

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 751821 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 751821

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C02B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 18.06.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 18.06.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 09.01.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

08.07.1974 US 486531

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • American Cyanamid Company, One Cyanamid Plaza, Wayne, NJ 07470-8426, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Cicchiello, James Vincent, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • McIntire, Edward M., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • Rabinowitz, Robert, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kationisia flokkulointiaineita raakaveden kirkastamiseen

Kationiska flokkuleringsämnen för klarning av råvatten

American Cyanamid Company, Wayne, New Jersey, Yhdysvallat

Kationisia flokkulointiaineita raakaveden kirkastamiseen - Kationiska flokkuleringsämnen för klarning av råvatten

12
Tämä keksintö koskee parannettua menetelmää luonnon raakavesien sameuden vähentämiseksi. Erityisesti se koskee menetelmää, jossa sellaisen raakaveden samennusta, jonka sameus ainakin osaksi riippuu siinä suspendoituneina olevista erittäin pienikokoisista hiukkasista, vähennetään käsittelemällä määrättyillä polykvaternäärisillä hyönteistäjillä.

Hyönteistys on menetelmä, jolla poistetaan vesidispersiona olevat kiinteät aineet. Vesidispersiot ovat systeemejä, joissa veteen on dispergoitunut kiinteitä hiukkasia veden muodostaessa jatkuvan faasin. Vesidispersiot käsittävät joukon systeemejä, joissa on erikokoisia hiukkasia dispergoituneina, ja joiden koostumukset vaihtelevat laajoissa rajoissa.

Raakavesi saadaan luonnollisista vesilähteistä, kuten joista, järvistä, vesialtaista tms. ja sitä käytetään erilaisiin tarkoituksiin. Useimmat tällaiset vedet tarvitsevat käsittelyä ennen niiden aiottua käyttöä tavallisesti johtuen niihin suspendoituneiden kiinteiden aineiden aiheuttamasta sameudesta.

Ihanteellisena höynteistäjänä pidetään yleensä sellaista, joka sekoittuu helposti höynteistettävän suspension kanssa, saa aikaan nopeasti suspendoituneiden kiinteiden aineiden agglomeraation, jolloin nämä muodostavat höynteitä ja sitten aiheuttaa muodostuneiden höynteiden nopean laskeutumisen. Tällaisilla ominaisuuksilla varustetulla ihanteellisella höynteistäjällä voidaan käsitellä nopeasti suuria tilavuuksia vesisuspensiosta erittäin tehokkaalla tavalla. Viime aikoihin asti kehitetty kaupalliseen käyttöön tarkoitettut höynteistäjät ovat olleet kaukana tällaisesta ihanteellisesta höynteistäjästä.

Höynteistäjien alalla on askettäin kehitetty korkeamolekyyliipainoiset polykvaternääriset höynteistäjät. Nämä polykvaternääriset höynteistäjät ovat osoittaneet suurempaa tehokkuutta kuin aikaisemmin tunnetut janiiden suorituskyky lähentelee ihanteellisen höynteistäjän suorituskykyä. Kaupallisessa käytössä näitä korkeamolekyyliipainoisia höynteistäjiä on tehokkaasti käytetty määrättyjen raakavesien ja teollisten ja asutuskeskusten jätevesien käsittelyyn. Erityiskäytössä, kuten vedenpoistossa jätevesiliikettä, korkeamolekyyliipainoiset polykvaternääriset höynteistäjät toimivat hyvin.

Sopivassa laboratoriomenetelmässä eri höynteistäjien suhteellisten tehokkuuksien arvioimiseksi käytetään kaoliinisavisuspensioita. Sopivasti valmistettuina nämä suspensiot muistuttavat suuresti monia luonnollisia raakavesia. Käyttäen laboratoriokokeissa kaoliinisavisuspensioita on osoitettu, että polykvaternääristen höynteistäjien tehokkuus kasvaa molekyyliipainon suuretessa.

Huolimatta korkeamolekyylisten polykvaternääristen höynteistäjien lukuisista eduista, on havaittu, että suoritettaessa kirkastusta määrättyille raakavesille käyttäen korkeamolekyyliipainoisia polykvaternäärisiä höynteistäjiä, saavutettu kirkastumisaste on toivottua vähäisempi. Pyrittäessä suorituskyvyn parantamiseen on esitetty lukuisia prosessin ja laitteistön muunnoksia. Nämä lukuisat muunnokset ovat tehneet kirkastusprosessin mutkikkaammaksi, mutta niillä ei ole saavutettu sitä haluttua korkea-asteista kirkastusta, joka saadaan käyttämällä korkeamolekyyliipainoisia polykvaternäärisiä höynteistäjiä. Täten on olemassa sellaisen parannetun prosessin tarve, jolla voidaan saavuttaa määrättyjen raakavesien toivottu korkea-asteinen kirkastus.

Tämän keksinnön mukaan esitetään parannettu prosessi sellaisen raakaveden kirkastamiseksi, joka sisältää suspendoituneita kiinteitä aineita, joista osa on kolloidaalisia hiukkasia, joiden läpimitta on suuruusluokkaa 0,09 - 1,5 millimikronia ja jotka osaltaan aiheuttavat vähintään 0,5 Jackson samennusyksikön (Jackson Turbidity Unit) samennuksen sanotun raakaveden kokonaissamennukseen, joka on alueella noin 4 - 250 tai yli Jackson samen-

nusyksikköä, jossa prosessissa sanottuun raakaveteen sekoitetaan tehokas määrä polykvaternääristä höyteistäjää, jolla on 37 paino-%:sena vesiliuoksena laskettuna sanotun polykvaternäärin kationiosan suhteen 25°C:ssa viskositeetti noin 40 - 150 senttistokea, jolloin muodostuu veteen suspendoituneiksi jääviä alkuhöyteitä, joiden alkuhöyteiden annataan pysyä suspendoituneina sanottuun veteen, kunnes niihin on adsorboitunut tehokas tai merkitsevä määrä sanottuja kolloidaalisia hiukkasia laskeutuvien höyteiden muodostumiseksi, ja sen jälkeen annetaan laskeutumiskykyisten höyteiden sisältämiensä adsorboituneiden kolloidaalisten hiukkastenkera laskeutua.

Käytettäessä esillä olevan keksinnön menetelmää edellä määriteltujen raakavesien kirkastamiseen saadaan suurempi kirkastumisaste kuin käytettäessä korkeamman liuosviskositeetin omaavia polykvaternäärisiä höyteistäjiä samoissa koeolosuhteissa. Tämä on erittäin yllättävää ja täysin odottamatonta. Esillä olevan keksinnön prosessilla saadaan siten edellä määriteltujen raakavesien tapauksessa käsiteltyjä vesiä, joilla on aikaisemmin saatua verrattuna suurempi kirkkaus ja alentunut suspendoituneen kiinteän aineen pitoisuus.

Vaikka erityystapa, jolla alhaismolekyylipainoiset polymeerit saavat aikaan parantuneen kirkkauden, ei olekaan varmasti tunnettu eikä patentin hakija halua sitoutua mihinkään teoriaan, on arveltu, että korkeamolekyylipainoiset polykvaternääriset höyteistäjät eivät nopean höyteistämiskykynsä vuoksi pysty vaikuttamaan hienoihin suspendoituihin hiukkasiin yhtä suuressa määrin kuin esillä olevan keksinnön höyteistäjät.

Suoritettaessa esillä olevan keksinnön prosessia on tarpeellista valita käsiteltäväksi raakavedeksi sellainen, jonka sameus on alueella min 4 - 250 Jackson sameusyksikköä ja jonka sameudesta vähintään noin 0,5, yleisemmin 0,5 - 10 Jackson sameusyksikköä on aiheutunut kiinteistä suspendoituneista kolloidaalisista hiukkasista, joiden läpimitta on alueella noin 0,09 - 1,5 millimikronia. Kaikki vedet eivät täytä näitä vaatimuksia, eikä keksinnön prosessi tämän vuoksi sovellu kaikille raakavesille.

On olemassa useita tapoja, joilla raakaveden erityisluonne voidaan määrittää. Yksityiskohtaisessa menetelmässä mitataan suspendoituneiden kiinteiden aineiden hiukkaskoot ja määritetään erisuuruisten hiukkasten vaikutus veden sameusarvoon. Sopivammassa menetelmässä vedelle suoritetaan kirkastus tavanomaisilla menetelmillä käyttäen korkeamolekyylipainoista polykvaternääristä höyteistäjää ja sitten määritetään käsitellyn veden sameusarvo. Jos käsitellyn raakaveden sameusarvo ei ole hyväksyttävä, voidaan osoittaa, että jäännössameus johtuu edellä määritellyistä hienoista hiukkasista, ja esillä olevan keksinnön prosessia voidaan käyttää tehokkaasti kyseisen raakaveden hyväksyttävän sameusarvon saamiseksi.

Kun käsittelyyn on kerran valittu määritelmän mukainen raakavesi, siihen on ensin sekoitettava tehokas määrä polykvaternääristä höyteistäjää, jolla on määritelty viskositeetti. Kuten osoitettiin, polykvaternäärisen höyteistäjän 37 paino-%:sen vesiliuokseen (polykvaternäärin kationiosan suhteen) liuosviskositeetin on oltava 25°C:ssa alueella min 40 - 150 senttistokea. Kun liuoksen viskositeetti mitattuna on yli 150 senttistokea, kirkastusprosessin edut vähenevät olennaisesti.

Esillä olevan keksinnön prosessissa käyttökelpoinen höyteistäjä saadaan epoksiyhdisteen reaktiossa ^{amin}amidin kanssa siihen asteeseen asti, jossa on saavutettu määritelty liuosviskositeetti. Edullisesti polykvaternääri saadaan epikloorihydriinin reaktiossa ylimäärin käytetyn sekundarisen amiinin, kuten dimetyyliamiinin kanssa. Mahdollisesti voidaan käyttää mukana dialkyyliamiin yhteydessä pienehköjä määriä polyfunktionaalista amiinia, yleensä korkeintaan noin 15 mooli-%:iin asti koko käytetyn amiinin määräästä. Edullisia polyfunktionaalisia amiineja ovat kaavan $H_2N-CH_2CH_2-NH-[CH_2CH_2-NH]_nH$ mukaiset polyalkyleenipolyamiinit, jossa kaavassa n on kokonaisluku 0 - 4. Edullisia polyalkyleenipolyamiineja ovat esim. etyleenidiamiini, dietyleenitriamiini, trietyleenitetramiini ja tetraetyleenipentamiini. Nämä polykvaternäärit ja menetelmä niiden valmistamiseksi ovat tunnettuja ja on ainoastaan välttämätöntä, että polykvaternääreillä on määritelty liuosviskositeetti. Toinen esillä olevan keksinnön prosessissa käytettäväksi sopiva polykvaternäärityyppi saadaan primäärisen amiinin reaktiossa difunktionaalisen epoksiyhdisteen kanssa ja kvaternisoimalla sitten polymerisaation jälkeen, kunnes on saavutettu tarvittava liuosviskositeetti. Voidaan esim. saattaa metyyliamiini reaktioon epikloorihydriinin kanssa polymeerin muodostamiseksi ja saatu polymeeri kvaternisoida metyylikloridin kanssa, jolloin saadaan sopivan liuosviskositeetin omaava polykvaternääri. Polymeerien valmistuksesta viitteenä esitetään US patentit 3 567 659 ja 3 738 945 ja niissä olevat viitteet.

Esillä olevan keksinnön prosessissa kulloinkin tarpeen oleva määrä polykvaternääristä höyteistäjää vaihtelee aina riippuen kirkastettavasta raakavedestä ja käytetystä polykvaternäärisestä höyteistäjästä. Yleensä tehokas käyttömäärä on noin 0,1 - 100 ppm koko polymeerin suhteen so. polykvaternäärisen höyteistäjän kationisen plus anionisen osan suhteen laskettuna käsiteltävän veden painon suhteen. Tavallisemmin käyttötaso on alueella 1 - 40, edullisesti 0,5 - 25 ppm laskettuna samoin perustein. Kulloinkin käytetty määrä voi vaihdella laajalti eri vuodenaikoina riippuen ilmasto-olosuhteista, veden pinnan tasosta vesilähteessä ja muista tekijöistä, jotka vaikuttavat raakavedessä suspendoituneina olevien kiinteiden aineiden tyyppiin ja määrään. Haluttu kirkastusaste vaikuttaa myös jossakin määrin polykvaternäärisen höyteistäjän käyttötasoon. Joka tapauksessa halutun

kirkastuksen aikaansaava tehokas polykvaternäärisen höyhteistäjän määrä määritetään helposti kokeella.

Esillä olevan keksinnön käytännössä haluttu määrä polykvaternääristä höyhteistäjää lisätään raakaveteen edullisesti olosuhteissa, joissa vesi on kiertoliikkeessä. Yleensä höyhteistäjä sekoitetaan läpikotaisin raakaveden kanssa ja saa olla kosketuksissa suspendoituneiden kiinteiden aineiden kanssa niin kauan kuin on tarpeen höyhteistämisen alkuunsaamiseksi. Käsittely raakavesi voidaan johtaa kirkastuslaitteen höyhteistyösvyöhykkeeseen, jossa se saa lisää viipymisaikaa höyhteistäjän ja suspendoituneiden höyhteiden ja suspendoituneiden hiukkasten kosketuksen aikaansaamiseksi. Pitkät viipymäsaajat auttavat kirkastusta, aina ei kuitenkaan ehkä ole mahdollista käyttää pitkiä viipymisaikja johtuen prosessissa käytetyn laitoksen laitteistojen rajoittuneisuudesta. On myös mahdollista soveltaa esillä olevan keksinnön menetelmää systeemissä, jossa höyhteistäjä lyhyen aikaa, esim. 1-5 minuuttia saatetaan yhteyteen raakavedenkanssa tämän ollessa kiertoliikkeessä ja käsitelty vesi suodatetaan johtamatta sitä tavanomaisen kirkastus- tai laskeutumisvyöhykkeen lävitse. Siten putki, jonka lävitse raakavesi saadaan raakavesilähteestä, saattaa tosiasialla toimia ainakin osittain prosessilaitteistona. Joissakin tapauksissa saattaa olla toivottua lisätä saostusainetta suoritettaessa laskeutumisvaihetta.

Esilläolevan keksinnön menetelmällä saadulla kirkastetulla vedellä on suurempi kirkkaus kuin tavanomaisilla menetelmillä saadulla. Jäännössameusarvo on ainakin noin 0,5 J.T.U. yksikköä alle tavanomaisin menetelmin saadun arvon, yleensä se on vähintään noin 2 - 5 J.T.U. yksikköä alle tavanomaisin menetelmin saadun arvon.

Liitteessä olevassa piirroksessa on esitetty kaksi käyrää. Käyrä viiva esittää kaoliinisavisuspensioiden kirkastuksessa saadun jäännössameuden funktiona polykvaternäärisen höyhteistäjän liuosviskositeetistä. Suora viiva esittää määrättyjen raakavesien jäännössameuden kirkastuksen jälkeen funktiona polykvaternäärisen höyhteistäjän liuosviskositeetista.

Keksintöä kuvataan lähemmin seuraavissa esimerkeissä, joissa kaikki osat ja prosentit ovat paino-osia ja -prosentteja, jollei erityisesti muuta ilmoiteta.

Vertailuesimerkki A

Valmistetaan kaoliinisavisuspensio veteen, jolla on alkusamennus 25 Javkson sameusyksikköä (J.T.U.).

Yllä valmistetun kaoliinisavisuspension kirkastamiseen käytetään sarjaa erilaisia polykvaternäärisiä höyhteistäjiä, joiden 37 %:sten vesiliuos-
ten (polykvaternäärisen kationisen osan painon suhteen) viskositeetti 25°C:ssa vaihtelevat. Suspension ^{erin} alikvootteihin lisätään erillisissä ajoissa

2 ppm käsiteltävän veden painon suhteen polykvaternääristä yhdistettä kokonaisuuksena so. 100 %:sena kationi- ja anioniosan summana. Suspensiosta sekoitetaan sitten sähkösekoittajalla kierrosnopeudella 100 rpm minuutin ajan ja sitten 15 minuuttia nopeudella 40 rpm, minkä jälkeen suspension annetaan laskeutua 15 minuuttia. Päällä oleva neste imetään pois, sen jäännössameus analysoidaan ja lasketaan prosentteina alkusameudesta sekä esitetään graafisesti funktiona käytetyn höyteistäjän 37 %:sen vesiliuoksen (laskettu polykvaternäärisen höyteistäjän kationiosan suhteen) 25°C:ssa mitatun viskositeetin suhteen. Tulokset nähdään liitteenä olevan piirroksen käyränä kuvaajana. Voidaan havaita, että kaoliinisavisuspensioiden höyteistyksessä jäljelle jäänyt samennus-% laskee polykvaternäärisen höyteistäjän liuosviskositeetin kohotessa, kuten on esitetty US patentissa 3 738 945, myönnetty 1973-06-12 Panzerille et al.

Esimerkit 1-5

Tässä esimerkkisarjassa kirkastettava luonnonvesi saatiin Texasissa olevasta Lower Nueces Valley Authority Canal'ista ja sen alkusameus oli 42 J.T.U. Veden sisältämät pienet kolloidaaliset kiinteät hiukkaat aiheuttavat esikokeiden mukaan noin 2 - 5 J.T.U. sameudesta, kuten esiko-keilla määritettiin.

Tässä koesarjassa höyteistäjää lisätään raakaveden alikvootteihin ja noudatetaan esimerkin 1 menetelmää. Sitten päällä oleva neste erotetaan ja sen jäännössameus analysoidaan. Jäännössameus lasketaan %:eina alkusameudesta ja esitetään graafisesti funktiona käytetyn höyteistäjän 37%:sen vesiliuoksen (laskettu polykvaternäärisen yhdisteen kationiosan suhteen) liuosviskositeetin suhteen.

Polykvaternääriset höyteistäjät valmistetaan reaktiossa epikloorihydriinin ja dimetyyliamiinin kesken erilaisilla liuosviskositeeteilla noudatetaan US patentin 3 738 945 menetelmää. Mitatut erilaiset liuosviskositeetit ja 2 ppm höyteistäjän käyttömäärällä saadut tulokset kuten myös esimerkin A tulokset nähdään taulukossa I. Prosentuaalinen jäännössameus funktiona liuosviskositeetista muodostaa suoran viivan liitteenä olevassa piirroksessa.

Taulukko I

Esimerkki	Liuosviskositeetti * (senttistoke)	Jäännössameus (%)
1	50	11
2	75	17
3	100	21
4	125	29
5	140	32
yhdiste B	385	91

* 37 %:sena liuoksena laskien polykvaternäärisen yhdisteen kationiosan suhteen 25°C:ssa.

Yllä olevan taulukon I luvuista ja piirroksista nähdään, että käytetyn raakaveden käsittelyssä höynteistyssuoritus on tehokkaampi laskevalla liussviskositeetilla aivanpäinvastoin kuin kaoliinisavisuspensioiden ollessa kyseessä. Vertailuesimerkki B esittää ennestään tunnettujen prosessien mukaan käytetyn korkeamolekyylipainoisen polykvaternäärisen yhdisteen tyypillisen suorituskyvyn.

Patenttivaatimus:

Menetelmä sellaisen raakaveden kirkastamiseksi, joka sisältää suspendoituneita kiinteitä aineita, joista osa on kolloidaalisia hiukkasia, joiden läpimitta on suuruusluokkaa noin $0,09-1,5 \mu\text{m}$ ja jotka osaltaan aiheuttavat vähintään $0,5$ Jackson samennusyksikön (Jackson Turbidity Unit) raakaveden kokonaissamennuksen, joka on alueella noin $4-250 \text{ J.T.U.}$, tunnetaan siitä, että sanottuun raakaveteen sekoitetaan tehokas määrä polykvaternääristä dimetyyliamiinin ja epikloorihydriinin välisestä reaktiosta saatua flokkulointiainetta, jolla 37 paino-%:sena vesiliuoksena laskettuna polykvaternääriyhdisteen kationiosan suhteen on 25°C :ssa viskositeetti noin $40-150 \text{ cSt}$, jolloin aluksi muodostuu veteen suspendoituneiksi jääviä flokkeja, joiden annetaan pysyä suspendoituneina veteen, kunnes niihin on adsorboitunut sellainen määrä kolloidaalisia hiukkasia, joka aiheuttaa laskeutuvien flokkien muodostamisen ja näiden laskeutumiskykyisten flokkien sekä niihin adsorboituneiden kolloidaalisten hiukkasten annetaan laskeutua.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

H 200/23 (=US 3334806, BOLD 2/61)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA P 3738845, P 3320317 (260-567.6), P 3331030 (260-2)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

pat. f. DE 2530433 Co2 B 1/20
GB 1480 020 - 7 -

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

30/9-53 AM

Allekirjoitus