

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 884264 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **884264**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C02F 1/56
C02F 1/58

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **16.09.1988**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **16.09.1988**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **13.03.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

12.09.1987 DE P_3731513.7

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •G.A. Pfeiderer Unternehmensverwaltung G, Postfach 1480 Neumarkt/Opf., TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Huettermann, Aloys, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Haars, Annegret, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Milstein, Oleg, BRD, SAKSA, (DE)

4 •Zanker, Helmut, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä jätevesien puhdistamiseksi.

Förfarande för rening av avfallsvatten.

Menetelmä jätevesien puhdistamiseksi. - Förfarande för rening av avfallsvatten.

Esillä oleva keksintö käsittää menetelmän jätevesien puhdistamiseksi, jotka sisältävät anionisia epäpuhtauksia, synteettisiä kationisia polymeerejä käyttäen. Keksintö käsittää edelleen järjestelmän menetelmän soveltamiseksi, kuten sen käytön selluloosa- ja paperiteollisuuden jätevesien puhdistamiseksi.

EP 0081 332 kuvailee hydrolysoidun tärkkelyksen valmistuksen, joka on käyttökelpoinen malminkäsittelyyn metallioksideja tai -hydrokseja saostettaessa tai rikastettaessa hiili- ja tervahiekkoja. Kokeet ovat osoittaneet, että esimerkiksi lignosulfonaatit tai klooriligniini, esim. klooriaromaatit eivät saostu sellaisilla tärkkelyshydrolysaateilla.

Lignosulfonaateilla saostusta selluloosateollisuuden jätevesistä on kuvailtu EP 00 49 831:ssä. Polyiniinit ovat kuitenkin muihin tunnettuihin flokkulointiaineisiin, kuten esim. polyaryyliamideihin ja bentoniitteihin verrattuna suhteellisen kalliita aineita.

Esillä olevan keksinnön tehtävänä on toimia anionisia epäpuhtauksia sisältävien jätevesien puhdistuksessa, missä tähänasti käytettyjen synteettisten kationisten polymeerien lisäysmäärät voidaan vähentää siten, että ne korvataan halvemmilla, helpommin saatavilla ja biologisesti helpommin hajoavilla aineilla.

Tämä tehtävä ratkaistaan siten, että jätevedet osaksi ensin käsitellään synteettisillä kationisilla polymeereillä ja näin käsiteltyyn jäteveteen lisätään lopuksi seuraavien aineiden natiiveja, hydrolysoituja tai kationisesti substituoituja tuotteita: tärkkelyksen, selluloosan, hemiselluloosan tai muiden hiilihydraattien.

Keksinnön mukainen menetelmä soveltuu käsiteltäessä orgaanisia anionisia polymeerejä sisältäviä jätevesiä, esim. halogenoituja, erityisesti kloorattuja, esim. sulfonoituja orgaanisia yhdisteitä, esimerkiksi jätevesiä selluloosa- ja paperiteollisuudesta, kuten ne sellunkeiton yhteydessä tai valkaisujäteveissä esiintyvät; karboksyyli-ryhmäpitoisia polymeerisiä yhdisteitä, esimerkiksi maito- ja lihatalouden jätevedet; enolisia OH-ryhmiä sisältävät polymeeriset yhdisteet, mm. fenoleja, esimerkiksi väriaineteollisuuden jätevedet; tai muita epäorgaanisia anioneja sisältävät polymeeriset yhdisteet, esimerkiksi fosfaatti- tai nitraattipitoiset polymeeriset yhdisteet. Näiden jätevesien käsittelyn yhteydessä saattavat anionisten polymeerien yhdisteiden ohella saostua myös monomeeriset anioniset tai muut yhdisteet.

Jätevedet voidaan käsitellä siten, kuin ne esiintyvät, mutta ne voidaan myös konsentroida tai laimentaa. Jätevesien pH-arvo säädetään ennen käsittelyä sopivasti noin 2,5 - 8,5, edullisesti pH-arvoon noin 3,5 - 5,5. Parhaat tulokset saadaan pH-arvoilla noin 4,0 - 4,5.

Keksinnön mukainen jäteveden käsittely soveltuu käytettäväksi kaikissa lämpötiloissa huoneenlämmöstä jäteveden kiehumispisteeseen, s.o. noin 100°C. Reaktio kiihtyy korkeammilla lämpötiloilla siksi lämpötilat noin 30° - 80°C ovat eduksi. Lämpötiloilla 50°C - 60°C saadaan kuitenkin jo hyvä reaktio.

Käsitteellä synteettiset kationiset polymeerit käsitetään yhteisesti kaikki ei-natiivit synteettiset polymeerit, joiden ketjut on muodostettu synteettisesti polymeroimalla tyydyttämättömistä monomeereistä tai synteettisistä esipolymeraateista, ja joihin sitten on liitetty kationisia ryhmiä, kuten, esim. polyimiinejä, polyamiineja, polyamidiineja, polyakryyliamideja ja muita sellaisia. Edullisesti käytetään polyimiinejä.

Polyimiineiksi soveltuvat kaikki kaupalliset polyimiinit, yhtähyvin sellaiset, joilla on pieni molekyylipaino kuin myös sellaiset, joilla on suuri molekyylipaino. Eroavuudet eri molekyylipainoisten polyimiinien flokkulointitehossa eivät ole kovin merkittäviä. Joissain tapauksissa on pienimolekyylipainoisten polyimiinien flukkolointitulo jonkin verran parempi kuin suurimolekyylipainoisten.

Tärkkelyskomponenteiksi soveltuvat natiivit tärkkelykset, kuten esimerkiksi vehnätärkkelys, maissitärkkelys, riisitärkkelys, perunatarkkelys, tapioka ja sellaiset. Myös tärkkelyshydrolysaatit, s.o. myös osittain hajotetut tärkkelystuotteet, ovat keksinnönmukaisessa menetelmässä käytettävissä. Hydrolysoimalla saadut tärkkelyksen pilkkomistuotteet, joissa on enemmän kuin neljä glukoosiyksikköä, ovat keksinnönmukaisessa menetelmässä käytettävissä. Edullisesti käytetään tärkkelyshydrolysaatteja, jotka koostuvat useammasta kuin 200 glukoosiyksiköstä.

Keksittiin, että, esim. natiivit tärkkelykset polykationien, kuten polyimiinien, kanssa antoivat erityisen hyvän saostustehon. Tämä on yllättävää, koska natiivit tärkkelykset ilman polyimiinilisäystä eivät osoita lainkaan flokkulointia. Lisätessä tärkkelyshydrolysaattia antavat vähän hydrolysoidut tärkkelystuotteet, s.o., tärkkelystuotteet, joissa on suuri lukumäärä glukoosiyksiköitä, paremman tuloksen kuin voimakkaasti hydrolysoidut tärkkelystuotteet.

Kationisesti substituoituja tärkkelystuotteita käytettäessä, kuten niitä on kuvailtu esimerkiksi US-patentissa 29 95 513, antavat heikosti substituoitua tärkkelystuotteet yhdisteenä synteettisten polykationien kanssa paremmat tulokset kuin enemmän substituoidut tärkkelystuotteet. Jos käytetään esimerkkejä keksinnönmukaisessa menetelmässä kationisesti substituoitua tärkkelystä, jossa substituutioaste on 0,18 yhdisteenä synteettisten polykationien kanssa, niin vähenee polyimiiniä

polykationina käytettäessä floorivalkaisulipeässä oleva klooriligniini, mitattuna UV-absorptiolla 280 nm:ssä, pitoisuus 49 %:lla. Jos kationisesti substituoidun tärkkelyksen substituutioastetta pienennetään 0,045:llä, siis äskeiseen verrattuna, paranee klooriligniinin saastuminen 68 %:lla (kts. taulukko 2). Myös tämä tulos on yllättävä, koska ei-substituoiduilla tärkkelystuotteilla sinänsä ole mitään saostusta.

Hemiselluloosana toimivat kaikki pääosin hemiselluloosaa sisältävät tuotteet, kuten ne esiintyvät monissa kasveissa esim. voidaan saada niistä. Myös niitä voidaan käyttää natiivina, hydrolysoituna tai kationisesti substituoidussa muodossa. On myös mahdollista käyttää mainittujen aineiden sekoituksia, esimerkiksi tärkkelyksen ja hemiselluloosan.

Keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan sellaisella tavalla, että jätevedet käsitellään lähinnä samalla tavalla kuin on kuvailtu EP 00 49 831:ssä polykationisilla yhdisteillä, esim. polyimiineillä. Tekniikan tasosta poiketen vähennetään siten lisätyn polykationinin määrää niin pitkälle, ettei lainkaan aiheuteta täydellistä lignosulfonaattien eli klooriyhdisteiden saostumista. Esim. voidaan lingosulfonaattien, esim. klooriyhdisteiden saostus, jota kontrolloidaan vastaavalla analyysimenettelyllä, kuten kolorimetrisellä mittauksella, katkaista ja, kun noin puolesta kolmasosaan käsilläolevasta saostuvasta aineesta on poistettu. Tämän jälkeen lisätään tärkkelys, esim. modifioitu tärkkelystuote reaktioseokseen.

Saostusaste saadaan selville tunnetulla menetelmällä, esimerkiksi mittaamalla optinen absorptio UV-tai näkyvillä alueella, johtokyky, samens, partikkelikoko tai Zeta-potentiaali, tai muilla mittaamenetelmillä, joilla saostuksen tehokkuus voidaan määrittää.

Esillä olevan keksinnön edullisessa suoritustavassa suoritetaan

pH-arvon asetus ja saostusaineen lisäys prosessitietokoneelle ja saostusreaktoriin yhteydessä olevassa sivukiertovirtauksessa tai suoraan reaktioastiassa mitataan parametri, joka on suhteellinen saostuksen tehokkuuteen, esimerkiksi yllämainitut mittausmenetelmät. Siten käytetään edullisesti mittausmenetelmiä, joilla voidaan suoraan määrittää saostuksen tehokkuuteen, esim. mittaamalla optinen tiheys. Saavutettu laskeuma voidaan myös erottaa, esim. sentrifugoimalla sivukiertovirrasta. Koska polyimiineillä tapahtuvassa saostuksessa saostusaineylimäärä saattaisi aiheuttaa saostusvaikeuksia, tulee ajatus tietokoneohjatusta menetelmän kulusta sellaisessa hyvin herkässä menettelytavassa erityisen edullisesti käyttöön. Tällä tavalla tulee saostusaineen lisäyksen säännöstely yllättävällä tavalla mahdolliseksi. Absorption mittaus suoritetaan, esimerkiksi ligniinijohdannaisien absorptiomaksimissa 280 nm. Kasvavan saostusasteen myötä laskee siten sakan päällä olevan nesteen UV-absorptio, kuten esimerkeissä lähemmin näytetään. Jos nämä mittausarvot menevät tietokoneeseen, voidaan menettelyä ohjata moitteettomalla ja optimaalisella tavalla. Muut tietokoneohjauksen mahdollisuudet perustuvat yllämainittuihin optisiin, sähköisiin ja muihin mittauksiin.

Keksinnön piiriin kuuluu jäteveden virtauksen saostusreaktoriin ja menestyksekkään saostuksen jälkeisen ulosvirtauksen laskeutumisasastiaan ohjaaminen tietokoneella.

Saostuman muodostus käynnistyy välittömästi saostusaineen lisäyksen alun jälkeen jäteveeseen. On ilmennyt yllättävällä tavalla, että saostuva aine esiintyy hyvin saostuvassa muodossa jo lyhyen, esimerkiksi 10 - 20 minuutin, kuluttua. Saostustapahtuma vaatii sen jälkeen vain tietyn lyhyen "kypsymisajan", jonka aikana positiivisesti ja negatiivisesti varautuneet makromolekyylit kerrostuvat toistensa päälle ja muodostavat siten laskeuman. Erityinen merkitys on ajatuksella, jättää jätevesi saostusaineen kanssa pieneksi noin 15 minuutin ajanjaksoksi

reaktoriin, lopullista absorptioasteen mittausta varten. Vasta, kun sedimentti on hyvin saostuvassa muodossa voidaan menetelmän tehokkuus määrittää hyvin kvantitatiivisesti.

Keksinnön mukaisessa menettelyssä tulee ratkaisevasti esille, että molemmat saostusreaktiot, yksi synteettisillä kationisilla polymeereillä, toinen hiilihydraattituotteilla, suoritetaan peräjälkeen. Jos sitä vastoin muodostetaan molemmista saostusaineista yksinkertainen seos ja suoritetaan tällä seoksella ainutkertainen samanaikainen saostus, niin vastaa tulos nykYTEKNIIKAN tasolla tunnettua, olennaisesti huonompaa synteettisellä kationisella polymeerillä yksin tapahtuvaa saostusta (kts. Taul. 2, Otsikko, kontrolli, vain polyimiinillä tapahtuva saostus). Yhteisellä synteettisiä kationisia polymeerejä ja hiilihydraattituotteita käyttäen tapahtuvalla saostuksella ei siis saavuteta keksinnön mukaista tulosta, moninkertaisesti parannettu tulos saavutetaan vain peräkkäin saostuksilla alkaen synteettisillä kationisilla polymeereillä ja päättyen hiilihydraattituotteilla.

Keksintö käsittää sen lisäksi järjestelmän kuvaillun menettelyn toteuttamiseksi, missä käytetään ainakin yhtä reaktoria. Tämä reaktori on keksinnön mukaisesti kytketty pH-mittariin ja sivu-kiertovirtaan, missä on järjestelmä, joka mittaa parametria, joka on suhteellinen saostuksen tehokkuuteen, esim. UV-absorptiomittauslaite. Molemmat mittauslaitteet on kytketty tietokoneeseen, joka puolestaan on kytketty sulkujärjestelmään kuljetuslinjoissa pH-reagensseilla ja saostusaineella kuten myös yhdyslinjaan reaktoriin ja laskeutumisastian välillä. Tässä järjestelmässä kulkevat mittausarvot molemmista mittauslaitteista signaaleina prosessitietokoneeseen, jossa niitä verrataan, esimerkiksi esiohjelmoituihin kokemusarvoihin. Tietokoneen lähtöarvot koostuvat sitten sulkujärjestelmiin 7 vaikuttavista

signaaleista, kuten venttiileihin, pumppuihin tai sellaisiin erilaisissa johdoissa.

Erityisen edulliseksi on osoittautunut järjestää kaksi lämpötilasäädettyä reaktoria peräjälkeen, joista yksi palvelee pH-arvon ja lämpötilan säädössä ja toinen saostusreaktorina. Molemmat peräjälkeen olevat reaktorit toimivat keskenään tahdissa.

Muita tuntomerkkejä, yksityiskohtia ja etuja keksinnöstä käy ilmi seuraavasta kuvauksesta sekä piirustuksesta.

Kuvio 1 esittää edullista suoritustapaa, virtaus- ja säätökaavion muodossa

Kuvio 2 esittää kaaviota, josta käy ilmi UV-absorptio suhteessa annosteluaikaan saostusaineen vakioannostuksella.

Käsiteltävä jätevesi johdetaan johtoa 1 pitkin reaktoriin 2, joka on varustettu sekoittimella 3. Reaktorit 2 ja 15 on varustettu lämmitysjärjestelmällä 4, joka termostaatin 5 avulla säättää reaktorin sisällön toivottuun lämpötilaan ja pitää vakiona. Reaktoriin 2 liittyvät putket 6 ja 7, joista ensimmäinen on yhteydessä varastoastiaan 8 happoa varten ja jäkimmäinen varastoastiaan 9 lipeälle. Molemmat putket 6 ja 7 on varustettu venttiilillä 10. Itsestään selvää on, että niiden tilalle, mahdollisesti myös lisäksi, on varustettu vastaavia kuljetuslaitteita, kuten pumput tms. Edelleen on reaktori 2 liitetty elektrodijohdolla 11 pH-mittariin 12, joka välittää reaktorissa 2 olevan nesteen vastaavan arvon.

Reaktorin 2 pohjajuoksutus on yhteydessä sulkuventtiilillä 13 varustetun johdon 14 kautta toiseen reaktoriin 15, jossa puolestaan edelleen on sekoitinlaite 16. Tähän reaktoriin 15

laskea säiliöön 17 sulkuventtiilillä 18 varustettu johto 19. Varastosäiliö 17 on tarkoitettu saastutusaineen ottoon. Ennen reaktorin 15 poisvirtausjohtoa 20 haarautuu sivukiertovirtaus 21, johon on järjestetty mittauslaite 23 saostuksen tehokkuuden mittaamiseksi. Tämä sivukiertovirta 21 avautuu jälleen johtoa 24 pitkin reaktoriin 15. Tämä sivukiertovirta 21 avautuu jälleen johtoa 24 pitkin reaktoriin 15.

Poisjuoksutusjohto 20 on varustettu sulkuventtiilillä 26, ja se johtaa laskeutusaltaaseen 27, missä sedimentti asettuu pohjalle, mistä se poistetaan aukon 28 kautta, kun taas yläfaasi dekantoidaan ja poistetaan johdon 29 kautta.

pH-mittari 12 ja mittauslaite 23 on kytketty johdolla 30 prosessitietokoneeseen 31, joka rekisteröi välitetyt mittausarvot ja vertaa mahdollisesti etusyötettyihin vertausarvoihin. Tämän tietokoneen 31 ulosotot 32 on kytketty sulkuventtiileihin 10, 13, 18, 26 ja palvelevat vastaavien ohjausimpulssien välitystä.

Menetelmä etenee suunnilleen seuraavalla tavalla:

Jäteliipeä johdetaan johtoa 1 pitkin reaktoriin 2, jossa se lämmitetään toivottuun lämpötilaan jatkuvasti sekoittaen. Samalla mittaa pH-mittari 12 reaktorin sisällön pH:n ja välittää tämän arvon tietokoneelle 31. Tämä vertaa vallitsevaa ohjearvoa ja antaa vallitsevan eron mukaisesti vastaavan impulssin yhdelle venttiileistä 10, jonka avaamisen yhteydessä otetaan vastaava kokeellinen etukäteen laskettu ja etukäteen ohjelmoitu määrä happoa tai emästä varastoastioista 8 tai 9 ja kuljetetaan reaktoriin 2. Tämä tapahtuma toistuu pääpiirteittäin vähäisellä pienenevällä lisäysmäärällä niin pitkään, että vallitseva arvo on yhtäpitävä ohjearvon kanssa. Tämä tila laukaisee tietokoneessa 31 uuden signaalin venttiilille 13, joka avautuu ja päästää reaktorin 2 sisällön 9 virtaamaan seuraavaan reaktio-

riin 15. Myös täällä pidetään reaktorin sisältö jatkuvassa liikkeessä sekoittimella 16. Koska sivukiertovirta 21 on yhteydessä reaktorin 15 sisukseen, pääsee neste mittauslaitteeseen 23, joka mittaa saostuksen tehokuuden. Tämä lukuarvo A_t 0 ilmoitetaan tietokoneelle missä sitä verrataan etukäteen annettuun ja -ohjelmoituun kokeelliseen arvoon. Tämä laukaisee signaalin venttiilille 18, joka avautuu ja antaa saostusaineen virrata varastosäiliöstä 17 reaktoriin 15. Muutaman minuutin viiveajan jälkeen mitataan saostuksen teho toistamiseen. Tämä mittausarvo A_t 1 kulkee tietokoneelle 31 ja aiheuttaa siellä uuden signaalin venttiilille 18 saostusaineen lisäysputkella 19, mistä nyt lisätään oleellisesti pienempi määrä. Kun näinollen mittauslaite 23 ilmoittaa uuden stabilisoidun saostusreaktion mittautuloksen, verrataan tätä mittausarvoa A_t 2 edellä olevaan tulokseen A_t 1. Jos ilmenee erotus sillä tavalla, että A_t 2 < A_t 1, on tämä osoitus edelleen jatkuvalle saotumisreaktiolle. Näinollen päästää tietokone 31 uudistuksen lisäyksen jonkin verran pienemmän määrän saostusainetta (polyimiiniä) varastosäiliöstä 17 reaktoriin 15. Tämä tapahtuma toistuu ajan-kohtaan t_4 asti. Täällä polyimiinilisäys pysäytetään ja lopuksi lisätään tärkkelysliuos varastosäiliöstä 17 reaktoriin 15, kunnes $A_n = A_{n-1}$ (maksimaalinen arvo). Tämä tapahtuma on esitetty kuvio 2.

Keksintöä valaistaan seuraavassa lähemmin esimerkein, jolloin tähdennetään, että kaikki esimerkkien esittämät tuntomerkit esiintyvät keksinnölle oleellisina.

Esimerkki 1

Klooriligniinin saostus klooraus- ja uuttovaiheiden valkaisujätevesistä

Saostus suoritettiin pH-arvossa 4,1 - 4,3 ja lämpötilassa 52°C.

Laskennan suodattamisen jälkeen mitattiin saostuksen yläfaasin UV-absorptio 280 nm:llä ja vertaamalla tätä mittausta mittaukseen nesteestä alkuhetkellä laskettiin klooriligniinin vähene-
misaste ja siten menetelmän puhdistussuorituskyky prosentteina. Klooriligniinin pitoisuus klooraus- ja uuttovaiheiden valkaisu-
jätevesissä on suoraan suhteellinen UV-absorptioon tällä
alueella.

Saostusaineena käytettiin seuraavia liuoksia:

- a) 2,5 %:inen polyimiini vesiliuos
- b) 1 %:inen kationisen tärkkelyksen vesiliuos
 - aa) substituutioaste 0,04 - 0,05 (Amijel)
 - bb) substituutioaste 0,18 - (K 1270 - 1)
- c) natiivitärkkelyksen 1 %:inen vesiliuos

Seuraavasta taulukko 1:stä on ilmeistä, että tärkkelyksen saostuskapasiteetti yksin ilman muiden polykationien lisäystä, kuten niitä tekniikan tasolla käytetään, on riippuvainen molekyylin kationisten ryhmien lukumäärästä: mitä korkeampi substituoaste, sitä enemmän klooriligniiniä saostuu otaksuttavasti muodostaa tärkkelyksen polykationin vastakkainasettuneen varautuneen klooriligniinin polyanionin kanssa veteen liukenemattoman polyelektrolyyttikompleksin, joka on verrattavissa muihin polyelektrolyyttikomplekseihin.

Seuraava taulukko 2 osoittaa tärkkelyslisäyksen merkityksen polyimiinillä tapahtuvassa saostuksessa, joka vaikuttaa keksinönmukaisella tavalla peräjälkeen tapahtuvalla saostuksella polyimiinillä ja sen jälkeen natiivitärkkelyksellä. Taulukko näyttää, että natiivitärkkelys aiheuttaa saostuksessa melkein 10 prosenttiyksikön parannuksen; heikosti kationisesti substituidulla tärkkelyksellä paranee saostus vielä edelleen. Yllättävällä tavalla on saostusteho heikosti kationisen substituidun tärkkelyksen Amijelin polyimiinin kanssa yhdessä käytettäessä parempi kuin yhdistetty vahvasti kationisesti sub-

tituoidun tärkkelyksen K - 1270 - 1 käyttö polyimiinin kanssa.

Taulukko 3 osoittaa eron käytettäessä polyimiiniä ja kationisesti substituoitua tärkkelystä samanaikaisesti verrattuna keksinnön mukaiseen peräjälkeen tapahtuvaan saostukseen.

Taulukko 1 (Vertailukoe)

Kloorausvaiheen jäteveden saostus erilaiset substituoituasteen omaavilla kationisilla tärkkelyksillä kuten myös natiivitärkkelyksellä. 20 ml 1 %:ista liuosta 1 l:aan jätevettä

Tärkkelystyyppi klooriligniinin väheneminen (%)		Substituutioaste
Natiivitärkkelys	0	0
helppoliukoinen		
Amijel	2	0,045
K-1270-1	28	0,18

Taulukko 2

Toisiaan seuraavat kloorausvaiheen jäteveden saostukset polyimiinillä ja sitten tärkkelyksellä. 1 litraan jätevettä lisättiin kulloinkin 1 ml 2,5 %:ista polyimiiniliuosta ja 20 ml 1 %:ista liuosta kulloinkin kyseessä olevaa tärkkelystuotetta.

Tärkkelystyyppi	Klooriligniinin väheneminen (%)
Kontrolli: polyimiini yksin	43
Polyimiinin - natiivi tärkkelys	52
Polyimiini - Amijel	68
Polyimiini - K - 1270 - 1	49

Taulukko 3

Kloorausvaiheen jäteveden saostus

Saostus kapasiteetin vertailu käytettäessä tärkkelys - polyimiini-seosta (1) ja lisättäessä polyimiini ja tärkkelys perä-jälkeen (2):

Saostusaine Klooriligniinin väheneminen (%)
(määrät kuten taul.1)

Polyimiini - Tärkkelys 43
(Amijel)- seos

Polyimiini - Amijel 68
peräjälkeen

Esimerkki 2

Seuraavassa valotetaan esimerkillä käsillä olevan menetelmän ensimmäistä vaihetta, joka viittaa ulkomaisen selluloosanvalmistajan valkaisujätevesien tasoille C ja E (C = kloorausvaihe, E = uuttovaihe). Jätevedellä oli seuraavat ekologisesti merkittävät parametrit:

CSB mg/l	2560
A 230 (pH 5,3)	19
A 280 (pH 5,3)	14
A 464 = värillisyyys	0,79
AOX (klooriorgaanisten yhdisteiden pitoisuus)mg/l	57
pH	7,2

Kymmenen litraa tätä jätevettä laitettiin reaktoriin 2 ja sekoittamalla 100 kierroksella /min nostettiin lämpötila toivotuun 50°C:een noin 15 minuutin sisällä. Tämän liuoksen 13

pH-arvo säädettiin yllä kuvaillulla mittaus- ja säätöjärjestelmällä pH-arvoon 5,2, mihin tarvittiin 15 ml 1 n rikkihappoa. Kun asetettu ohjearvo oli saavutettu siirrettiin liuos reaktoriin 15 ja sekoitettiin siellä jälleen 100 kierroksella/min, kun edeltävä reaktiosäiliö täytettiin uudellen jätevedellä ja valmistettiin jatkokäsittelyä varten. Ensiksi mitattiin optinen tiheys (A_{280}), jolloin liuosta pumpattiin sivukiertovirrassa 21 fotometrin 23 läpi noin 100 ml/min läpijuoksunopeudella.

Sitten lisättiin saostusaine polyimiini vakioläpijuoksunopeudella, nimittäin 10 - 20 ml minuutissa, ja reaktioseosta sekoitettiin vakionopeudella noin 200 kierrosta minuutissa. Heti polyimiinilisäyksen jälkeen muodostui klooriligniinipolyimiinikompleksi mikrohiutaleiden muodossa, mikä johti liuoksen sameuteen ja siten optisen tiheyden nousuun (t_0 :stä t_3 :een, kuvio 2).

Absorptiomaksimin A_3 saavuttamisen jälkeen absorptiokäyrä laskee jyrkästi alaspäin, koska edellen jatkuva pienenkin määrän lisä johti mikrohiutaleiden koaguloitumiseen makrohiutaleiksi. Tästä seuraa osittainen liuoksen kirkastuminen ja siten optisen tiheyden laskeminen.

Esimerkki 3: 2. Vaihe

Ajanhetkellä t_4 lopetetaan polyimiinin lisäys ja lisätään varastosäiliöstä 17 tärkkelysliuosta kuten esimerkissä 1, kunnes $A_n = A_{n-1}$, s.o., että $\frac{dA}{dt}$ lähestyy nollaa (maksimaalinen

suhde). Saostuksen kokonaistapahtuma on esitetty kuvio 2. Jos $\frac{dA}{dt}$ lähestyy nollaa, niin pysäytetään myös tärkkelyslisäys.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä anionisten epäpuhtauksien saostamiseksi jäteve-
sistä synteettisiä kationisia polymeereja käyttäen, t u n -
n e t t u siitä, että jätevedet ensin osittain käsitellään
synteettisillä kationisilla polymeereillä ja niin käsiteltyyn
jäteveteen lisätään lopuksi natiivia, hydrolysoitua tai
kationisesti substituoitua tärkkelys- tai hemiselluloosatuo-
tetta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että jätevedestä saostetaan halogenoituja esim.
sulfonoituja orgaanisia yhdisteitä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että synteettisenä kationisena polymeerinä käytetään
polyimiiniä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että käsittely suoritetaan pH-arvossa noin 2,5 - 8,5,
edullisemmin noin 3,5 - 5,5 ja edullisimmin noin 4 - 4,5.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että käytetään natiivia tai kationisesti substituoitua
tärkkelystä.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että saostus synteettisellä kationisella polymeerillä

keskeytetään, kun noin puolet - kolmasosa saostuvista aineista on tullut poistetuksi.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH-arvon säätö ja saostusaineen lisäys ohjataan prosessitietokoneella (31), jolloin saostuksen tehokkuus mitataan ja havaittu mittaus syötetään tietokoneeseen (31).

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mittausarvo määritetään saostusreaktorin (15) kanssa yhteydessä olevassa sivukiertokulussa (21).

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saostuksen teho määritetään mittaamalla optinen absorptio UV- tai näkyvällä alueella, johtokyky, sameus, osakoko tai Zeta-potentiaali.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mittaus tapahtuu UV-valolla.

11. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että myös jäteveden tulovirtaus saostusreaktoriin (15) ja ulosvirtaus reaktorista saavutetun saostuksen jälkeen laskeutusastiaan (27) ohjataan tietokoneella (15).

12. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioseos jätetään saostusainelisyksen jälkeen lyhyeksi ajaksi noin 2 - 3 minuutiksi reaktoriin (15).

13. Laite ainakin yhden patenttivaatimuksista 1 - 12 mukaisen menetelmän toteuttamiseksi, t u n n e t t u siitä, että reaktori (15) on liitetty pH-mittariin (23) ja sivukiertokulkuun (21, 24), jossa on laite (23) saostuksen tehon mittaamiseksi, ja että molemmat mittauslaitteet on kytketty tietokoneeseen (31), joka puolestaan on kytketty sulku-laitteisiin

(10, 18, 26) pH-reagensseja ja saostusainetta varten, kuten myös yhdysputkeen (26) reaktorin ja laskeutusaltaan (27) välillä.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että kaksi lämpötilasäädettyä reaktoria (2, 15), joista toinen (2) on tarkoitettu pH-arvon ja lämpötilan säätöön ja toinen (15) saostusreaktioon, on järjestetty peräjälkeen.

15. Patenttivaatimusten 1 - 14 mukaisen menetelmän käyttö selluloosa- tai paperiteollisuuden jätevesien puhdistukseen.

Patentkrav

1. Förfarande för utfällning av anjoniska föreningar av avfallsvatten genom att använda syntetiska katjoniska polymerer, k ä n n e t e c k n a t därav, att avfallsvattnet först dels behandlas med syntetiska katjoniska polymerer och till det på så sätt behandlade avfallsvattnet slutligen tillsättes nativa, hydrolyserade eller katjoniska substituerade stärkelse- eller hemicellulosaprodukter.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att halogenerade t.ex. sulfonerade organiska föreningar blir utfällda av avfallsvatten.
3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att polyimin användes som syntetisk katjonisk polymer.
4. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att behandlingen utförs vid pH-värdet av ca 2,5 till 8,5.
5. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att behandlingen utförs vid pH-värdet av ca 3,5 till 5,5.
6. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att behandlingen utförs vid pH-värdet av ca 4,0 till 4,5.
7. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nativ stärkelse användes.
8. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att katjoniskt substituerad stärkelse användes.

9. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att utfällningen slutförs med syntetisk katjonisk polymer när cirka hälften till en tredjedel av utfällbara substansen har avlägsnats.

10. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att regleringen av pH-värdet och tillsatsen av fällningsreagensen styrs med en process datamaskin (31), varvid effektiviteten av utfällningen utmätas och det observerade mätvärdet anges till datamaskinen (31).

11. Förfarande enligt patentkrav 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att mätvärdet förmedlas till den med utfällningreaktorn (15) bundna biströmningskanalen (21).

12. Förfarande enligt patentkrav 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att effektiviteten av utfällningen bestämmas genom mätning av den optiske absorptionen inom UV- eller synliga området, ledningsförmågan, grumligheter, partikelstorlekem eller Zeta-potentialen.

13. Förfarande enligt patentkrav 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att mätningar sker med UV-ljus.

14. Förfarande enligt patentkrav 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att även strömningen in av avfallsvattnet; utfällningsreaktorn (15) och strömningen ut från reaktorn efter skedda utfällningen till en sjunkningstank (27) styrs med en datamaskin (31).

15. Förfarande enligt patentkrav 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionslösningen får stå en kort tid av ca 2 till 3 minuter i reaktorn (15) efter slutförfarandet av utfällningsreagenstillförseln.

16. Anordning för genomförandet av förfarande enligt åtminstone ett av patentkraven 1 till 15, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktorn (15) är förenad med en pH-mätare (23) och en biströmningskanal (21, 24), åt vilken en apparat visar utfällningen för mätning av effekten, och att båda mätningssanläggningar är kopplade med en datamaskin (31), som åter igen är kopplad med spärrsystem (10, 18, 26) till pH- reagenser och fällningsreagensen såsom med föreningsledningen (27).

17. Anordning enligt patentkrav 16, k ä n n e t e c k n a t därav, att två temperaturjusterade reaktorer (2, 15) är ordnade efter varandra, av vilka den ena (2) tjänar pH-värde- och temperaturjusteringen och den andra (15) tjänar fällningsreaktionen.

18. Användandet av förfarande enligt patentkraven 1 - 15 för rening av cellulosa- och pappersindustrins avfallsvatten.

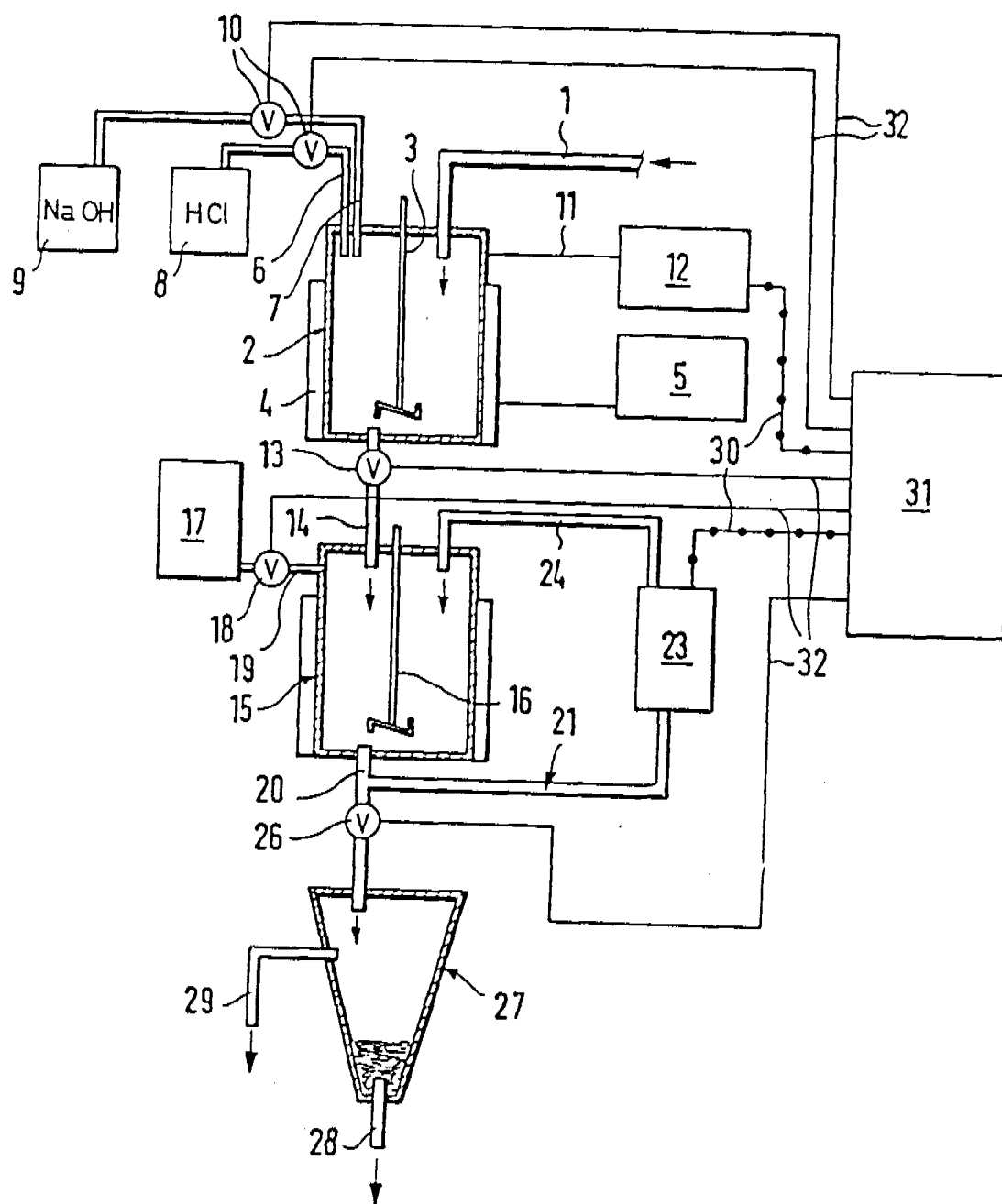


FIG. 1

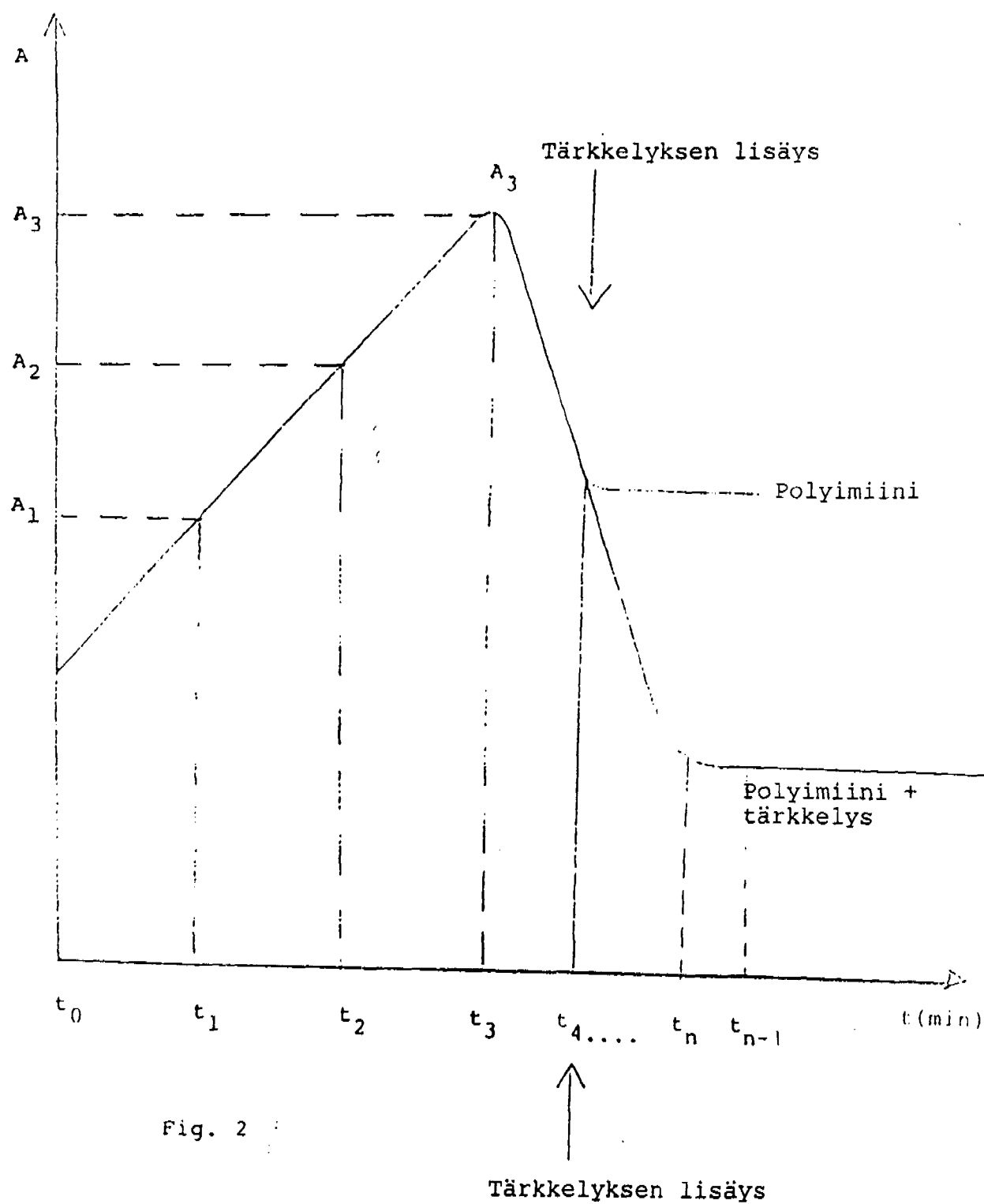


Fig. 2