jolloin fluoresoiva aine ja polyelektrolyytti muodostavat keskenään kompleksin, joka ei alenna tai huononna polyelektrolyytin aktiivisuutta tai varauksen neutralointikykyä;

c) tehdään vedenkäsittely poistoveden saamiseksi, joka poistovesi sisältää mainittua kompleksia;

d) tutkitaan fluoresoivan aineen määrä poistovedestä; ja

e) säädetään veteen lisättävän polyelektrolyytin annostusta poistovedessä havaitun varautuneen fluoresoivan aineen määrän perusteella.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vedenkäsittely on raakavedenkirkastusta, vedenpoistoa lietteestä, emulsion rikkomista tai värinpoistoa.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että fluoresoiva aine on anioninen ja polyelektrolyytti on kationinen.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että anionista fluoresoivaa ainetta lisätään veteen pitoisuutena noin 0,01 - 200 000 ppm laskettuna kationisen polyelektrolyytin painosta.

5 5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että patenttivaatimuksen 1 vaihe c suoritetaan jatkuvana käyttäen fluorometriä ja kationisen polyelektrolyytin optimaalista annostusta säädetään jatkuvasti.

10 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä käytettäväksi värinpoistoprosessissa käytettävän vesiliukoisen synteettisen kationisen polyelektrolyytin optimiannostuksen säätämiseksi, jossa menetelmässä kationista polyelektrolyyttiä lisätään vaikuttava määrä neutraloimaan jäteveteen suspendoituneiden värillisten epäpuhtauksien sähkövaraus, jotta parannettaisiin värillisten runkojen erottumista vedestä ja tuotettaisiin vähemmän värillisiä epäpuhtauksia sisältävä poistovesi, tunnettu siitä, että menetelmä
15 käsittää vaiheet, joissa:

a) lisätään jäteveteen noin 0,001 - 750 000 miljoonasosaa, laskettuna prosessiin lisättävän kationisen polyelektrolyytin määrästä, vesiliukoista anionisesti varautunutta fluoresoivaa ainetta;

20 b) lisätään veteen noin 0,001 - 750 000 miljoonasosaa, laskettuna prosessiin myös lisättävän polyelektrolyytin tunnetusta määrästä, fluoresoivaa ainetta, jolla on vastakkainen sähkövaraus kuin polyelektrolyytillä; jolloin fluoresoiva aine ja polyelektrolyytti muodostavat keskenään
25 kompleksin, joka ei alenna tai huononna polyelektrolyytin aktiivisuutta tai varauksen neutralointikykyä;

c) tehdään vedenkäsittely poistoveden saamiseksi, joka poistovesi sisältää mainittua kompleksia;

30 d) tutkitaan fluoresoivan aineen määrä poistovedestä; ja

e) säädetään veteen lisättävän polyelektrolyytin annostusta poistovedessä havaitun varautuneen fluoresoivan aineen määrän perusteella.

Patentkrav

1. Förfarande för optimering av doseringen av ett polyelektrolytbehandlingsämne i en vattenbehandlingsprocess som utförs för att åstadkomma ett sådant avloppsvatten som är väsentligen fritt från kontaminanter, vilket förfarande omfattar steg, där:

a) en känd mängd av ett polyelektrolytbehandlingsämne tillsätts till vatten som innehåller kontaminanter för avlägsning av kontaminanterna i nämnda vattenbehandlingsprocess;

b) till vattnet tillsätts ca 0,001 - 750 000 miljondelar fluorescerande ämne beräknat på den kända mängden polyelektrolyt som tillsätts till processen, vilket fluorescerande ämne har en elektrisk laddning som är motsatt polyelektrolyten, varvid det fluorescerande ämnet och polyelektrolyten bildar sinsemellan ett komplex som inte sänker eller försämrar polyelektrolytens aktivitet eller laddningens neutraliseringsförmåga;

c) vattenbehandlingen utförs för att erhålla avloppsvattnet, vilket avloppsvatten innehåller nämnda komplex;

d) mängden av det fluorescerande ämnet undersöks i avloppsvattnet; och

e) doseringen av polyelektrolyten som tilläggs till vattnet regleras på basis av mängden av laddat fluorescerande ämne som detekterats i avloppsvattnet.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att vattenbehandlingen är råvattenklaring, avlägsning av vatten från slam, brytning av emulsion eller avlägsning av färg.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att det fluorescerande ämnet är anjoniskt och polyelektrolyten är katjonisk.

4. Förfarande enligt patentkrav 3, kännetecknat av att det anjoniska fluorescerande ämnet tillsätts till vattnet i en halt av ca 0,01 - 200 000 ppm beräknat på den katjoniska polyelektrolytens vikt.

5 5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4, kännetecknat av att steg c i patentkrav 1 utförs kontinuerligt genom att använda en fluorometer och den optimala doseringen av den katjoniska polyelektrolyten regleras kontinuerligt.

10 6. Förfarande enligt patentkrav 1 för reglering av optimidoseringen av en vattenlöslig syntetisk katjonisk polyelektrolyt för användning i en färgavlägsningsprocess, i vilket förfarande en katjonisk polyelektrolyt tillsätts i en verksam mängd för att neutralisera den elektriska laddningen hos färgade orenheter som är suspenderade i ett avloppsvatten för att förbättra separeringen av färgade kroppar från vattnet och åstadkomma ett avloppsvatten som innehåller färre färgade orenheter, kännetecknat av att förfarandet omfattar steg, där:

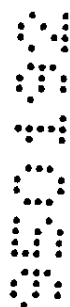
20 a) till avloppsvattnet tillsätts ca 0,001 - 750 000 miljondelar vattenlösligt anjoniskt laddat fluorescerande ämne beräknat på mängden katjonisk polyelektrolyt som tillsätts till processen;

25 b) till vattnet tillsätts ca 0,001 - 750 000 miljondelar fluorescerande ämne beräknat på den kända mängden polyelektrolyt som tillsätts till processen, vilket fluorescerande ämne har en elektrisk laddning som är motsatt polyelektrolyten; varvid det fluorescerande ämnet och polyelektrolyten bildar sinsemellan ett komplex som inte sänker eller försämrar polyelektrolytens aktivitet eller laddningens neutraliseringsförmåga;

30 c) vattenbehandlingen utförs för att erhålla avloppsvattnet, vilket avloppsvatten innehåller nämnda komplex;

35 d) mängden av det fluorescerande ämnet undersöks i avloppsvattnet, och

e) doseringen av polyelektrolyten som tilläggs till vattnet regleras på basis av mängden av laddat fluorescerande ämne som detekterats i avloppsvattnet.



Paperitehdas - panosmenetelmä: merkintäaine kationisen polymeerin A kanssa
(lietteessä 2 ppm 1,3,6,8-pyreenitetrasulfonihappoa)

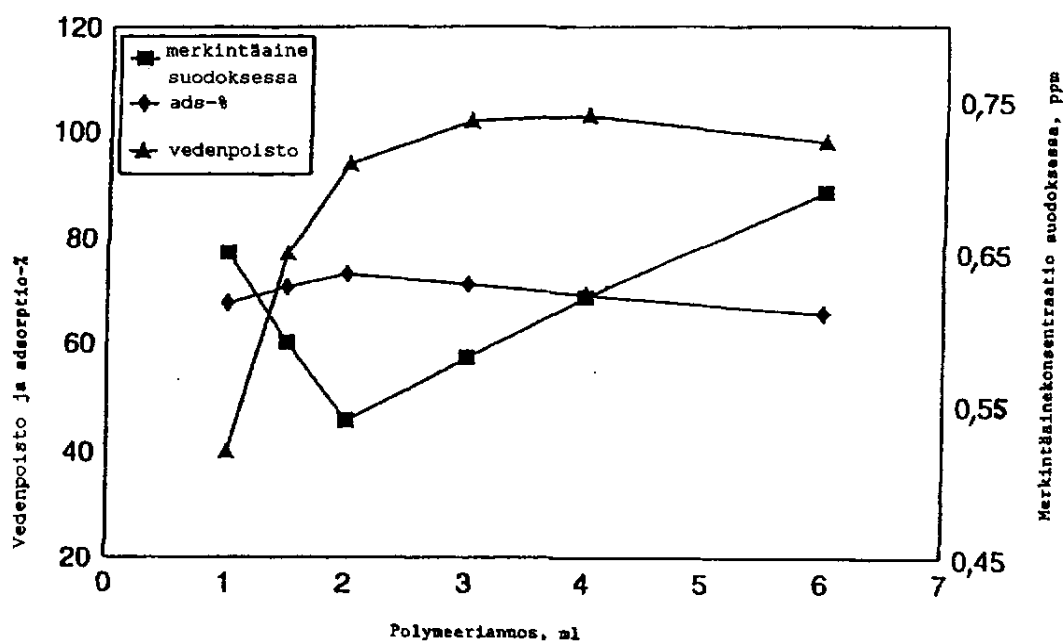


FIG. 1

Paperitehtaan liete - jatkuvatoiminen menetelmä:
 merkintäaine kationisen polymeerin A kanssa
 (tuotteessa 2 000 ppm 1,3,6,8-pyreenitetrasulfonihappoa)

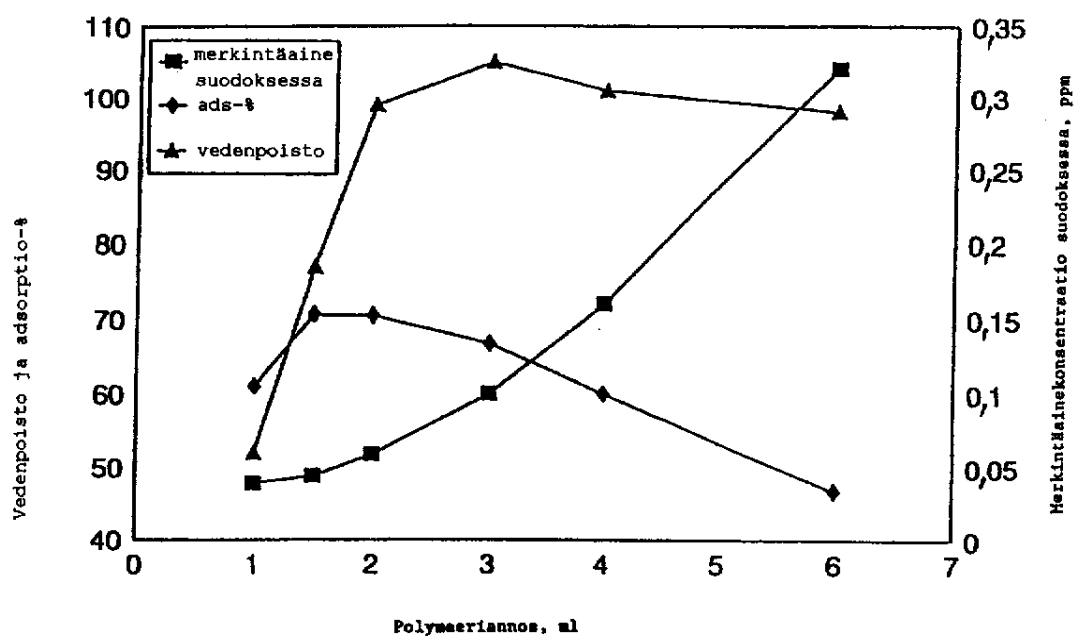


FIG. 2

Paperitehtaan liete - panosmenetelmä:
merkintäaine kationisen polymeerin A kanssa
(lietteessä 2 ppm 1-pyreenisulfonihappoa)

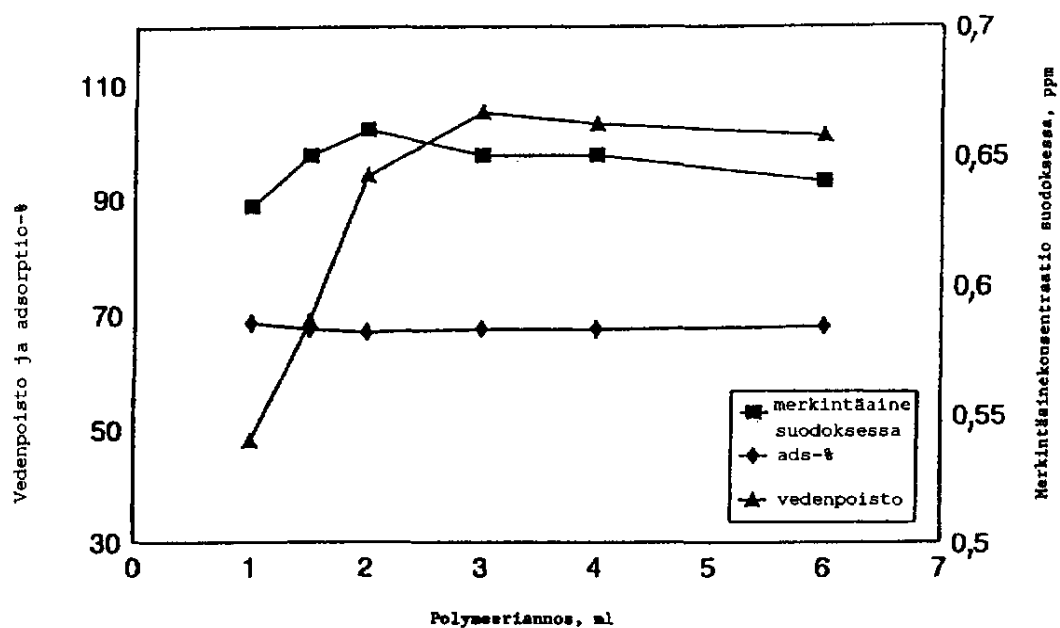


FIG. 3

Paperitehtaan liete - jatkuvatoiminen menetelmä:
merkintäaine kationisen polymeerin A kanssa
(tuotteessa 2 000 ppm 1-pyreenisulfonihappoa)

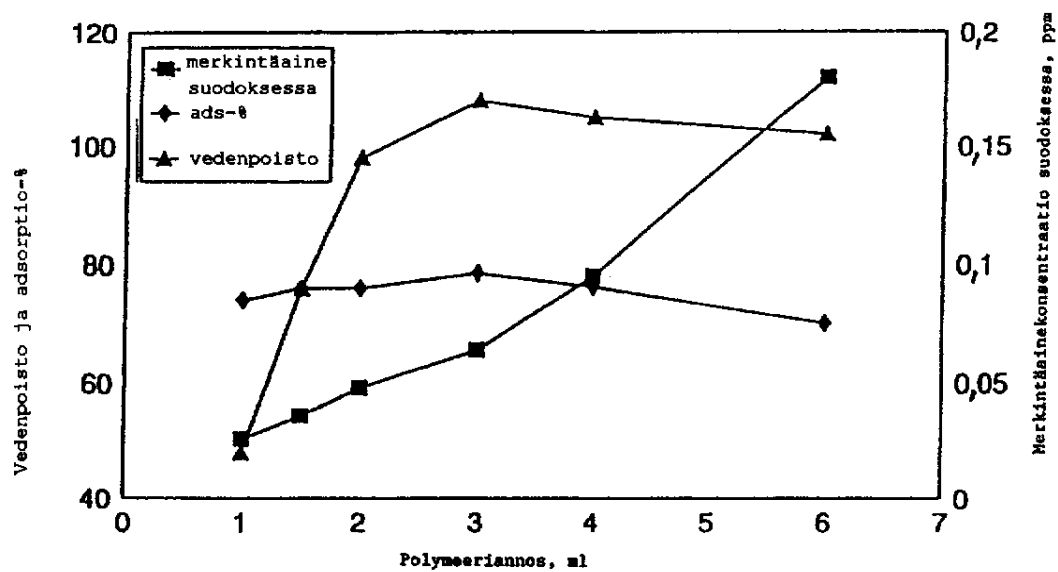


FIG. 4

Paperitehtaan liete - panosmenetelmä:
merkintäaine kationisen polymeerin A kanssa
(lietteessä 2 ppm 8-hydroksi-1,3,6-pyreenitrisulfonihappoa)

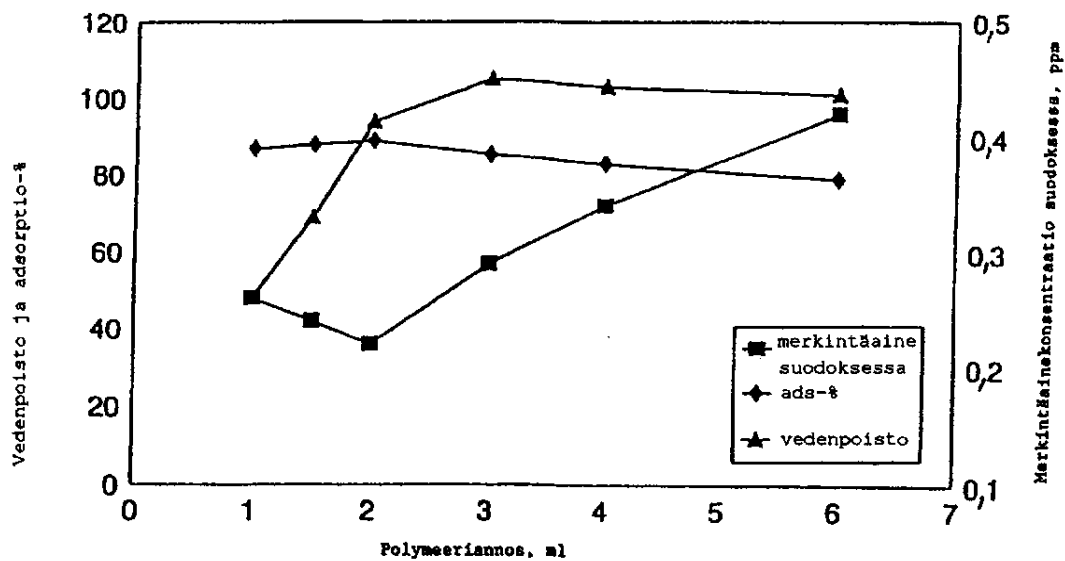


FIG. 5

Paperitehtaan liete - jatkuvatoiminen menetelmä:
merkintäaine kationisen polymeerin A kanssa
(tuotteessa 2 000 ppm 8-hydroksi-1,3,6-pyreenitrisulfonihappoa)

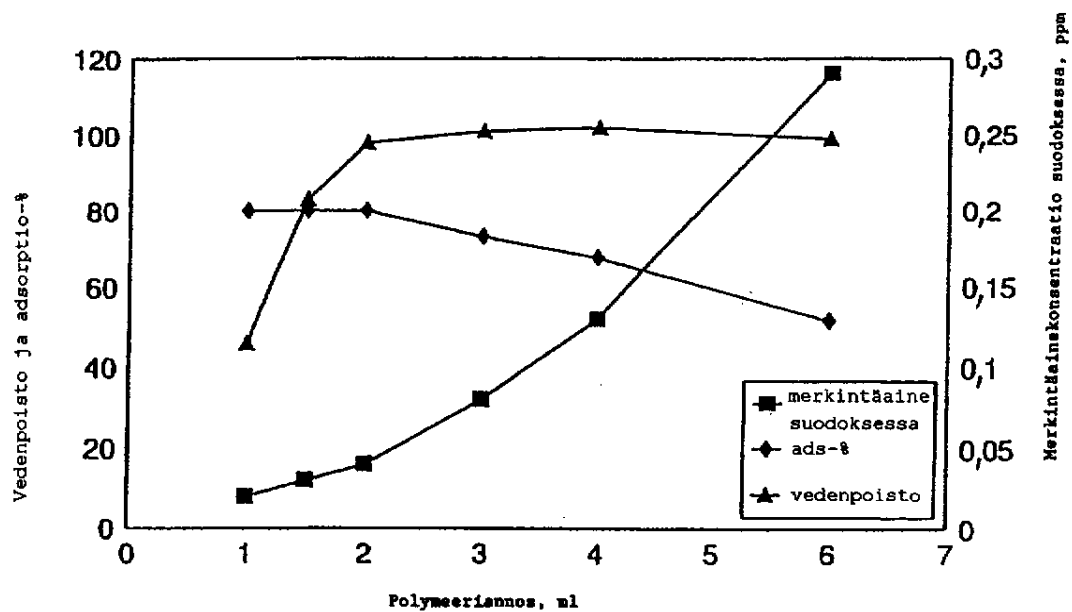


FIG. 6

Yhdyskuntaliete - jatkuvatoiminen menetelmä:
merkintäaine kationisen polymeerin B kanssa
(tuotteessa 2 000 ppm fluoresseiniä)

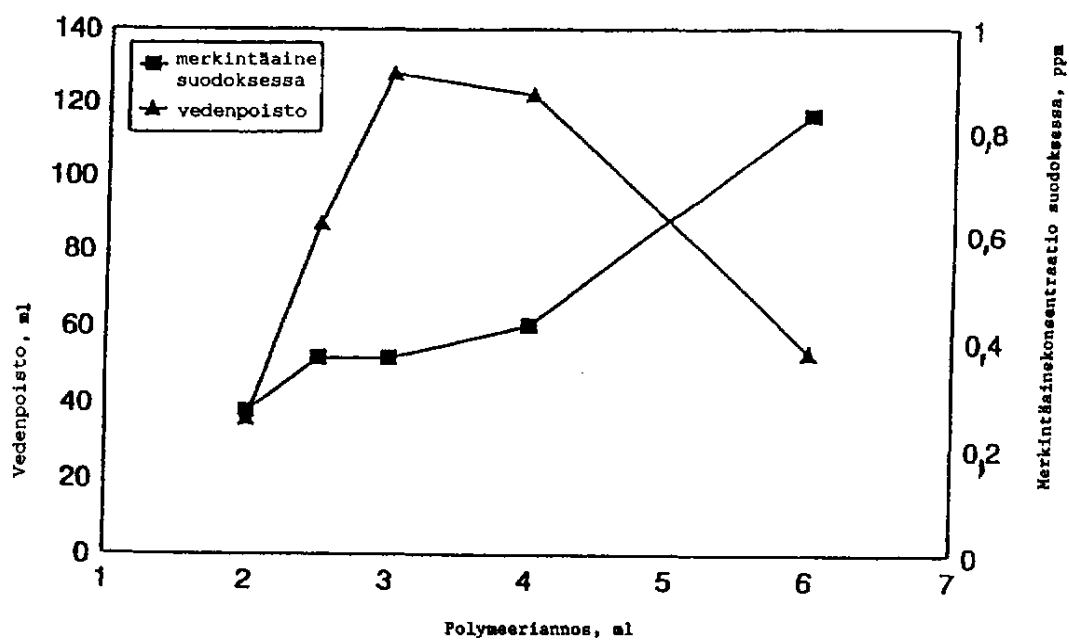


FIG. 7

Yhdyskuntaliete - jatkuvatoiminen menetelmä:
merkintäaine kationisen polymeerin B kanssa
(tuottaessa 2 000 ppm fluoressiinia)

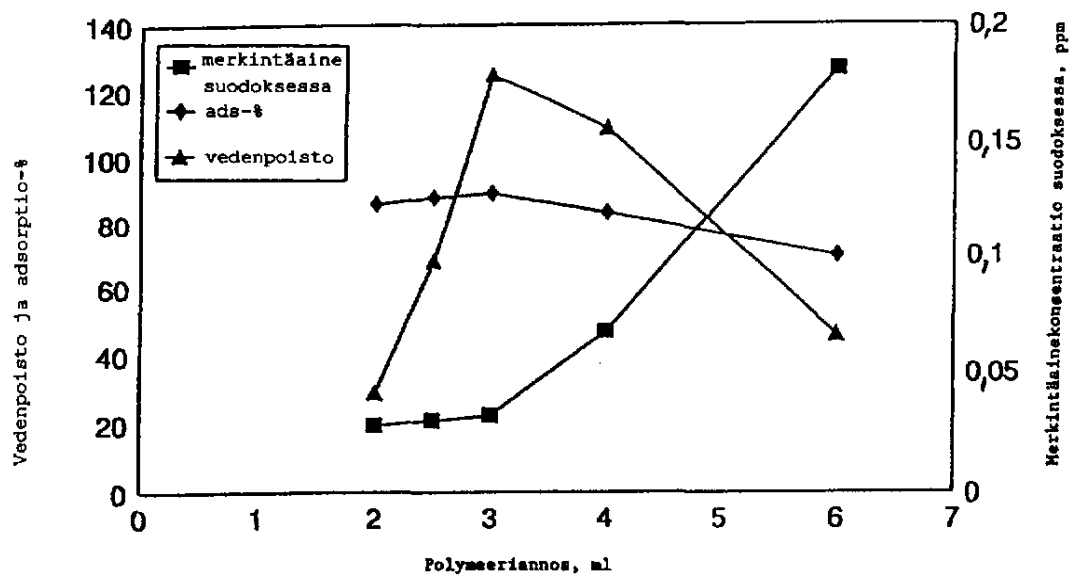


FIG. 8

Yhdyskuntaliete - jatkuvatoiminen menetelmä:
merkintäaine kationisen polymeerin B kanssa
(tuotteessa 2 000 ppm antraseenisulfonihappoa)

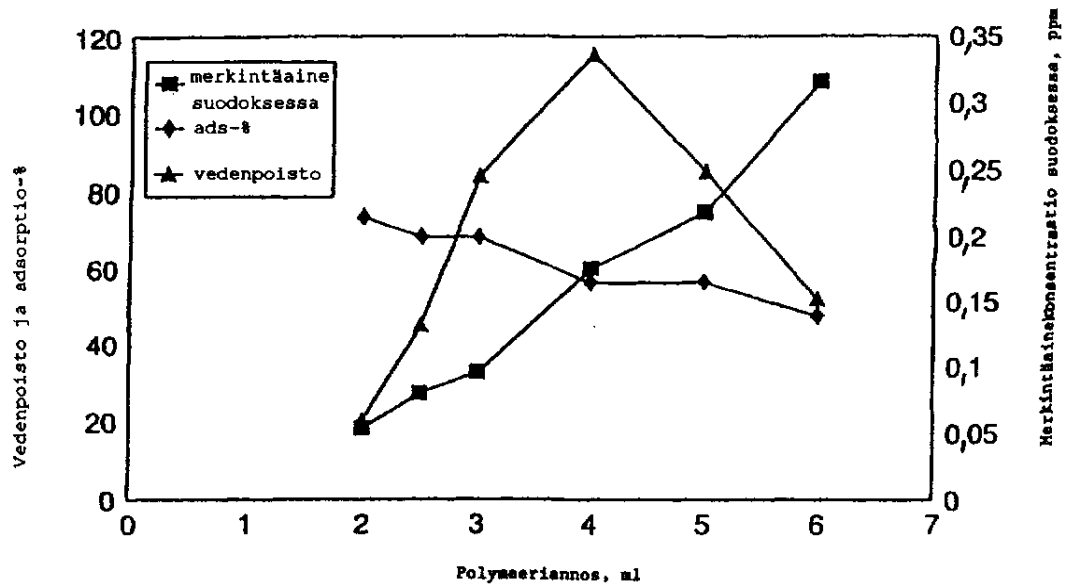


FIG. 9

Yhdyskuntaliete - jatkuvatoiminen menetelmä:
merkintäaine kationisen polymeerin B kanssa
(tuotteessa 2 000 ppm resatsuriinia)

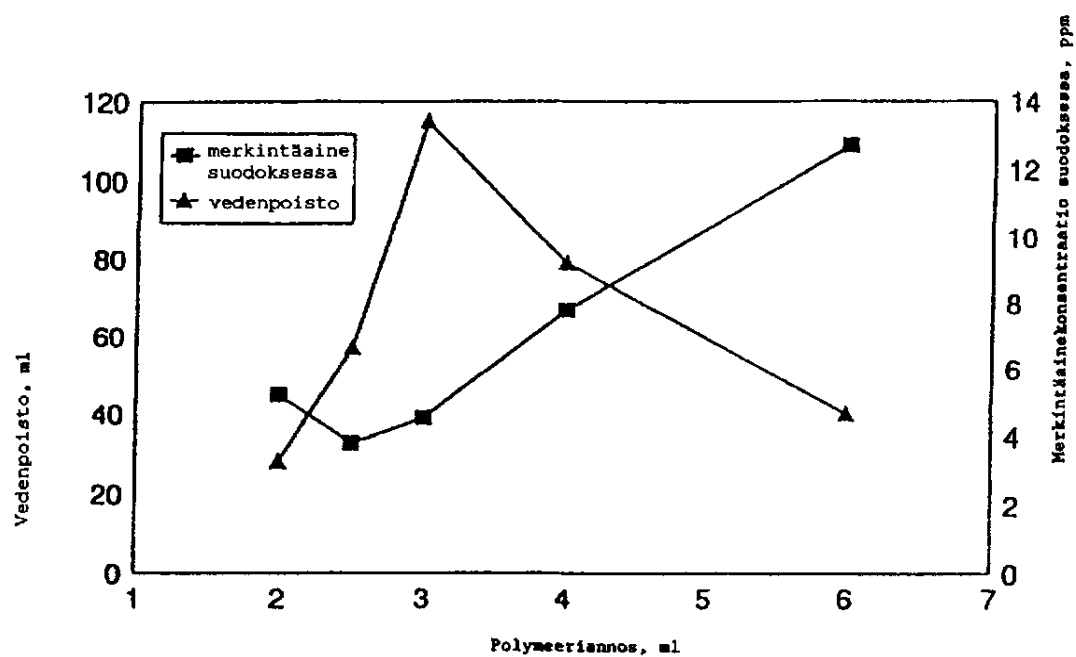


FIG. 10

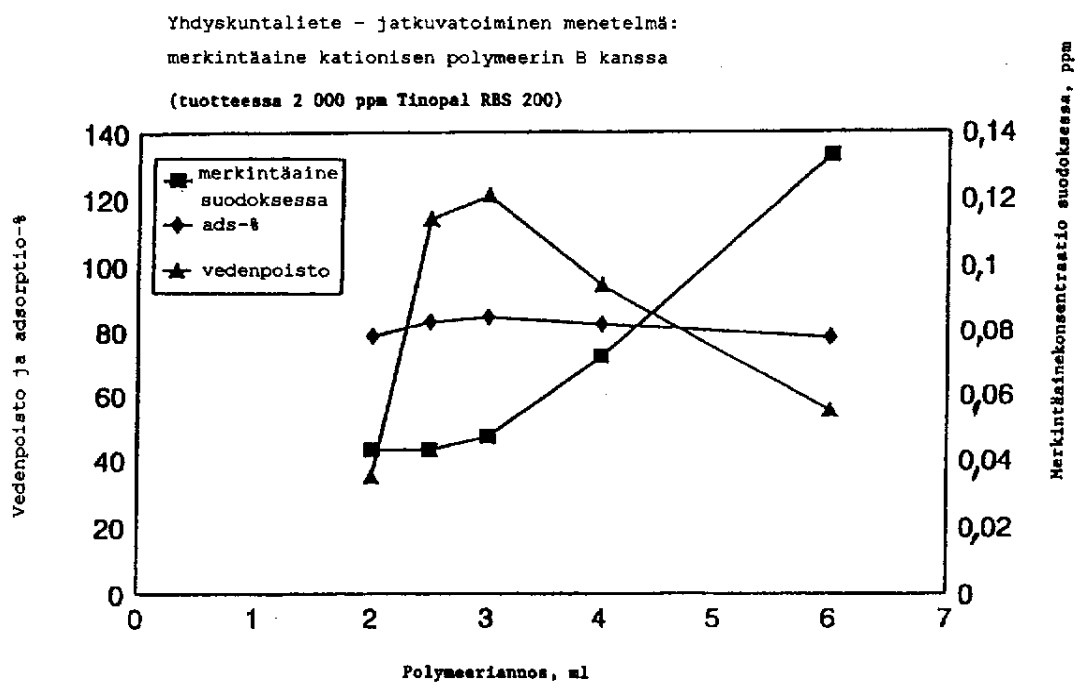


FIG. 12

Yhdyskuntaliete - jatkuvatoiminen menetelmä:
merkintäaine kationisen polymeerin B kanssa
(tuotteessa 2 000 ppm 3,4,9,10-peryleenitetrakarboksylihappoa)

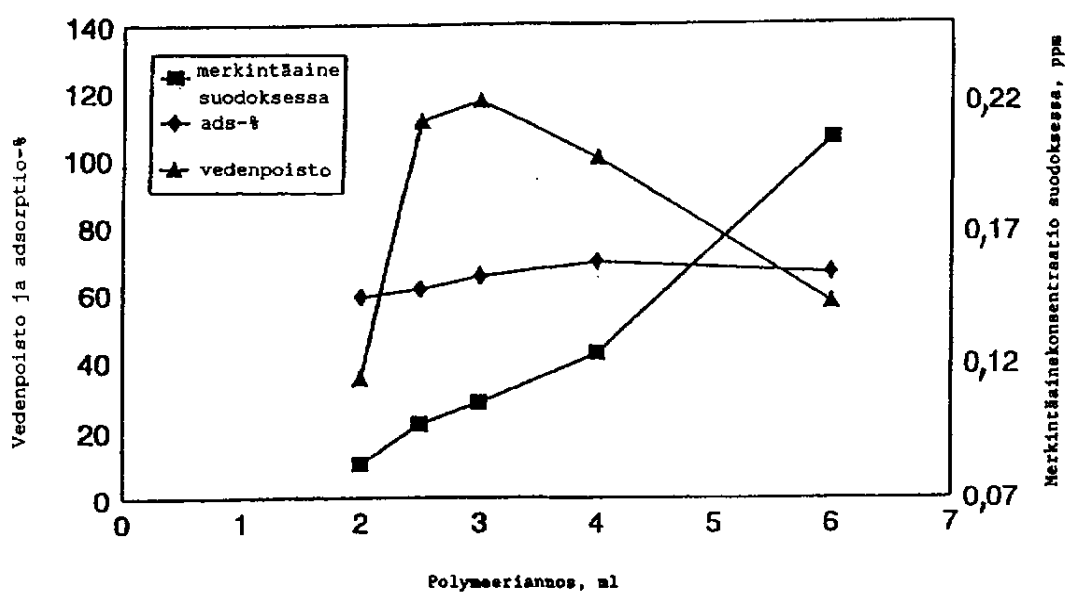


FIG. 13

Tekstiilitehtaan liete - jatkuvatoiminen menetelmä:
 merkintäaine polymerin B kanssa
 (tuotteessa 2 000 ppm 1,3,6,8-pyreenitetrasulfonihappoa)

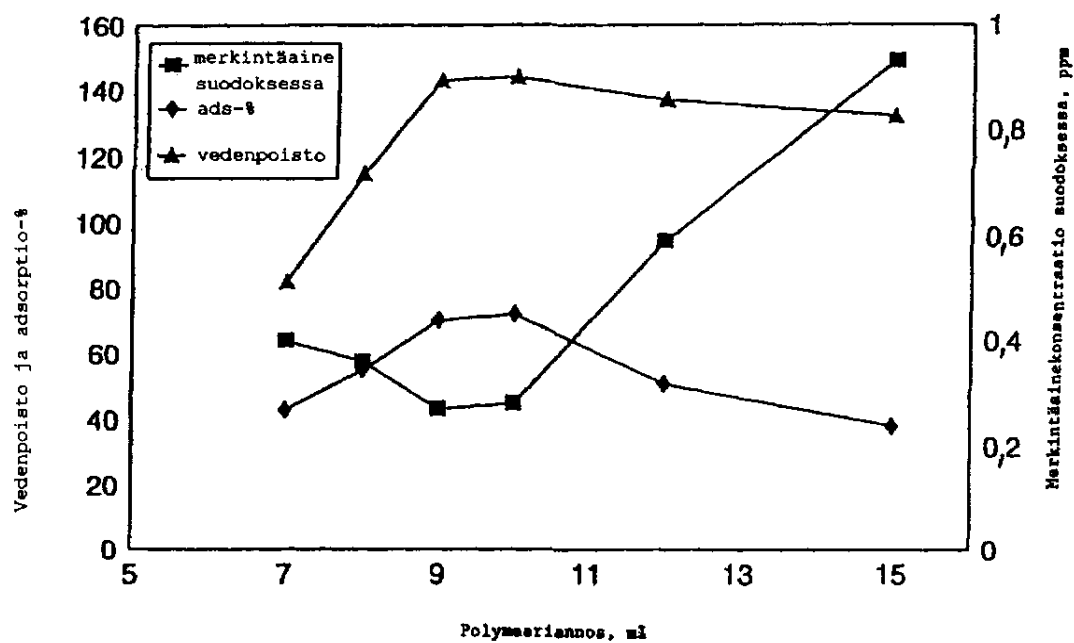


FIG. 14

116790

Paperitehtaan liete - panosmenetelmä:
 merkintäaine polymerin B kanssa
 (lietteessä 2 ppm 1,3,6,8-pyreenitetrasulfonihappoa)

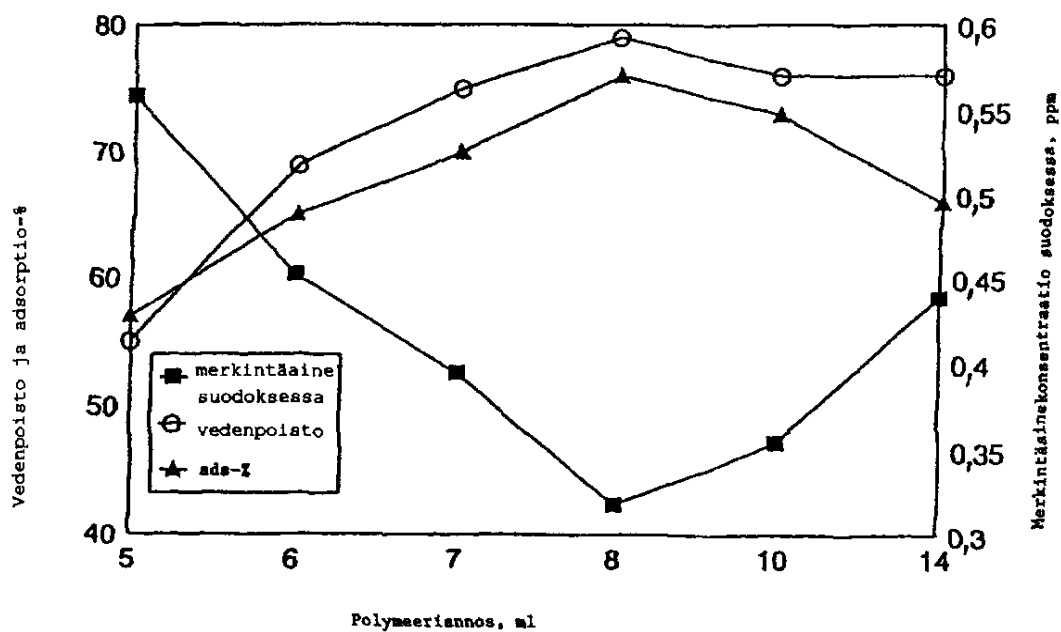


FIG. 15

Luoteisen tyynen valtameren paperitehdas - jatkuvatoiminen menetelmä:
merkintäaine polymerin A kanssa
(tuotteessa 2 000 ppm 1,3,6,8-pyreenitetrasulfonihappoa)

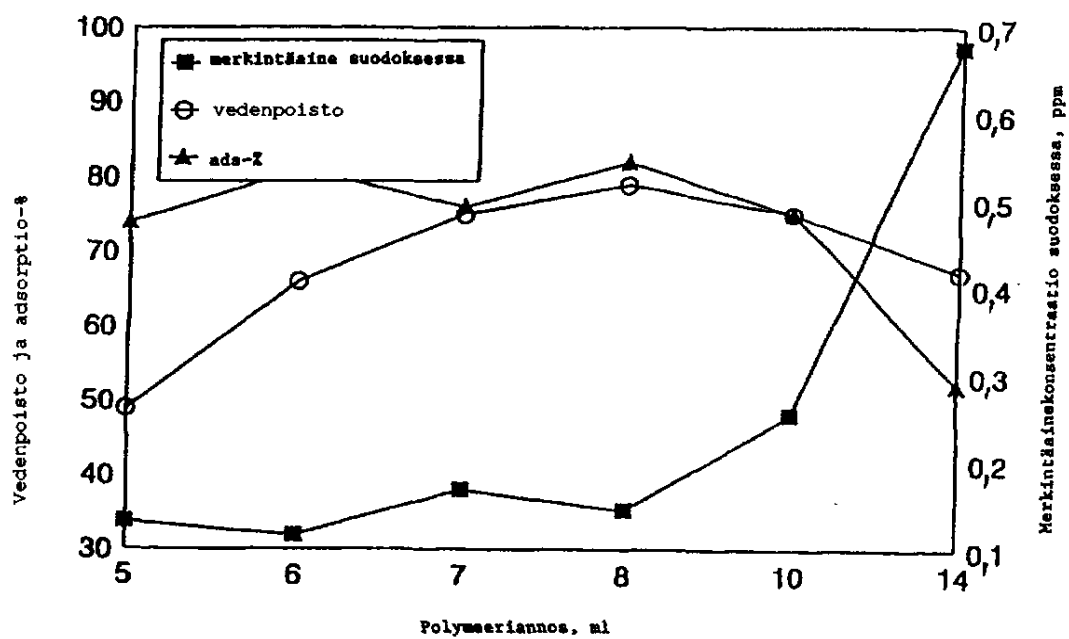


FIG. 16

Wisconsinin paperitehtaan liete - panosmenetelmä:
 polymeerin C kanssa
 (lietteessä 1,7 ppm 1,3,6,8-pyreenitetrasulfonihappoa)

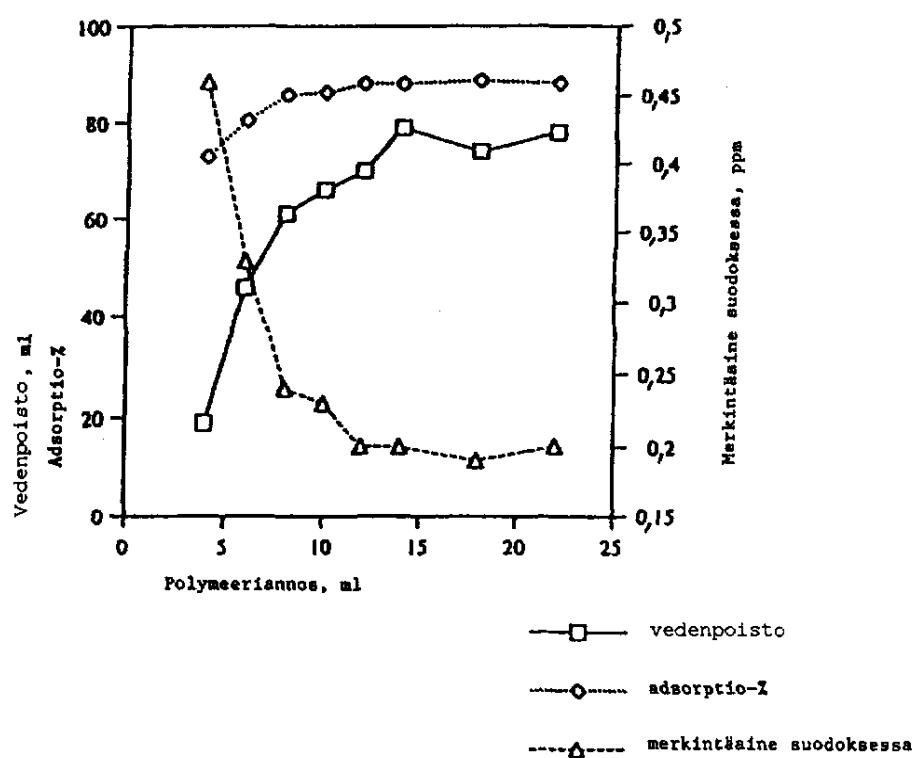


FIG. 17

Värin poisto

(2 00 ppm 1,5-naftaleenidisulfonihappoa polymerissä D)

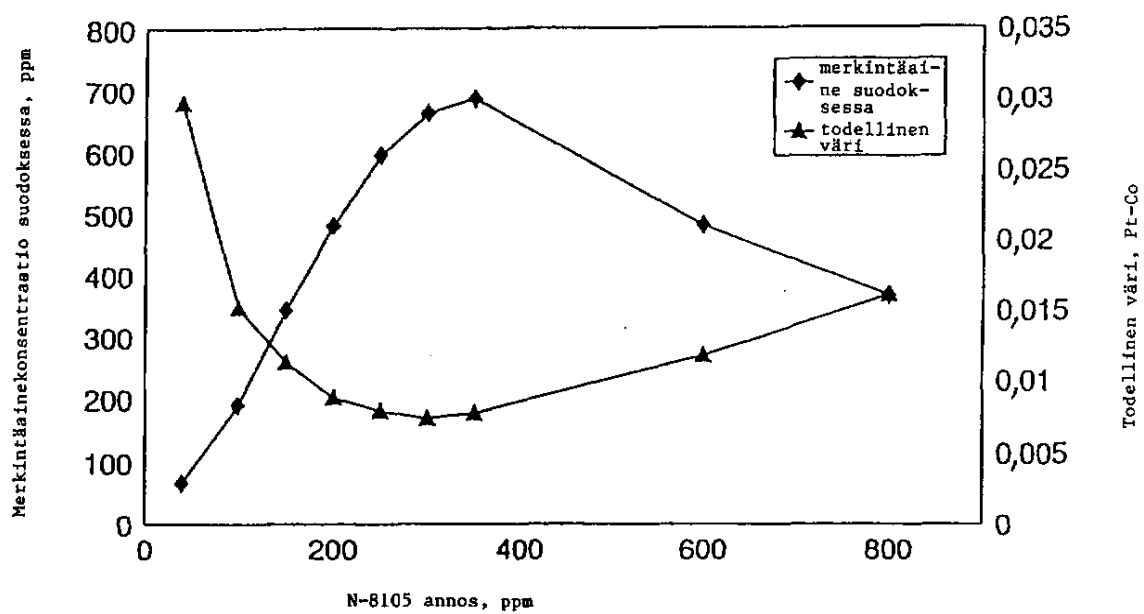


FIG. 18

Värin poisto

(2 00 ppm 1,3,6,8-pyreenitetrasulfonihappoa polymerissä D)

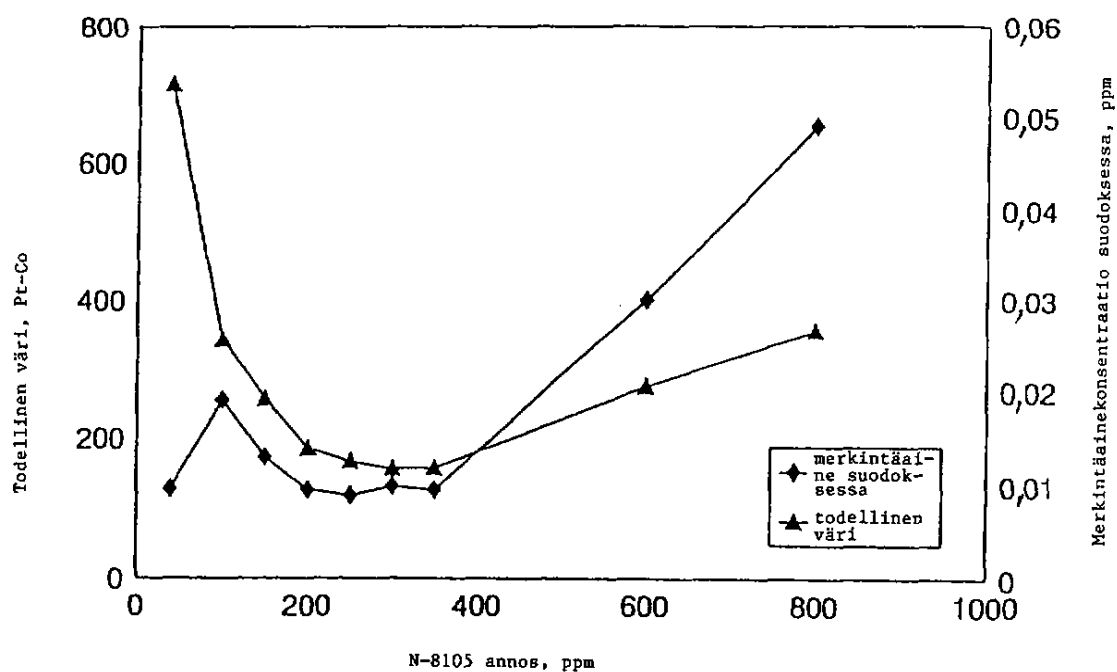


FIG. 19

Värin poisto
(2 000 ppm 8-hydroksi-1,3,6-pyreenitrisulfonihappoa polymeerissä D)

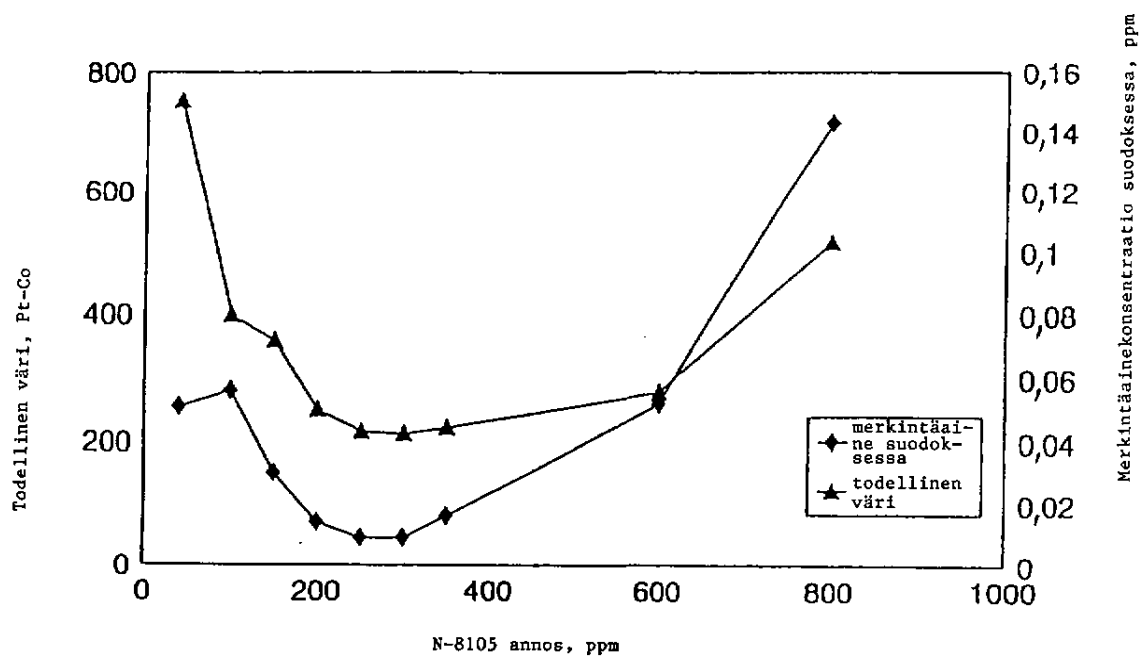


FIG. 20

Värin poisto
(2 000 ppm naftaleenisulfonihappoa polymeerissä D)

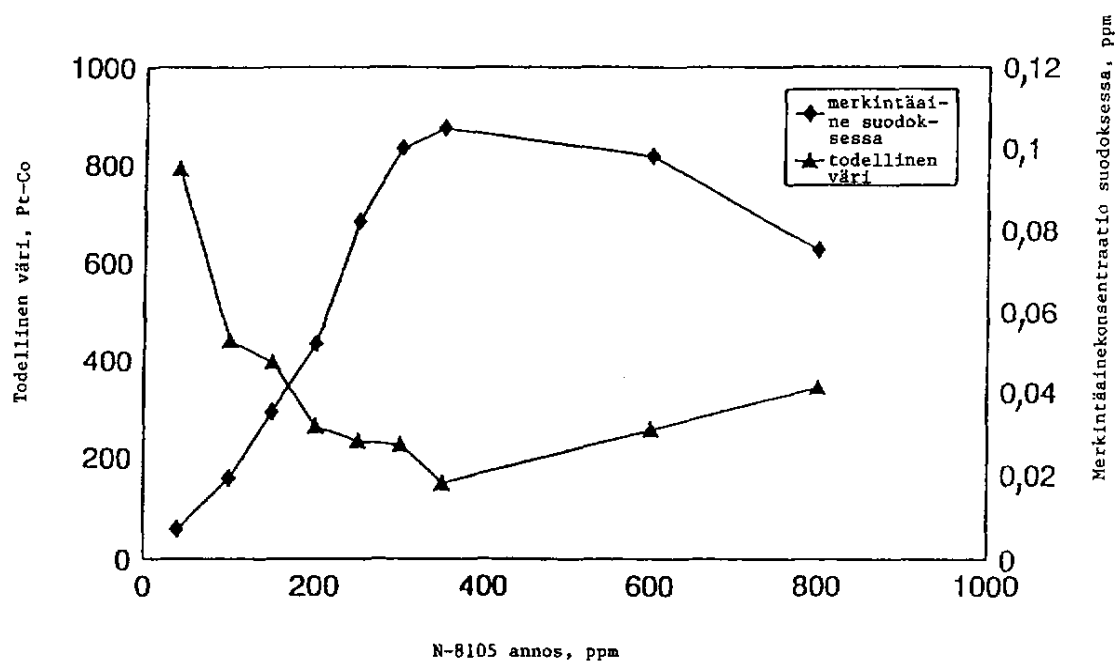


FIG. 21

Värin poisto

(2 000 ppm 1,3,6-naftaleenitrisulfonihappoa polymeerissä D)

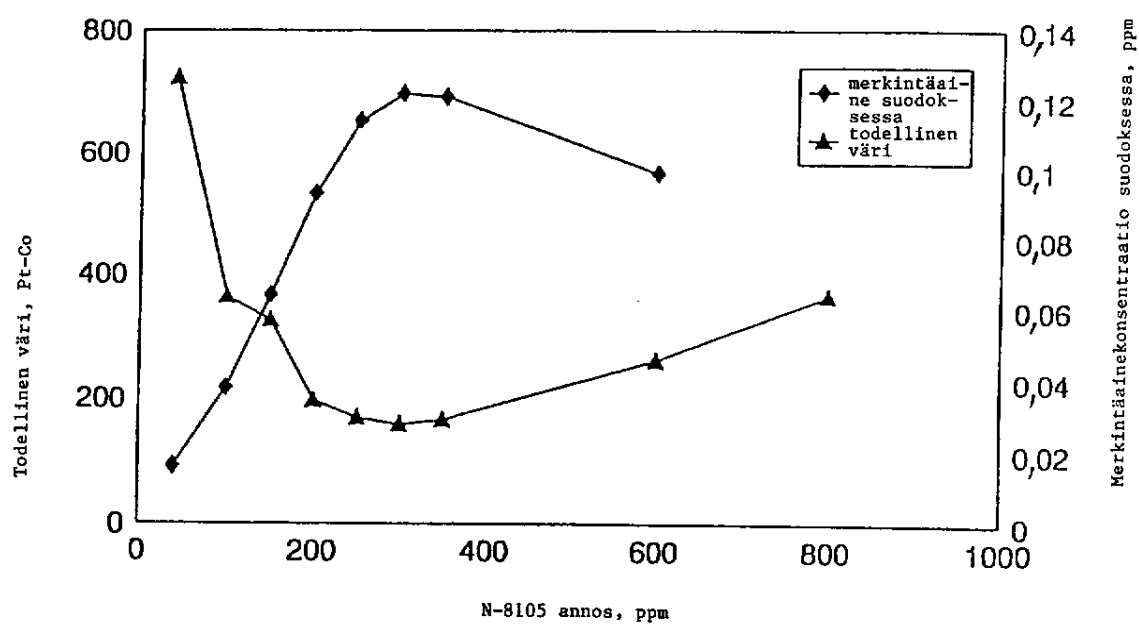


FIG. 22

Värin poisto
(2 000 ppm resatsuriinia polymeerissä D)

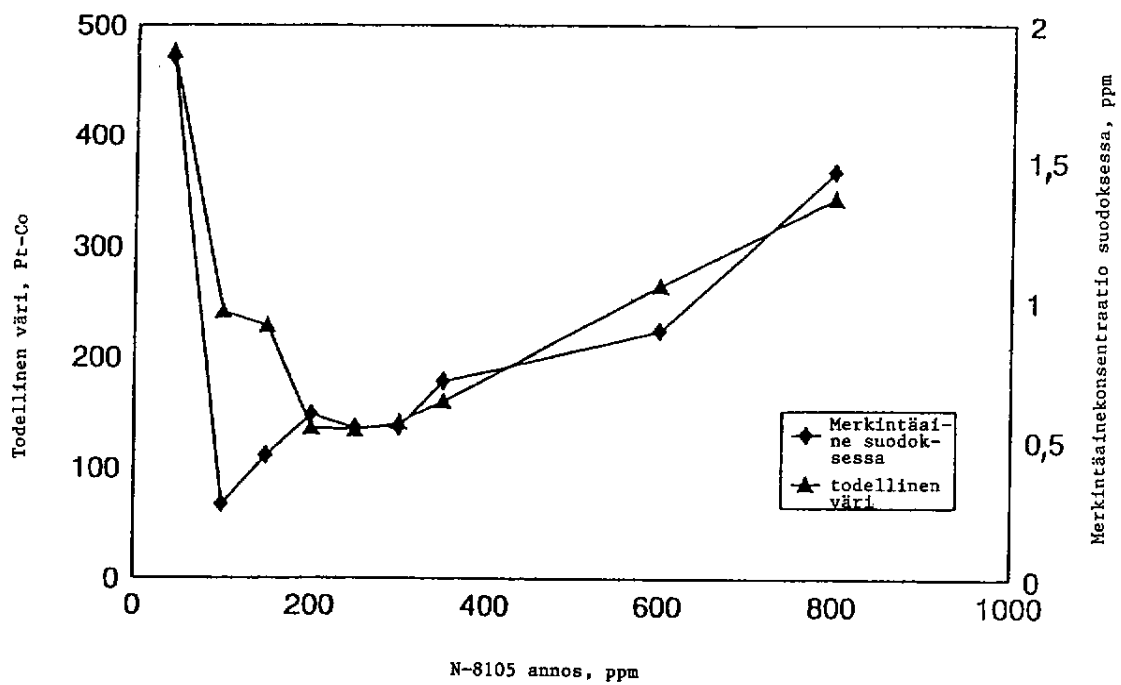


FIG. 23

Värin poisto

(2 000 ppm 1,3,6,8-pyreenitetrasulfonihappoa polymerissä D)

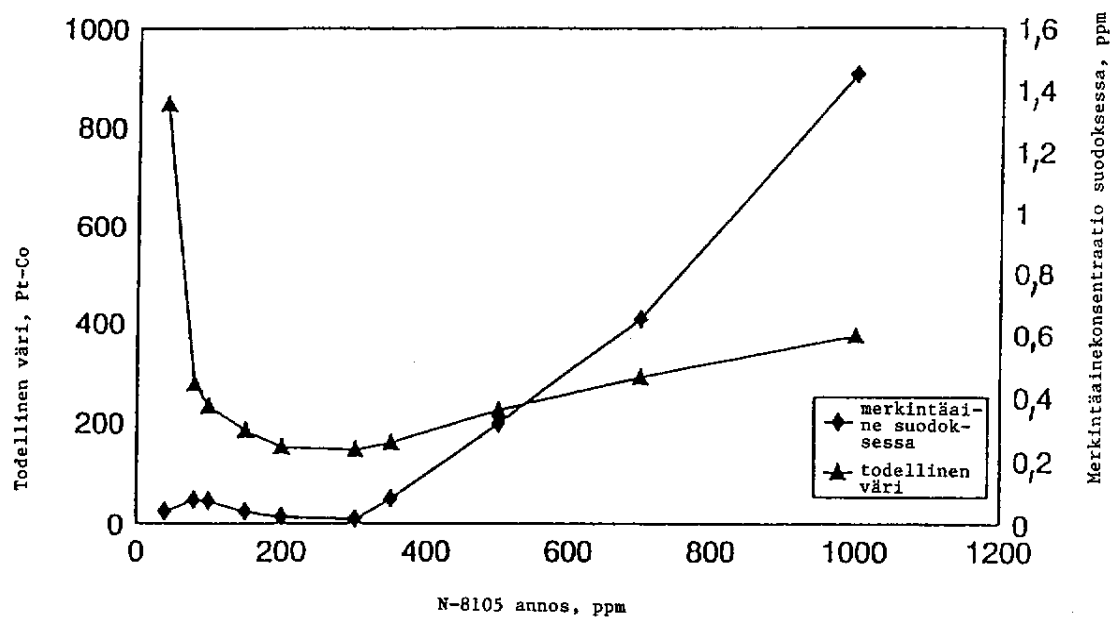


FIG. 24

Värin poisto

(2 000 ppm 1,3,6,8-pyreenitetrasulfonihappoa polymerissä D)

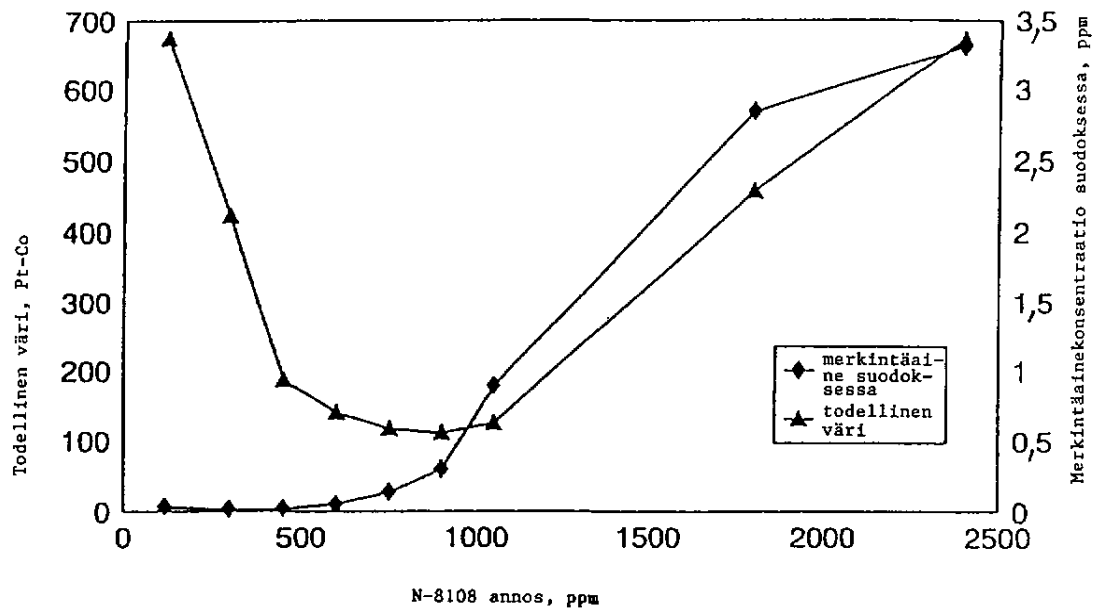


FIG. 25

Liete, jossa 50 mg/l -Z DNAAE.HCQ/AcAc

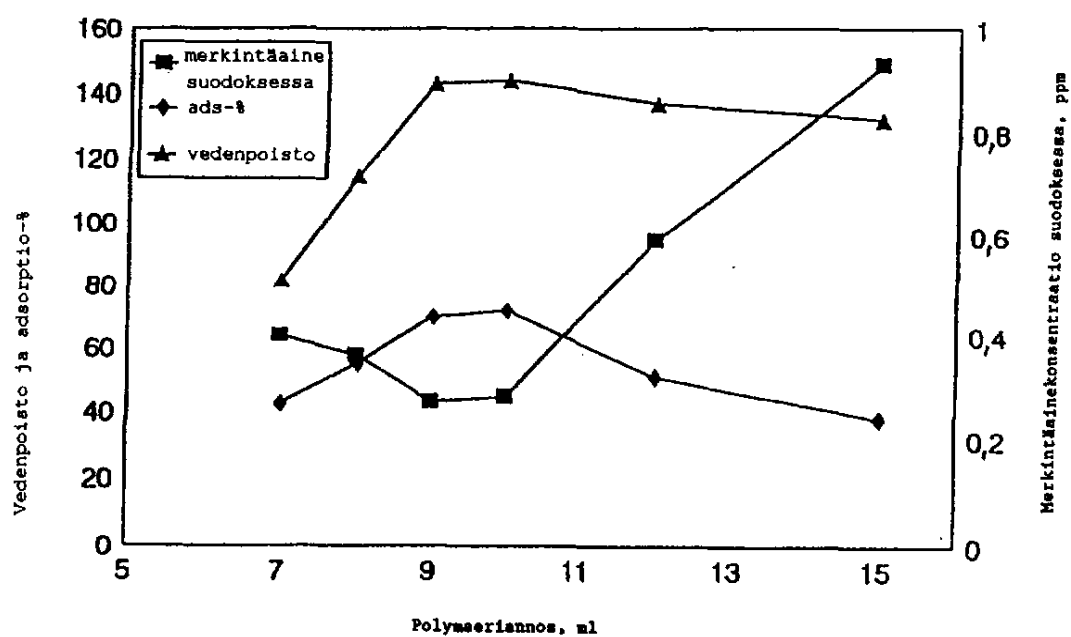


FIG. 26

Liete, jossa 50 mmoli-% DMAEA.MCQ/AcAm

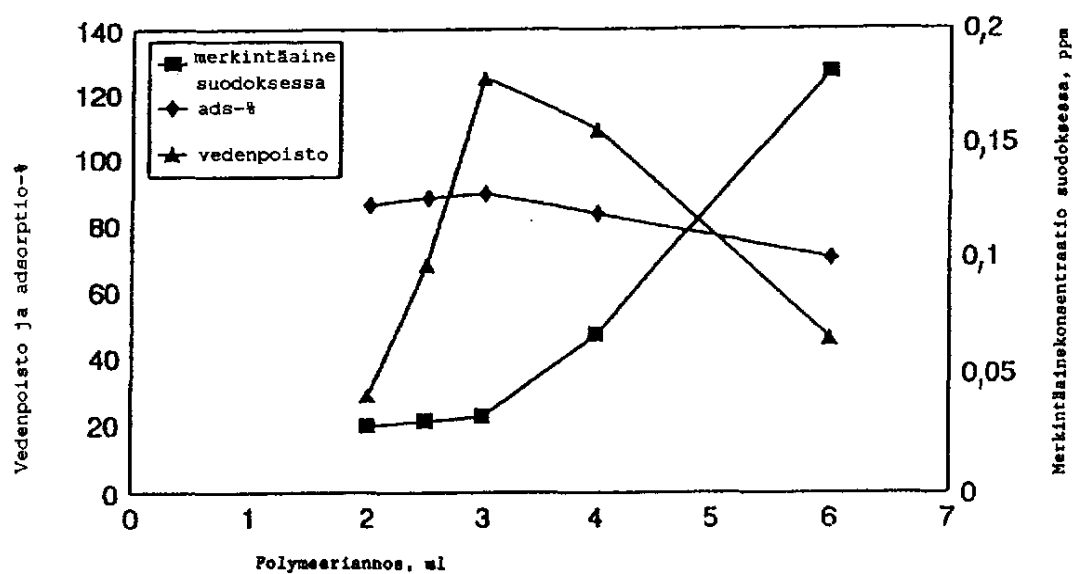


FIG. 27

Liete, jossa 50 mooli-% DMAEA.MCA/AcAm

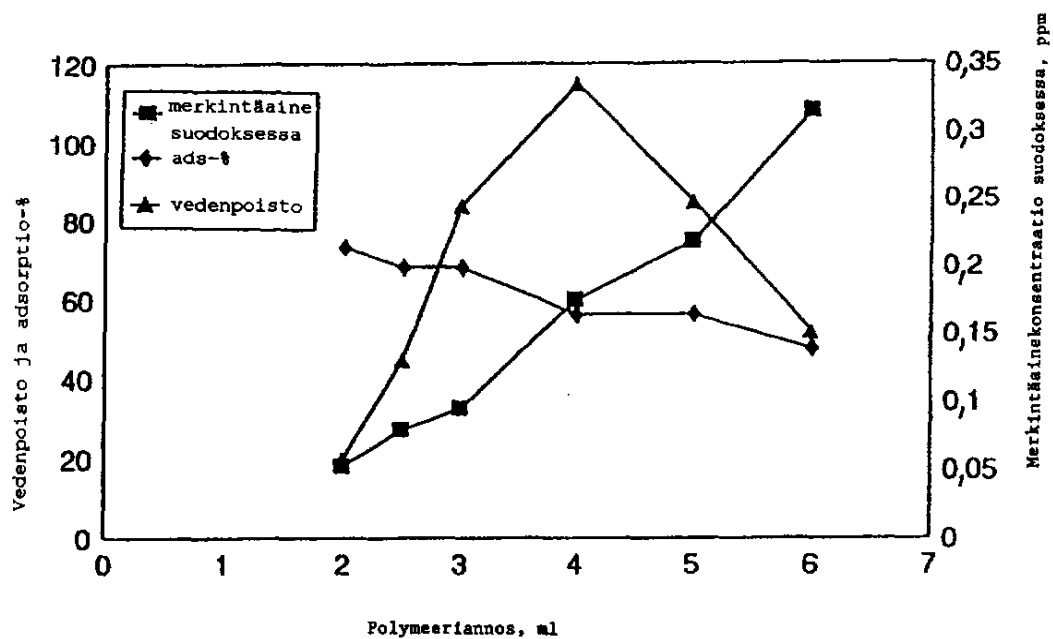


FIG. 28

Värin poisto polymeerillä F

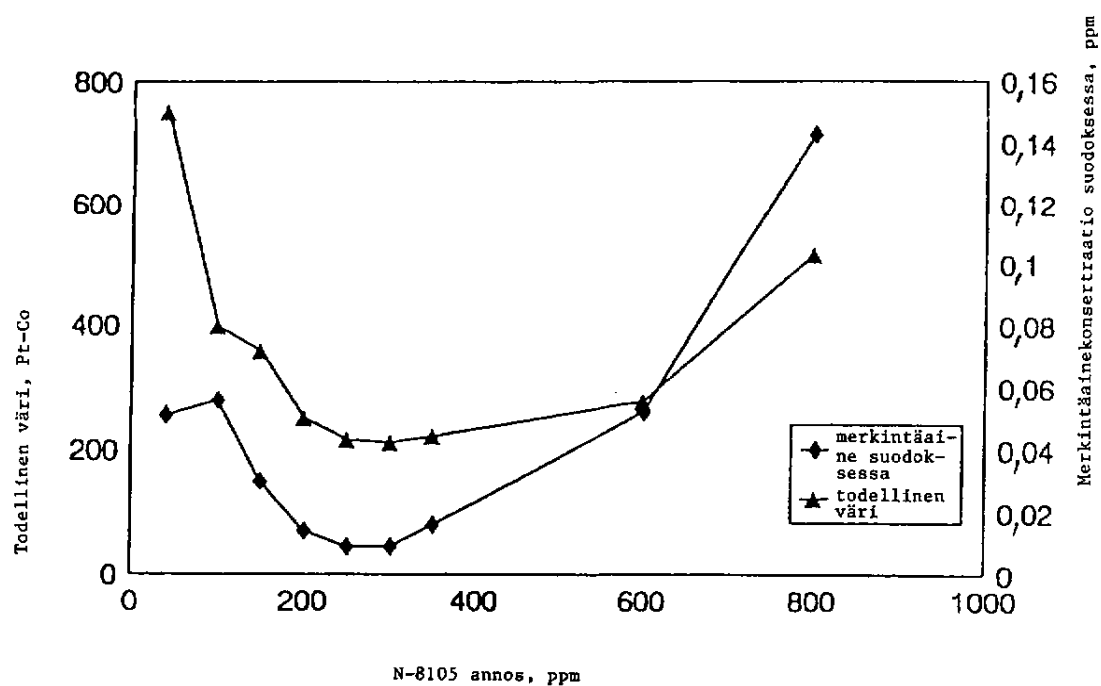


FIG. 29

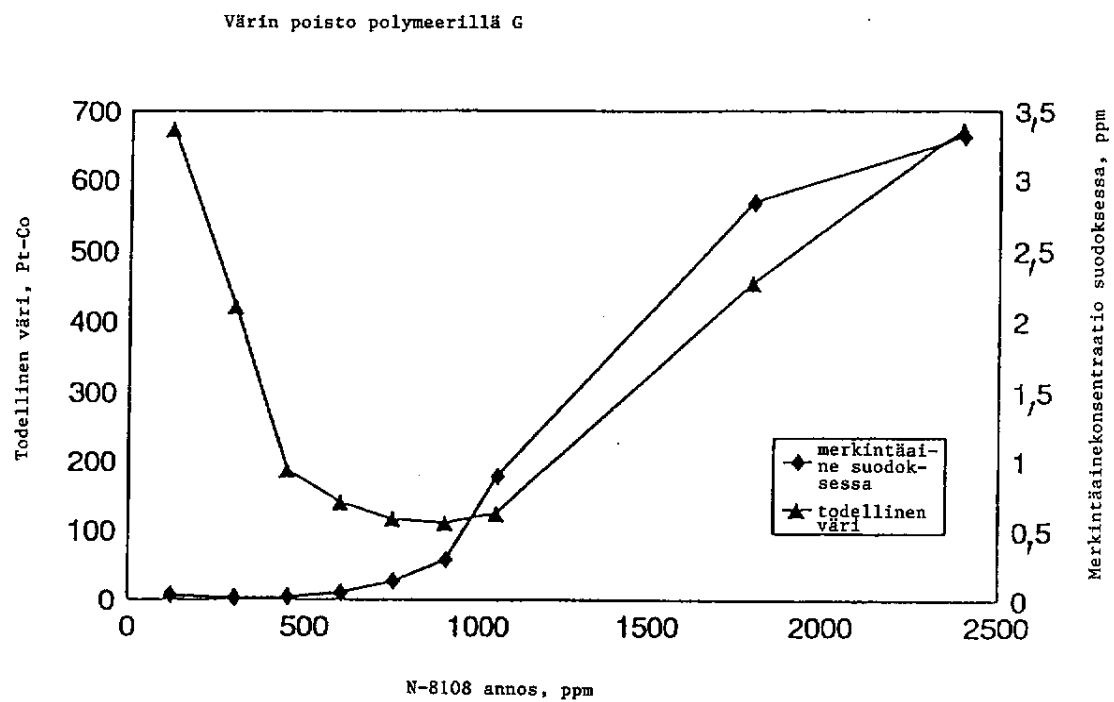


FIG. 30

116790

Emulsio Alabamen paperitehtaalta

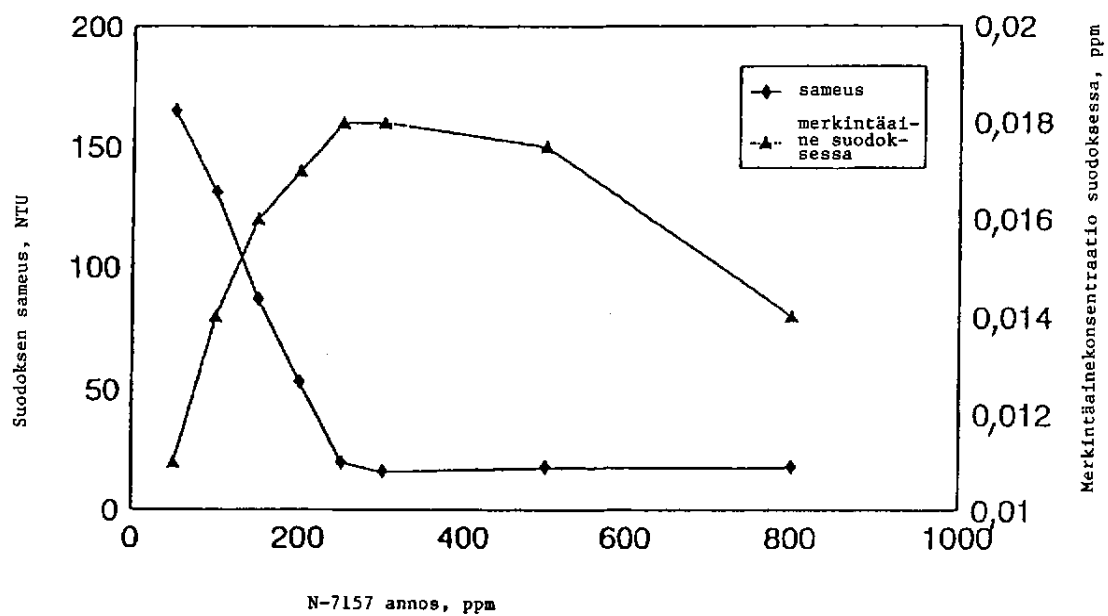


FIG. 31

Emulsio Illinoisin jalostamoltra

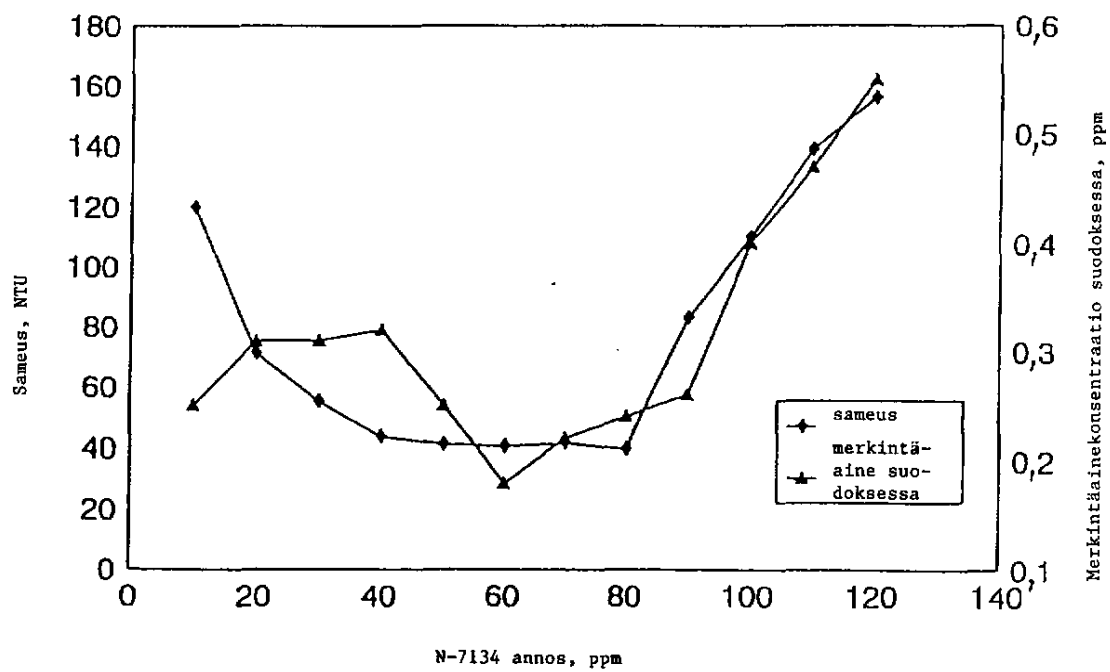


FIG. 32