



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **317844**

(13) **B1**

(51) Int CI⁷

C 02 F 1/68, 5/10 ,
C 08 L 3/02

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20025291	(86)	Innt.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2002.11.04	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2002.11.04	(30)	Prioritet	Ingen
(41)	Alm.tilgj	2004.05.05			
(45)	Meddelt:	2004.12.20			
(71)	Søker	Yara International ASA , Bygdøy alle 2, Postboks 2464 Solli, 0202 OSLO, NO			
(72)	Oppfinner	Anette Æsøy, Bergheimvegen 15, 3746 Skien, NO Kristian Haraldsen, Sneltvedtkroken 21, 3719 Skien, NO			
(74)	Fullmektig	Nina Westberg - Yara International ASA, Postboks 2464 Solli, 0202 OSLO, NO			

(54)	Benevnelse	Produkt for behandling av vann og avløpsvann og en fremgangsmåte for fremstilling av nevnte produkt			
(56)	Anførte publikasjoner	US 3,292,780 US 4,402,851 US 6,387,171			
(57)	Sammendrag				

Foreliggende oppfinnelse vedrører et produkt for behandling av vann og avløpsvann og en fremgangsmåte for fremstilling av nevnte produkt. Nevnte produkt omfatter høykationisk stivelsespulver og en saltløsning omfattende sjøvann og/eller salter omfattende toverdige ioner. Saltene er foretrukket CaCl₂ og/eller Ca(NO₃)₂ og/eller MgCl₂. Konsentrasjonen av saltløsningen er 5 - 50 g/l, foretrukket 10 - 40 g/l. Stivelsen er foretrukket potetstivelse og har > 10 % ladningstetthet (substitusjonsgrad). Stivelseskonsentrasjonen er 5 ~ 25 vekt %, foretrukket 15 - 25 vekt %. Viskositeten er 300 - 10000 cP (mPa s). Foretrukket 1000 - 5000 cP (mPa s). Produktet for behandling av vann og avløpsvann fremstilles ved å gradvis tilføre et høykationisk stivelsespulver i en saltløsning ved å anvende en høyskjærmikser.

5

10

Produkt for behandling av vann og avløpsvann og en fremgangsmåte for fremstilling av nevnte produkt.

Foreliggende oppfinnelse vedrører et produkt for behandling av vann og avløpsvann og
15 en fremgangsmåte for fremstilling av nevnte produkt.

Kjemisk behandling av avløpsvann omfatter koagulering og flokkulering. I koaguleringsfasen kan partiklene bli destabilisert av elektrostatisk nøytralisering av partikkeloverflaten, og noen få partikler samles i mikroflokker. Ved flokkuleringen danner større
20 oppsamlinger av mikroflokker makroflokker, som raskt kan separeres fra vannfasen ved for eksempel sedimentering eller flotasjon.

I kommunale og industrielle behandlingsanlegg utføres det meste av den kjemiske behandlingen med uorganiske metallsalter (jernklorid, jernsulfat, aluminiumklorid, prepolymert aluminiumklorid etc.). I tillegg er syntetiske kationiske polymere som polyamin og poly-diallyldimetylammoniumklorid (poly-DADMAC) anvendt som koagulant alene eller i kombinasjon med metallsalter. Også noen kationiske biopolymere, som for eksempel kitosan er anvendt som koagulanter. Justering av pH og tilsetning av uorganiske partikler er også anvendt for å oppnå koagulering og flokkulering. Varianter
30 av kationiske, anioniske og ikke-ioniske og polyakrylamider er anvendt som flokkuleringsmiddel.

Metallsalter har den ulempen at metallionene reagerer med vann og danner metallhydroksid. For eksempel vil Fe^{3+} danne $\text{Fe}(\text{OH})_3$, som vil forårsake en signifikant økning i slamproduksjonen, både i volum og tørrstoffmengde. En øket slamproduksjon fører til økte kostnader relatert til slambehandling, håndtering og eventuelt avsetning. Slam dannet med metallsalter er mindre egnet som et jordforbedringsmiddel i landbruket, pga. mulige tungmetallinnhold og kovalent binding av fosfat til metallionene. Metallsalter kan heller ikke gi den ønskede effekt på enkelte vann- og avløpskvaliteter pga. for eksempel pH, alkalitet, fett/oljeinnhold og suspenderte faststoff karakteristikk. I noen tilfeller er en urimelig høy dose metallsalter påkrevd for å oppnå den ønskede effekt.

10

Metallklorider er korrosive og fører til økte kostnader relatert til korrosjon på anlegg og ledningssystem. Metallsulfater kan føre til problemer relatert til biologisk hydrogenulfiddannelse under anaerobe forhold. I noen situasjoner er det også forskrifter for utslipp av sulfat- og kloridioner. Aluminiumioner er skadelige i for høye konsentrasjoner.

15

Det er spørsmål relatert til anvendelse av syntetiske polymere pga. økotoksikologiske effekter i miljøet så vel som til helse og sikkerhet relatert til håndtering av disse produktene. Syntetiske polymere slik som polyamin og poly-DADMAC blir ikke nødvendigvis tilstrekkelig brutt ned og høye konsentrasjoner i slam kan ha en negativ effekt på jordmonnstruktur og ved opptak av planter når slam anvendes som et jordforbedringsmiddel. I tillegg er produktene relativt dyre.

Polyakrylamid er generelt tungt biologisk nedbrytbar, og kommersielle produkter må merkes som karsinogene, pga. akrylamidrester i produktene.

25

Behandling av vann og avløpsvann med stivelse er kjent, og det ville være av interesse å anvende modifisert kationisk stivelse. Modifisert stivelse er fremstilt fra nativ stivelse, som er et rent og fornybart naturprodukt. Ved kationisering bindes ladete grupper til den native stivelsen, som gjør den egnet som en koagulant/flokkulant, og også kationisk stivelse kan brytes ned biologisk. Dette gjør den mer egnet enn syntetiske polymere og metallsalter når slam anvendes som et jordforbedringsmiddel og gir også bedre forhold for utslipp av behandlet vann til resipienter. Modifiseringen av kationisk stivelse gir stivelsen bedre effektivitet og er en kostnadseffektiv løsning sammenlignet med syntetiske

polymere pga. lavere dosering, og også sammenlignet med metallsalter pga. redusert slamproduksjon. Modifisert stivelse viser også bedre total yteevne enn syntetiske polymere og metallsalter på enkelte vann- og avløpsvannkvaliteter. Det ser ut til å virke som både koagulant og flokkulant.

5

Når stivelsespulver dispergeres i en vannfase, sveller stivelsespartiklene først ved fukting og absorpsjon av vann. Dette er en sen prosess som forsterkes av høy temperatur. Vanligvis oppløses derfor stivelse ved koking ved 95 °C i 30 – 60 minutter. Når stivelsespartiklene er vel svellet begynner de individuelle polymerkjedene å løses opp og løsningen vil fremstå mer eller mindre klar. Når løsningen kjøles til romtemperatur kan denne prosessen bli delvis reversert og føre til en løsning som er opak. Siden det er store utgifter relatert til oppvarming og koking av løsningen, så vel som tiden og volumene som kreves, ville det være av interesse å finne en metode for å modifisere stivelsen uten å måtte varme opp / koke stivelsesløsningen, siden dette ville gjøre anvendelse av kationisk stivelse som en koagulant en enklere og mer økonomisk løsning.

10
15

EP 0 737 210 B1 vedrører en fremgangsmåte for å fremstille kationiske stivelsesderivater i form av vannløsning, hvor stivelsesmolekylstrukturen er modifisert ved oksidasjon før kationiseringstrinnet. De faste stoffene i reaksjonsblandingen under kationiseringsreaksjonen holdes over 50 %, foretrukket over 55 %. Stivelsen tilsettes reaksjonsblandingen i pulverisert eller slurryform før kationiseringstrinnet og splittingen av stivelse utføres ved hjelp av en oksidant (peroksid). Kationiseringskjemikaliet er foretrukket 2,3-epoksypropyltrimetyl ammoniumklorid. Fremgangsmåten beskrevet i dette patentet gir relativt høye produksjonskostnader og er ikke særlig miljøvennlig pga. anvendelse av kjemikalier for å oksidere stivelsesmolekylene. NaOH tilsettes under kationiseringen, og dette vil gi et sluttprodukt med en høy pH, som må behandles med forsiktighet.

20
25

WO 99/61377 vedrører en fremgangsmåte for behandling av vandige strømmer omfattende biotørrstoff. Det er tilveiebrakt en fremgangsmåte som kan anvendes for å klargjøre hovedsakelig vandige strømmer og eventuelt separere biotørrstoff, særlig proteiner, fra matforedlingsoperasjoner, som omfatter å kontakte en vandig strøm omfattende biotørrstoff med et anionisk kolloid og en organisk polymer, for å flokkulere bio-

30

tørrstoff. Kationisk stivelse kan anvendes i kombinasjon med metallsalter og/eller aktivert silika, men stivelsen er ikke modifisert før bruk.

Remmer, J. and Eklund, D., Wochenbl. Papierfabr. 119, no. 21,: 855 – 859 (Nov. 15, 5 1991), beskriver absorpsjon av stivelse i overflateimpregnering. Hovedparameteren som influerer på den dynamiske absorpsjon av stivelse under overflateimpregnering er viskositeten av stivelsesløsningen, uten hensyn til fremgangsmåten for viskositetsjusteringen som anvendes (tørking eller modifisering av makromolekylær kjedelengde). Viskositet er også den dominerende temperaturavhengige variabel.

10

Hovedformålet med foreliggende oppfinnelse var å frembringe et produkt for behandling av vann og avløpsvann, som ville gi forbedret behandling av vannet og avløpsvannet og dermed forbedret vannkvalitet.

15 Et annet formål var at produktet skulle være naturlig basert, miljøvennlig og bionedbrytbart.

Et ytterligere formål var at produktet skulle være trygt å håndtere, være pH nøytralt og ikke inneholde noen giftige komponenter i seg selv eller ved nedbrytning.

20

Et ytterligere formål var å oppnå et produkt som ville gi lave behandlingskostnader.

Det var også et formål med den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av et produkt for behandling av vann og avløpsvann, som ville gi 25 lave produksjonskostnader.

Disse og andre formål ble oppnådd ved produktet og fremgangsmåten som beskrevet nedenfor. Oppfinnelsen er ytterligere karakterisert ved patentkravene.

30 Produktet består av et høykationisk stivelsespulver med > 10 % ladningstetthet (substitusjonsgrad) oppløst i en saltløsning. I prinsippet kan enhver nativ stivelse anvendes. Det ble funnet at stivelsespulveret foretrukket kunne være potetstivelse, og den mest foretrukne konsentrasjonen ble funnet å være 15 – 25 vekt %. Det ble overraskende funnet

at da salter med toverdige ioner ble anvendt, så var det mulig å oppnå den ønskede stivelsesløsningen. Saltløsningen kan være sjøvann, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , etc. eller blandinger derav. Viskositeten skulle være < 10000 cP (mPa s) ved temperaturer > 15 °C. Jo høyere konsentrasjonen av saltløsningen er, jo lettere vil stivelsespulveret løses opp.

Den høykonsentrerte stivelsesløsningen skulle foretrukket omfatte > 10 g/l mineralsalter fra sjøvann, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 etc. eller blandinger derav, og > 5 vekt % stivelsespulver med ladningstetthet (substitusjonsgrad) > 10 %. Stivelsesløsningene hadde en pH i området 4 – 8.

Produktkvaliteten ble kontrollert ved sluttviskositet og funksjonalitet som en koagulant og flokkulant for partikkelfjerning i avløpsvannbehandling. Funksjonalitetstester ble utført ved standard jartester hvor en 1 liters avløpsvannprøve ble tilsatt spesifiserte mengder stivelsesløsning og turbiditeten eller suspendert tørrstoffinnhold av den klare vannfasen ble målt etter flokkulering og bunnfelling. Jartestforholdene var 30 sek. blanding ved høy hastighet (500 rpm), 10 min. blanding ved lav hastighet (50 rpm) og 15 min. bunnfelling.

Det ble funnet at en høyskjærmikser kunne anvendes til å blande stivelsespulver og en saltløsning for å fremstille en høykonsentrert stivelsesløsning med utmerkede egenskaper som koagulant/flokkulant for vannbehandling. Stivelsespulveret ble gradvis tilført saltløsningen ved å anvende en høyskjærmikser.

Behandlingen med en høyskjærmikser ble til å begynne med anvendt for å kutte polymerkjedene i kortere enheter, siden dette var vist å være gunstig for syntetiske koagulanter i tidligere studier. Effekten av høyskjærmikseren observeres som redusert viskositet på polymerløsningen, og det antas at dette er forårsaket av nedbrytning av makromolekylene. Høyskjærmikseren kan også ha andre effekter, og én kan være at den fremmer oppløsningsprosessen. Hvis dette er tilfelle er kanskje ikke koking av stivelsesløsningen nødvendig, og anvendelsen av kationisk stivelse som koagulant vil da være en enklere og mer økonomisk løsning.

Funksjonen til høyskjærmikseren var å generere en effektiv koagulant ved å kutte makromolekylkjeden av stivelse for å redusere viskositeten til løsningen til et praktisk nivå for anvendelsen (<10000 cP (mPa s)).

- 5 Funksjonen til saltløsningen var å gjøre oppløsningen av stivelse enklere, for å være i stand til å produsere den høykonsentrerte løsningen, ha en positiv effekt på produktstabiliteten, og ha en positiv effekt på produktfunksjonen som en koagulant.

Funksjonen av å gradvis tilføre pulver var å optimalisere funksjonen til høyskjærmaski-
10 nen ved å holde viskositeten innenfor et nivå som resulterte i en effektiv stivelseskutting og å være i stand til å fremstille en høykonsentrert løsning.

Den foreliggende oppfinnelse vil i sitt videste omfang omfatte et produkt for behandling av vann og avløpsvann, hvor nevnte produkt omfatter høykationisk stivelsespulver opp-
15 løst i en saltløsning omfattende sjøvann og/eller salter omfattende toverdige ioner, hvor de oppløste stivelsespolymerkjedene er kuttet i kortere enheter. Saltene kan være CaCl_2 og/eller $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ og/eller MgCl_2 . Konsentrasjonen av saltløsningen er 5 – 50 g/l, foretrukket 10 – 40 g/l. Det kationiske stivelsespulveret har > 10 % ladningstetthet (substitusjonsgrad). Stivelsespulveret er foretrukket potetstivelse, og stivelseskonsentrasjonen
20 er 5 – 25 vekt %, foretrukket 15 – 25 vekt %. Viskositeten er 300 – 10000 cP (mPa s), foretrukket 1000 – 5000 cP (mPa s).

Oppfinnelsen omfatter også en fremgangsmåte for fremstilling av et produkt for be-
handling av vann og avløpsvann, hvor høykationisk stivelsespulver og en saltløsning
25 omfattende sjøvann og/eller salter omfattende toverdige ioner blandes i en høyskjær-
mikser hvor de oppløste stivelsesmolekylene kuttes i kortere enheter for å holde viskosi-
teten < 10000 cP (mPa s) ved temperaturer > 15 °C. Viskositeten er foretrukket 1000 –
5000 cP (mPa s). Pulver til væske tilførselshastighet er > 100 kg/m³ h. Produksjonstem-
peraturen er 50 – 100 °C, foretrukket 60 – 80 °C.

30

Oppfinnelsen er ytterligere beskrevet og forklart i de følgende figurer og eksempler.

Fig. 1 viser et system for fremstilling av en høykonsentrert stivelsesløsning.

- Fig. 2 viser forholdet mellom stivelseskonsentrasjon og viskositet ved forskjellige temperaturer.
- 5 Fig. 3 viser sammenligning av funksjonaliteten av forskjellige stivelsesløsninger (5 – 20 vekt %) i henholdsvis sjøvann og CaCl_2 .
- Fig. 4 viser sammenligning av funksjonaliteten av en 18 vekt % stivelsesløsning fremstilt i fullskala med en in-line mikser og en 0,5 vekt % løsning fremstilt i labskala i et 1 liters begerglass.
- 10 Fig. 5 viser forholdet mellom behandlingstid, temperatur og viskositet for en fullskala produksjon av en 15 vekt % stivelsesløsning.
- 15 Fig. 1 viser et produksjonsanlegg for fremstilling av høykonsentrerte stivelsesløsninger. Stivelsespulver føres fra et stort pulverlagringssystem 1 til en høyskjærmikser 2 hvor det gradvis tilføres i en saltløsning, som ledes til høyskjærmikseren 2 fra en blande/holdetank 3 utstyrt med en mikser 4 og en kjøleanordning 5. Den sentrale delen av produksjonsanlegget er høyskjærmikseren 2. Høyskjærmikseren 2 skulle foretrukket
- 20 være en in-line turbo mikser med høye skjærkrefter hvor væske og pulver umiddelbart og effektivt blandes. Skjærkreftene må være tilstrekkelige til å holde viskositeten < 10000 cP (mPa s) ved temperaturer > 15 °C med en pulver til væske tilførselshastighet >100 kg/m³ h. Dette krever en høyskjærmikser med kraft > 15 kW. Temperaturen i stivelsesløsningen øker med økende konsentrasjon i produksjonen. Produksjonsanord-
- 25 ningen inkluderende høyskjærmikseren 2 skulle være i stand til å virke ved temperaturer opptil 70 – 100 °C. Høy temperatur er positivt for oppløsningseffektiviteten og produktstabiliteten. Produksjonstemperaturen skulle være > 50 °C, foretrukket 60 – 80 °C.
- Stivelsesløsningen resirkuleres over høyskjærmikseren 2 via blande/holdetanken 3. Resirkuleringen kan forenkles ved høyskjærmikseren 2 eller ved en ekstra pumpe 6. I blande/holdetanken 3 må væsken blandes kraftig for å oppnå en homogen løsning og sikre at hele væskevolumet blir tilstrekkelig behandlet av høyskjærmikseren 2. Resirkuleringsstrømmen må være stor nok til å pumpe hele volumet gjennom høyskjærpumpen 6 mer
- 30

enn 50 ganger. Produksjonen kan være satsvis eller kontinuerlig. Den tilvirkede stivelsesløsningen ledes fra blande/holdetanken 3 til en større lagringstank 7.

Behandlingstiden med høyskjærmikseren 2 skulle generelt være 5 minutter eller mer for en stivelseskonsentrasjon på 5 vekt %, og generelt én time eller mer for en stivelseskonsentrasjon på 25 vekt %. Den nødvendige modifiseringstiden vil bli litt lenger for en kontinuerlig prosess enn for en satsvis prosess.

Eksempel 1

10 Et labskalaforsøk ble utført hvor stivelsesløsninger ble tilberedt både statisk, hvor kationisk stivelsespulver ble tilsatt gradvis til et begerglass med en høyskjærmikser og in-line, hvor kationisk stivelsespulver ble tilsatt gradvis til en løsning som ble pumpet gjennom en høyskjærmikser. Ved den statiske metoden ble hele væskevolumet blandet kontinuerlig. Ved in-line metoden måtte man sikre nok gjennomstrømninger i høyskjærmikseren til å oppnå de ønskede effektene. Forsøket ble utført for å evaluere forskjellen mellom statiske og in-line systemer med hensyn til nødvendig modifiseringstid og modifiseringseffektivitet.

Kationisk potetstivelsespulver ble blandet med sjøvann. Stivelseskonsentrasjonen ble 20 variert og endringer i viskositet ble målt som funksjon av tid. Produksjonstemperaturen var ca. 60 – 80 °C, og etter blandingen ble løsningene nedkjølt til 20 °C. Produktene ble undersøkt som koagulanter/flokkulanter på masse og papir avløpsvann ved å anvende jartester. Jartestforholdene var 30 sekunders miksing ved høy hastighet (500 rpm), 10 min. miksing ved lav hastighet (50 rpm) og 15 min. bunnfelling. Forholdene ved 25 modifiseringen av stivelse og resultater er vist i Tabell 1.

Tabell 1 viser forsøksforhold og resultater fra et labskalaforsøk (statisk og in-line system) med forholdene mellom stivelseskonsentrasjon, forskjellig modifiseringstid, sluttviskositet ved 20 °C, og resultater fra forsøk av stivelsesprodukt kvalitet som 30 koagulant / flokkulant på masse og papir avløpsvann.

Tabell 1

Høyskjær labmikser (Silverson)	Effekt 0,25 kW	Statisk	Statisk	Statisk	In- line	In-line
Konsentrasjon	Vekt % stivelse	4,8	9,1	18,7	9,7	18
Volum	Liter	0,8	0,7	1	1	1
Mod. Tid	Minutter	25	25	55	38	113
Sluttviskositet	cP (mPa s)	76	535	6500	455	3900
Kvalitet på stivelsesprodukt som koagulant / flokkulant på masse og papir avløpsvann	Effekt på turbiditet fjerning	Utmerket	Bra	Moderat	Bra	Utmerket

Som kan sees fra Tabellen, øker den påkrevde modifiseringstiden med økende konsentrasjon av stivelsespulver. Den nødvendige modifiseringstiden var litt lenger i en in-line mikser hvor stivelsesløsningen ble resirkulert gjennom høyskjærmikseren enn i et statisk høyskjærmikser system. Tabellen viser at utilstrekkelig modifiseringstid, som målt ved produktkvalitet som koagulant / flokkulant, resulterer i høyere viskositet. Den ønskede modifiseringstiden i et fullskala produksjonsanlegg vil bli regulert av produksjonssystem, produktfunksjonalitet og produkthåndtering.

10

Eksempel 2

Stivelsesmodifiseringsforsøk ble utført i et 1 liter begerglass med en statisk mikser med en behandlingstid tilstrekkelig til å nå den ønskede stivelseskvalitet med hensyn til effekten som en koagulant / flokkulant, henvisst til som "Utmerket" i Eksempel 1. Kationisk potetstivelsespulver ble tilsatt gradvis til sjøvann inntil konsentrasjoner på omtrent 5 vekt %, 10 vekt % og 17 – 20 vekt % var nådd. Produksjonstemperaturen var omtrent 60 – 80 °C. Løsningene ble nedkjølt til 40, 30 og 20 °C, og ved hver temperatur ble viskositeten målt for de forskjellige løsningene.

Fig. 2 viser forholdet mellom stivelseskonsentrasjon og viskositet ved 20, 30 og 40 °C med sjøvann anvendt som saltløsning. Som kan sees fra Figuren, gir en stivelseskonsentrasjon på omtrent 10 vekt % viskositeter i området 300 – 600 cP (mPa s). Stivelseskonsentrasjoner på omtrent 17 – 20 vekt % gir viskositeter i området 2000 – 7000 cP (mPa s). Innen samme stivelseskonsentrasjonsområde er viskositeten høyest når temperaturen er 20 °C og de laveste viskositetsverdiene oppnås ved 40 °C. Generelt øker viskositeten med synkende temperaturer.

Eksempel 3

- 10 Tre ulike konsentrasjoner av stivelsesløsninger ble tillaget ved å blande kationisk potetstivelsespulver med sjøvann. Konsentrasjonene av stivelsesløsningene var 10 vekt %, 15 vekt % og 20 vekt %. To forskjellige stivelsesløsninger ble tillaget ved å blande det kationiske potetstivelsespulveret med en 20g/l CaCl₂ løsning. Stivelseskonsentrasjonene var 15 vekt % og 20 vekt %. Funksjonaliteten til disse fem stivelsesløsningene ble
- 15 sammenlignet ved jartester på avløpsvann fra en masse- og papirfabrikk. Jartester ble utført i 1 liters begerglass med 30 sekunders blanding (500 rpm), 10 min. flokkulering (50 rpm) og 15 min. bunnfelling. Doseringen av stivelsesløsningene tilsvarte 20 - 120 ppm som stivelse (ikke som ppm av løsningen).
- 20 Stivelsesløsningene ble bearbeidet 20 – 40 minutter i 1 liters begerglass med en høy-skjærmikser. Temperaturen under blandingen var omtrent 60 – 80 °C. Jo lenger bearbeidingstid jo mer effektivt vil stivelsesproduktet bli pga. den mer komplette modifiseringen av stivelsesmakromolekylene. Over en viss modifiseringstid blir det ikke oppnådd noen forbedringer. Med tilstrekkelig bearbeidingstid, som avhenger av konsentrasjonen og produksjonssystemet, skulle det generelt ikke være noen forskjell mellom stivelsesproduktene fremstilt med forskjellige saltløsninger. Etter modifiseringen ble løsningene nedkjølt til romtemperatur (20 °C) og produktene ble undersøkt som koagulanter / flokkulanter på masse og papir avløpsvann ved å anvende en jartest.
- 25
- 30 Fig. 3 viser resultatene av jartestene på masse og papir avløpsvann hvor henholdsvis 10 vekt %, 15 vekt % og 20 vekt % stivelsesløsninger ble fremstilt med sjøvann og 15 vekt % og 20 vekt % stivelsesløsninger med CaCl₂ (20 g/l). Turbiditeten etter koagulering / flokkulering og bunnfelling (FAU) er vist som funksjon av stivelsesdose (ppm).

Resultatene viser at turbiditeten effektivt reduseres allerede ved 20 ppm og optimal behandlingseffektivitet oppnås ved en dosering på 40 – 60 ppm stivelse, som er ganske gunstig relativt til anvendelse av metallsalter. Det er ingen signifikant forskjell i produktkvalitet som koagulant / flokkulant når sjøvann eller CaCl_2 anvendes som saltløsning. Variasjonen i turbiditet mellom de forskjellige produktene er sannsynligvis et resultat av utilstrekkelig modifisering av den kationiske stivelsen.

Eksempel 4

Et forsøk ble utført for å sammenligne funksjonaliteten av stivelsesløsninger fremstilt i et 1 liters begerglass med en statisk mikser med en stivelsesløsning fremstilt i fullskala med en in-line mikser. I tillegg var stivelseskonsentrasjonene betydelig forskjellig for å undersøke hvordan dette påvirket funksjonaliteten av stivelsesproduktet som koagulant / flokkulant. En 0,5 vekt % stivelsesløsning ble fremstilt med en statisk mikser i et 1 liters begerglass og en 18 vekt % stivelsesløsning ble fremstilt med in-line i et fullskala anlegg som vist i Fig. 1. En 0,5 vekt % stivelsesløsning ble undersøkt selv om en slik lav konsentrasjon ikke vil være av praktisk anvendelse. I begge løsningene ble kationisk potetstivelse blandet med sjøvann og modifiseringstiden var tilstrekkelig til å oppnå den optimale funksjonalitet til produktet som koagulant / flokkulant, omtrent 2 minutter for 0,5 vekt % løsningen i labskala og omtrent én time for 18 vekt % løsningen i fullskala anlegget. Temperatur under blanding var omtrent 60 – 80 °C, og etter blandingen ble løsningene nedkjølt til romtemperatur (20°C), og undersøkt som koagulanter / flokkulanter på masse og papir avløpsvann med jartester.

Fig. 4 viser resultatene fra jartestene med avløpsvann fra en masse- og papirfabrikk med 18 vekt % stivelsesløsningen fremstilt med in-line mikser i fullskala (in-line) og 0,5 vekt % stivelsesløsningen fremstilt i et 1 liters begerglass med statisk mikser (labskala, batch). Turbiditeten etter flokkulering og bunnfelling (FAU) er vist som en funksjon av stivelsesdosering (ppm). Som kan sees fra Figuren er stivelsesproduktene som er fremstilt i labskala og fullskala med betydelig forskjellige konsentrasjoner i god overensstemmelse. Dette betyr at produktfunksjonaliteten ikke er sensitiv til produksjonsmetoden og konsentrasjon av stivelsesløsning.

Eksempel 5

Et forsøk ble utført i et fullskala anlegg (som vist i Fig. 1) for å undersøke effekten av tilførsel av kationisk stivelsespulver og behandlingstid på viskositet og temperatur. En 15 vekt % stivelsesløsning ble fremstilt fra kationisk potetstivelsespulver og sjøvann.

- 5 Det kationiske potetstivelsespulveret ble tilsatt satsvis til løsningen. Løsningen ble nedkjølt mellom hver tilsats av stivelsespulver.

Fig. 5 viser forholdet mellom behandlingstid (minutter), temperatur (°C) og viskositet (cP (mPa s)) i fremstilling av en 15 vekt % stivelsesløsning i sjøvann. Fra Fig. 5 sees det at viskositeten øker med hver tilsats av stivelsespulver og at den avtar ganske raskt som resultat av høyskjær blandingen. Temperaturen øker gradvis med behandlingstid, men øker generelt mer ved høyere viskositet ved tilsats av stivelsespulver. I et fullskalaanlegg vil det være viktig å finne den rette balansen mellom tilførselshastighet av stivelsespulver, viskositet og temperaturøkning.

15

Produktet ifølge oppfinnelsen er utmerket som en koagulant / flokkulant for vann og avløpsvann behandling alene eller i kombinasjon med andre kjemikalier. For behandling av kommunalt avløpsvann kan produktet typisk kombineres med en minimal dose av metallsalt (jern eller aluminium) for å oppnå gode resultater med lavere slamproduksjon. For masse og papir avløpsvann fungerer det godt alene eller kan kombineres med en flokkulant, for eksempel polyakrylamid eller aktivert silika, for forbedret slamseparasjon. For avløpsvann fra meierier og oljeholdig vann viser det utmerket yteevne med aktivert silika.

- 25 Fordeler med produktet og fremstillingsmåten er lavere behandlingskostnader i forhold til andre tilgjengelige stivelsesbaserte produkter. Produktet gir forbedret behandling av vann og avløpsvann. Produktet er også miljøvennlig, bionedbrytbart og trygt å håndtere, det er pH nøytralt og omfatter ingen giftige komponenter.

Patentkrav

1. Produkt for behandling av vann og avløpsvann,
5 karakterisert ved at
nevnte produkt omfatter høykationisk stivelsespulver oppløst i en saltløsning
omfattende sjøvann og/eller salter omfattende toverdige ioner, hvor de oppløste
stivelsespolymerkjedene er kuttet i kortere enheter.

- 10 2. Produkt ifølge krav 1,
karakterisert ved at
saltene er CaCl_2 og/eller $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ og/eller MgCl_2 .

3. Produkt ifølge krav 1,
15 karakterisert ved at
konsentrasjonen av saltløsningen er 5 – 50 g/l.

4. Produkt ifølge krav 3,
karakterisert ved at
20 konsentrasjonen av saltløsningen er 10 – 40 g/l.

5. Produkt ifølge krav 1,
karakterisert ved at
det kationiske stivelsespulveret har > 10 % ladningstetthet (substitusjonsgrad).
25

6. Produkt ifølge krav 1,
karakterisert ved at
stivelsespulveret er potetstivelse.

- 30 7. Produkt ifølge krav 1,
karakterisert ved at
stivelseskonsentrasjonen er 5 – 25 vekt %.

8. Produkt ifølge krav 7,
karakterisert ved at
stivelseskonsentrasjonen er 15 – 25 vekt %.
- 5 9. Produkt ifølge krav 1,
karakterisert ved at
viskositeten er 300 - 10000 cP (mPa s).
10. Produkt ifølge krav 9,
10 karakterisert ved at
viskositeten er 1000 – 5000 cP (mPa s).
11. Fremgangsmåte for fremstilling av et produkt for behandling av vann og av-
løpsvann,
15 karakterisert ved at
et høykationisk stivelsespulver og en saltløsning omfattende sjøvann og/eller
salter omfattende toverdige ioner blandes i en høyskjærmikser hvor de oppløste
stivelsespolymerkjedene kuttes i kortere enheter for å holde viskositeten <
10000 cP (mPa s) ved temperaturer > 15 °C.
20
12. Fremgangsmåte ifølge krav 11,
karakterisert ved at
viskositeten holdes mellom 1000 – 5000 cP (mPa s).
- 25 13. Fremgangsmåte ifølge krav 11,
karakterisert ved at
pulver til væske tilførselshastighet er > 100 kg/m³ h.
14. Fremgangsmåte ifølge krav 11,
30 karakterisert ved at
produksjonstemperaturen er 50 – 100 °C.

15. Fremgangsmåte ifølge krav 14,
karakterisert ved at
produksjonstemperaturen er 60 – 80 °C.

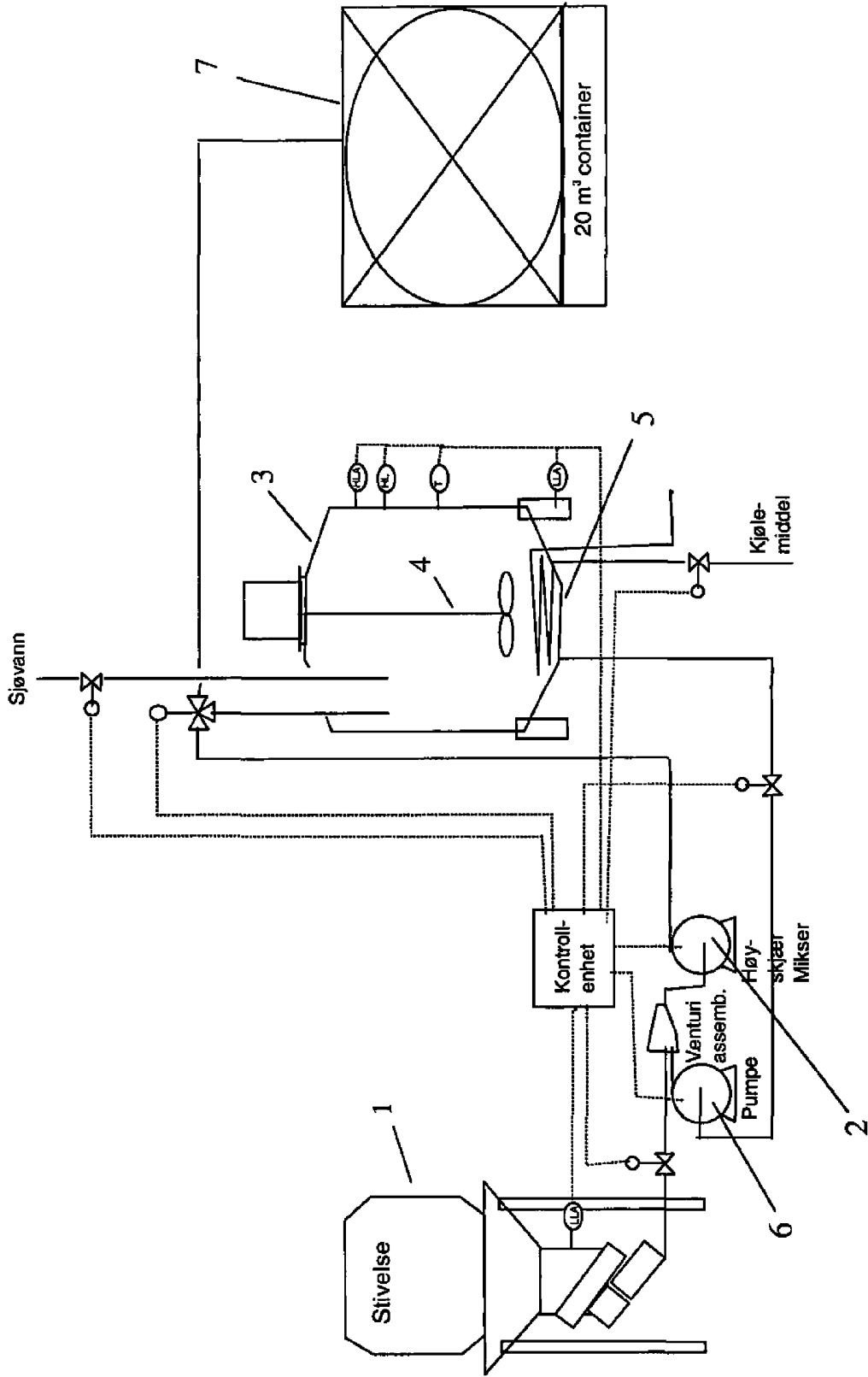


Fig. 1

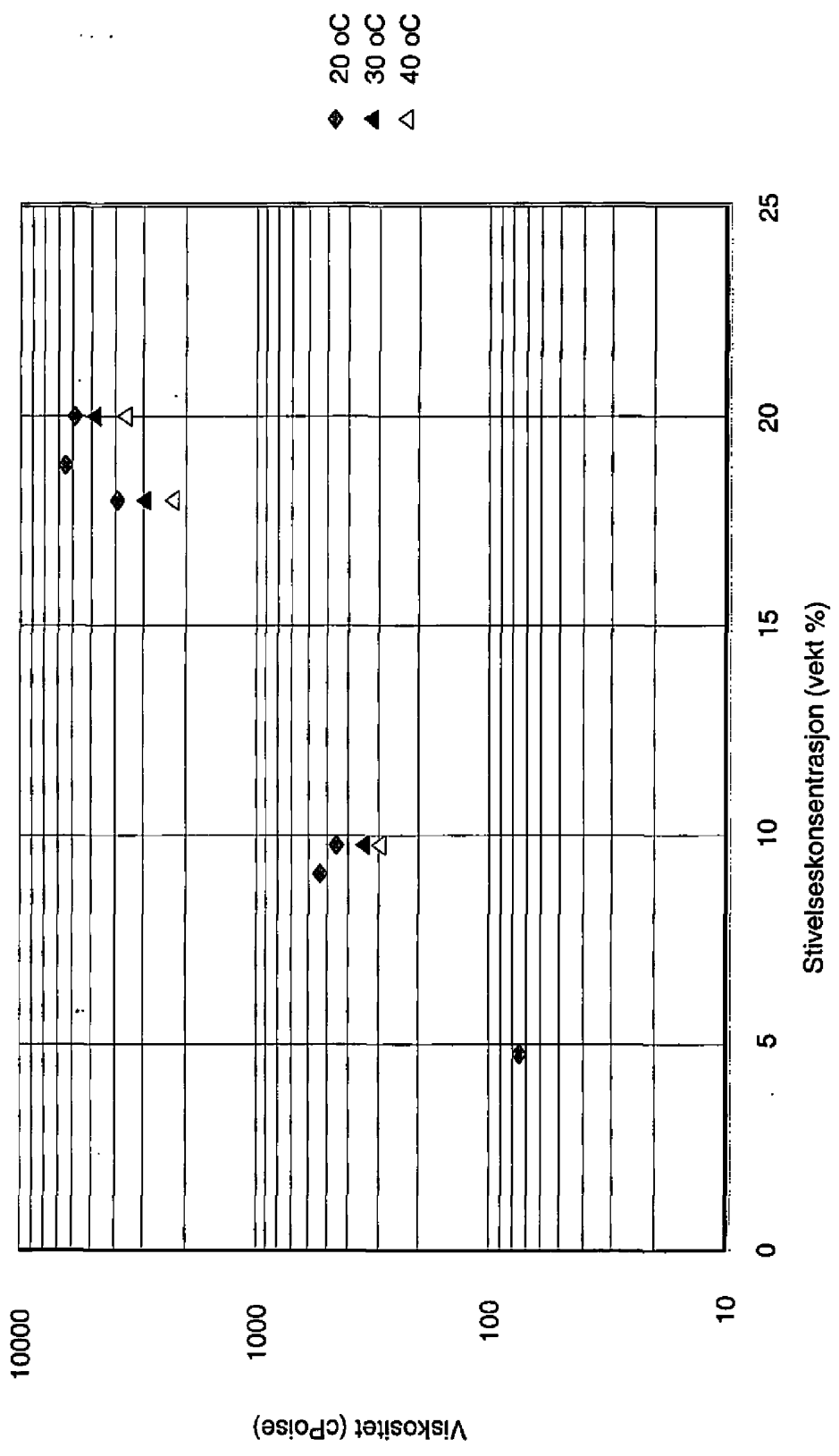


Fig. 2

Forsøk med forskjellige stivelsesløsninger

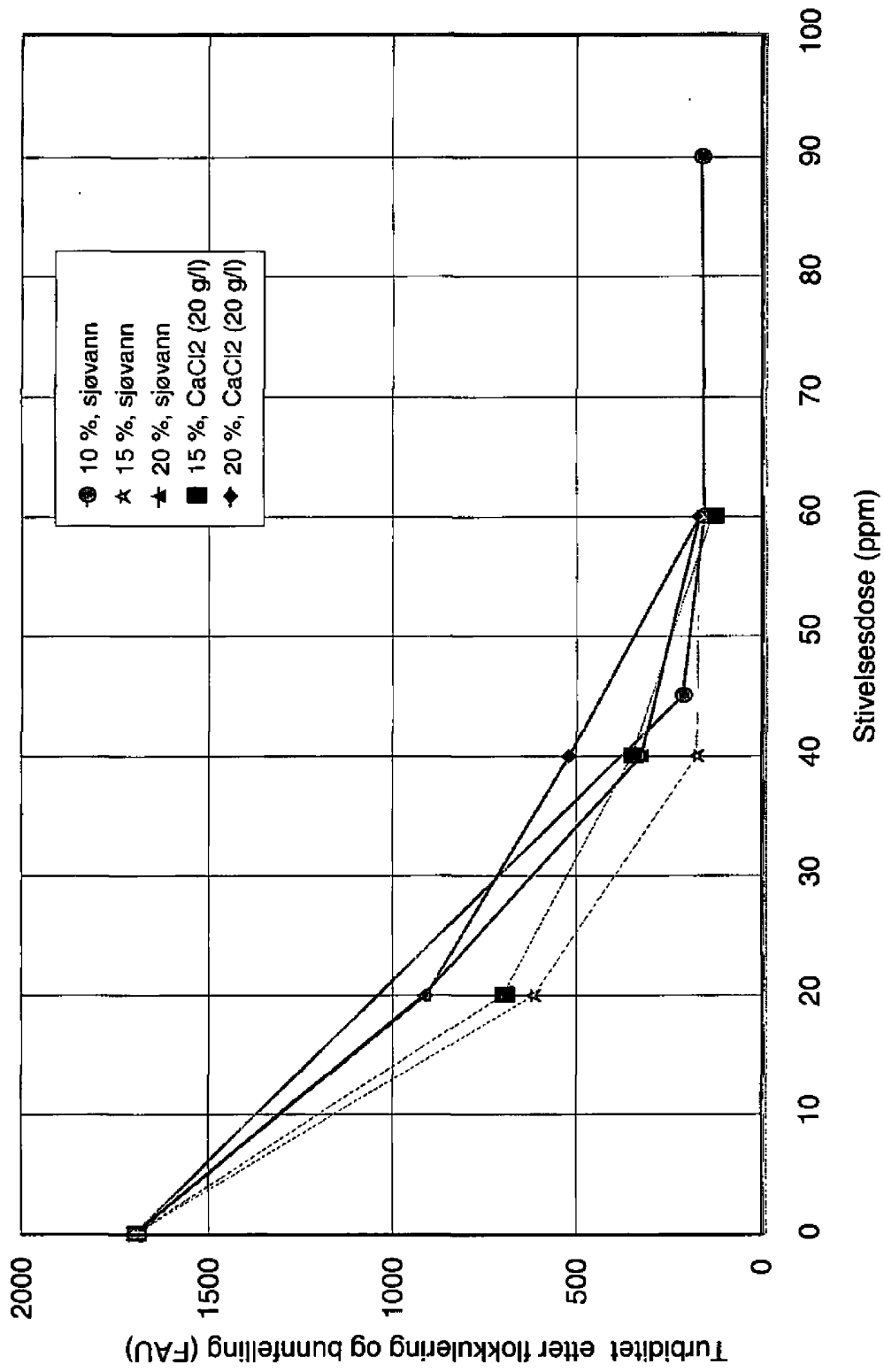


Fig. 3

Jarstester av stivelse fremstilt i fullskala vs labskala

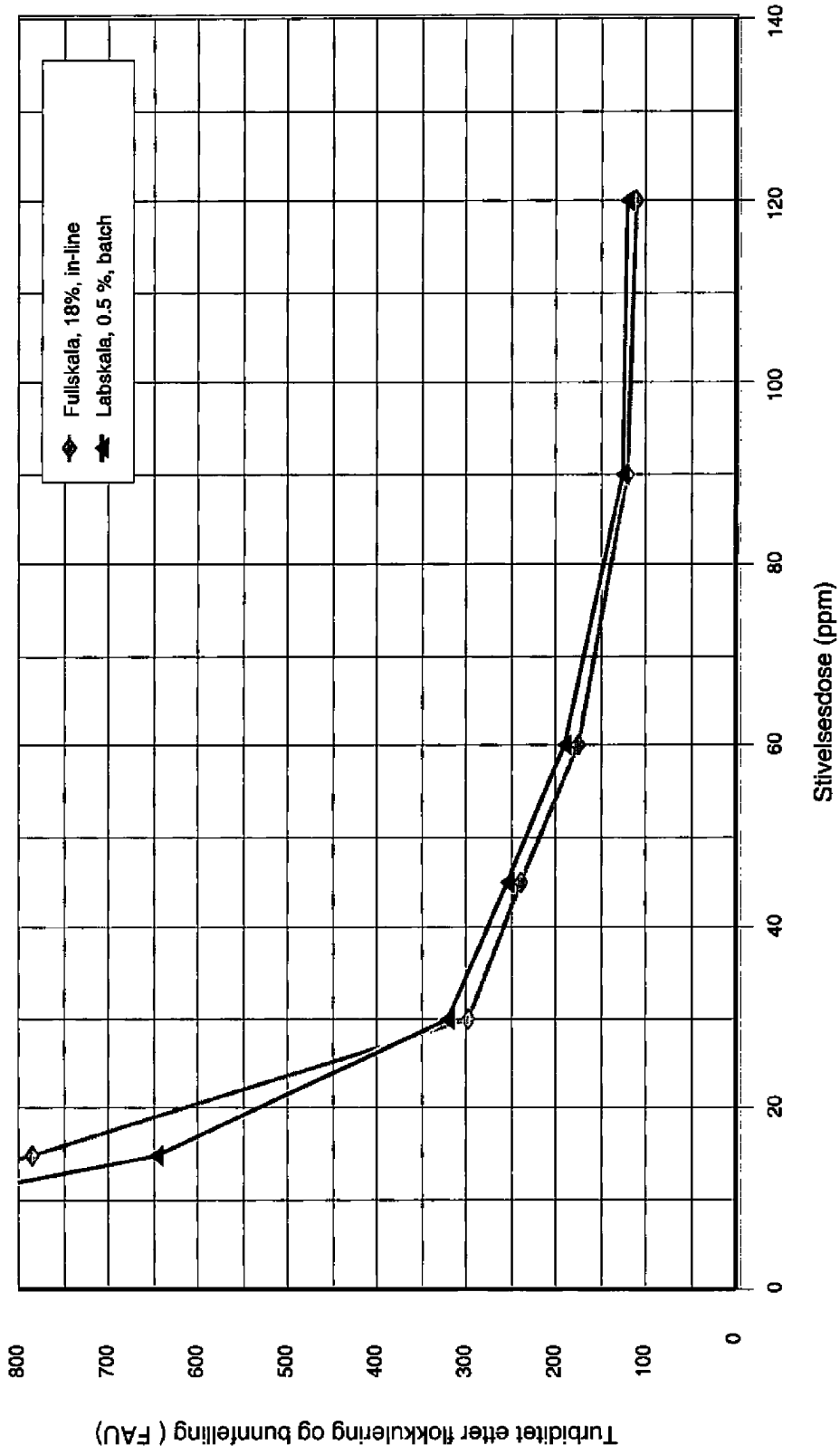


Fig. 4

Fullskala produksjon av 15% stivelsesløsning
 Løsning kjøles ned mellom hver tilfats av stivelsespulver
 Viskositet øker ved hver tilfats av stivelsespulver

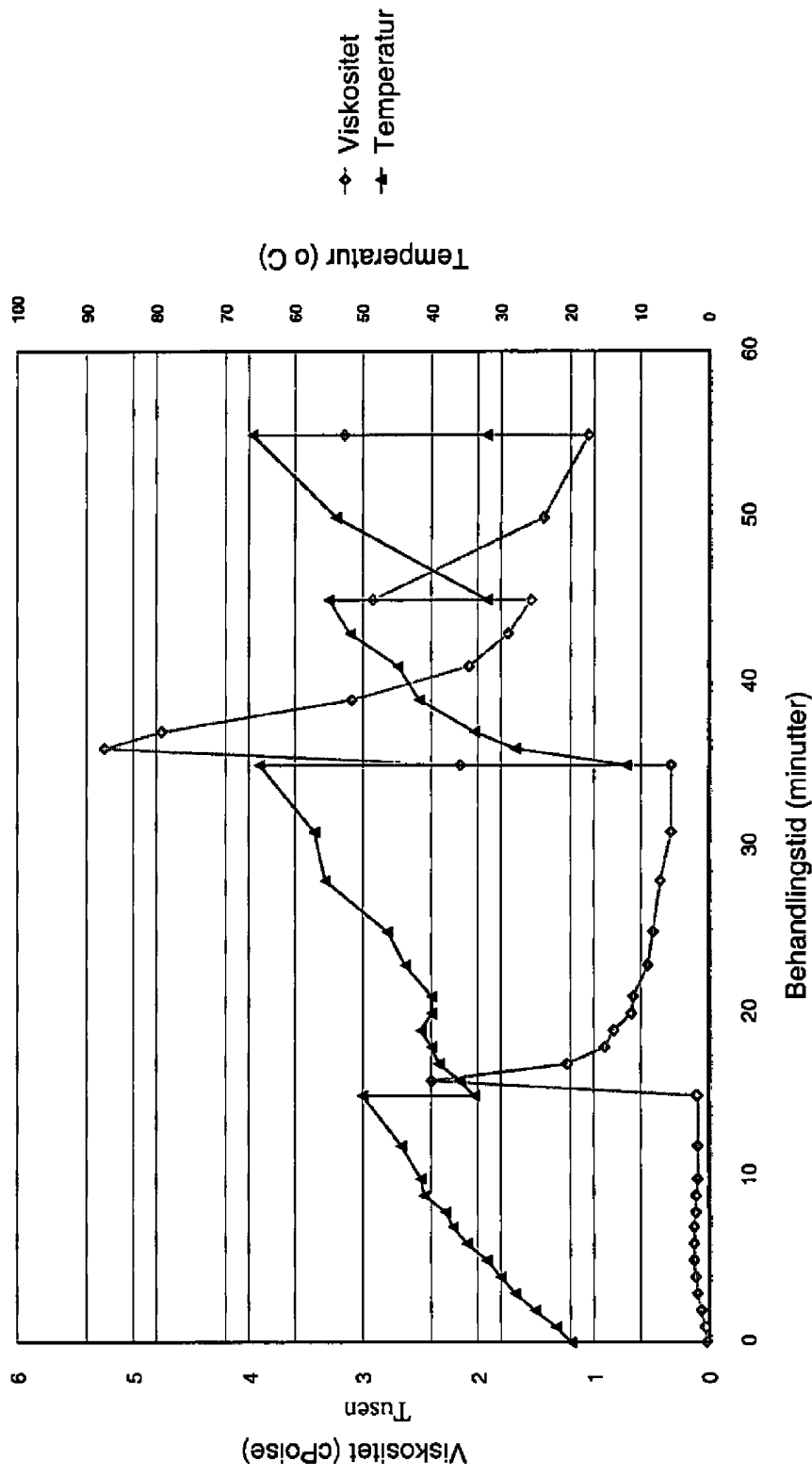


Fig. 5