

Környezetbarát keményítőszármazékok előállítása és alkalmazása a környezet védelme érdekében

Dencs Béla*, Dencs Béláné, Marton Gyula****

**Hydra 2002 Kutató, Fejlesztő és Tanácsadó Kft., Veszprém*

***Veszprémi Egyetem, Vegyipari Műveleti Tanszék*

A Veszprémi Egyetem Vegyipari Műveleti Tanszékén már hosszú ideje foglalkozunk biomassza vegyipari célú hasznosításával, ezen belül több mint tíz éve keményítő kémiai módosításával. A Nemzeti Kutatási Fejlesztési Programok 2001 keretében 2 éve megindult egy kutatási-fejlesztési projekt, mely intézményesítette az addig alkalmanként együttműködő partnerek közös munkáját.

1. Célkitűzés

A projekt célja olyan keményítő alapú biopolimer termékcsalád kifejlesztése, melynek tagjai az emberek egészsége és a környezet védelme érdekében használhatók az ipar, a mezőgazdaság, ill. az ivóvíz- és szennyvíztisztítás területén.

Az ipar területén jelenleg használt szintetikus polimerek környezeti hatásra nem bomlanak le, a gyártás során bennmaradó monomerek miatt általában mérgezőek. A keményítő természetes polimerjeit kémiai módosítással képessé tehetjük arra, hogy a szintetikus polimereket részben, vagy teljesen helyettesítsék bizonyos alkalmazási területeken.

A polimer szerkezet megtartása mellett a megfelelő funkciós csoportok beépítésével sokféle biopolimert nyerhetünk. Az ilyen polimerek előnyei:

- Megújuló nyersanyagból származnak.
- Megfelelő reagensek használata mellett nem mérgezők.
- Környezeti hatásra lebomlanak.

Természetesen hátrányaik is vannak:

- Nem ismerik, új termék.
- A polimer szerkezet természetes eredetű, mérete korlátozott.
- A lebomlás helytelen kezelés esetén a használat előtt, vagy alatt is bekövetkezhet.

2. Konzorcium

A kutatási-fejlesztési feladat végrehajtására egy konzorcium alakult, melynek tagjai jellegüknek és tudásuknak megfelelően vállaltak részt a munkában. A konzorcium tagjai:

Veszprémi Egyetem, Vegyipari Műveleti Tanszék: a konzorcium vezetője. A tanszéki csoport minden részfeladatban résztvesz, koordinálja a munkát. Fő feladata a tudományos munka végzése és irányítása, kapcsolattartás az Oktatási Minisztériummal és a tagokkal.

Kaposvári Egyetem, Műszaki Kémiai Kutatóintézet: feladata bizonyos speciális reaktor-technikai és termékformázási kutatások végzése.

Nitrokémia 2000 Rt.: feladata alkalmazott kutatások végzése. Ezen túl a vegyipari nagyvállalat potenciális gyártója a munka során kifejlesztendő termékeknek, amelyek egy új termékpalettát képezhetnek a vállalatnál.

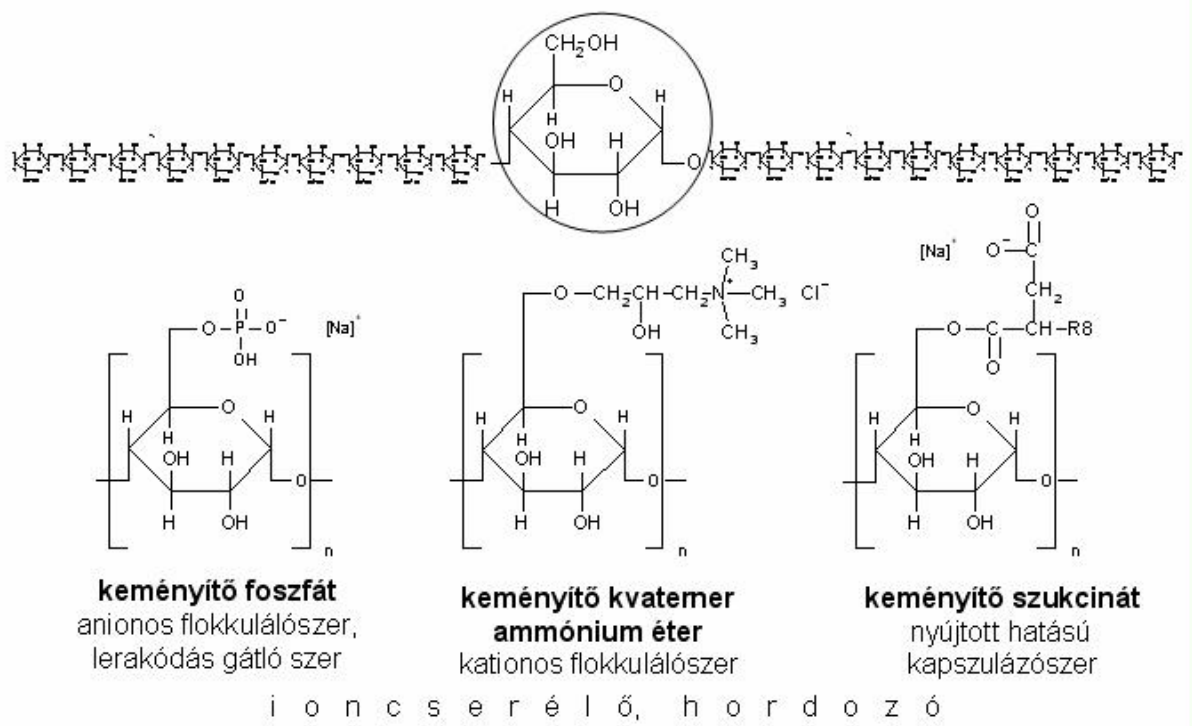
Hydra 2002 Kft.: egy kutató-fejlesztő kisvállalkozás, melynek feladata a K+F tevékenységen túl a technológia transzfer és a kísérleti gyártás.

Északmagyarországi Regionális Vízművek Rt.: egy nagy területet ivóvízzel ellátó és szennyvizet kezelő vállalat, melynek feladata a jórészt vízkezelésre irányuló termékek alkalmazástechnikai vizsgálata laboratóriumi és üzemi méretben.

Unichem Kft.: egy kisvállalkozás, mely vízkezelő szerek előállításával és forgalmazásával foglalkozik. Feladata a termékek bemutatása, alkalmazástechnikai kísérletek végzése, piackutatás.

3. Termékfajták

A projekt keretében több termékfajta kifejlesztését céloztuk meg. Ezek a következők:



keményítő foszfát
anionos flokkulálószer,
lerakódás gátló szer

**keményítő kvaterner
ammónium éter**
kationos flokkulálószer

keményítő szukcinát
nyújtott hatású
kapszulázószer

1. ábra

Keményítő modifikálásával előállítható termékek

Flokkulálószer: vízoldható, nagymolekulájú ionos polimerek, ú.n. polielektrolitok, melyeket a víztisztítás, vagy szennyvíztisztítás derítési lépésében lehet alkalmazni. A flokkulálószer elősegítik a vizes szuszpenziókban található kolloid méretű szemcsék üledítését és szűrését oly módon, hogy töltésemlegesítés vagy hídképzés által agglomerálják azokat. Kétféle ionos flokkulálószerrel különböztetünk meg:

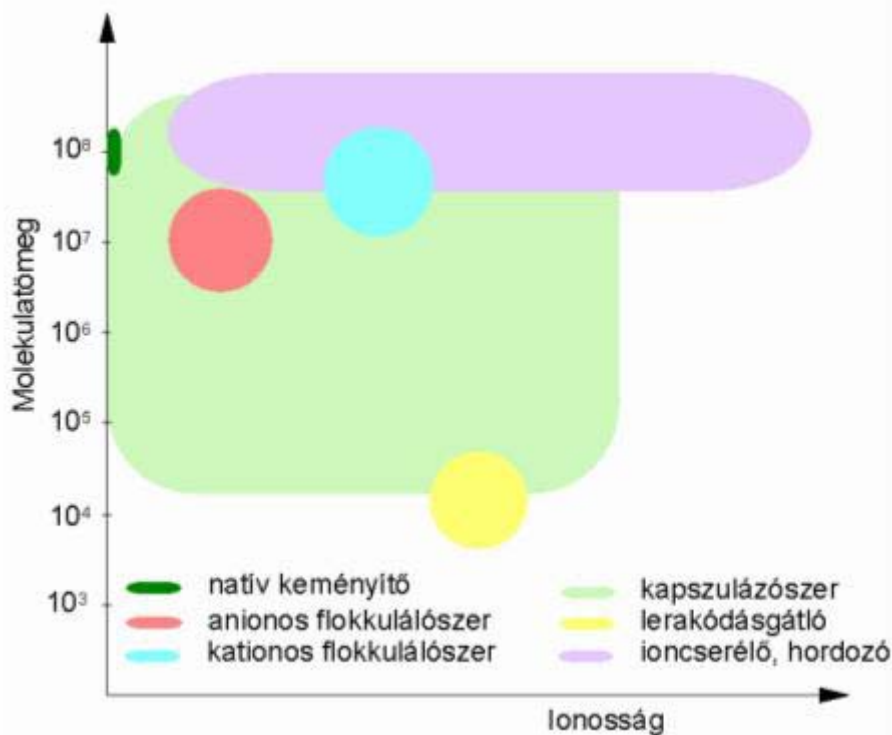
- anionos flokkulálószer: pl. keményítő foszfátok,
- kationos flokkulálószer: pl. keményítő éter származékok.

Nyújtott hatású kapszulázószer: szerves vagy szervetlen keményítő észterek, szabályozott víztaszítóképeséggel, melyekkel csökkenteni lehet a bioaktív anyagok kioldódásának sebességét a növényvédőszer, vagy gyógyszer termékekből. Az ilyen termék biztonságos, nem károsítja az egészséget a gyártás, csomagolás és használat során. A hatóanyag jobban hasznosul, ami a felhasználást csökkenti.

Lerakódás gátlók: a kis molekulatömegű keményítő foszfátok diszpergálószerként működnek, gátolják a lerakódások képződését a hűtővíz körökben. A hőátadás javul, a korrózió csökken, ezáltal jelentős energia- és beruházási költség csökkenés érhető el.

Természetes hordozók és ioncserélők: az anionos csoportokkal rendelkező, térhálósított keményítő észterek képesek eltávolítani a szennyvizek nehézfém kationjait. Nem mérgező, természetes karakterük előnyösen használható a biotechnológiai folyamatokban is.

A termékek felhasználás szempontjából fontos jellemzői – például a molekulatömeg, vagy az ionosság – termékfajtánként jelentősen eltérnek. Ezt szemléltetjük a 2. ábrán.



2. ábra

A natív keményítő és a belőle előállított termékek molekulatömege és ionossága

4. Eredmények

Mivel a termékek kifejlesztésére irányuló munka már a projekt indulása előtt elkezdődött, már az ütemezésnél számoltunk azzal, hogy az egyes termékek különböző “fejlettségi stádiumban” lesznek az idő előrehaladásával. Igyekeztünk úgy szervezni a munkát, hogy az egyik termék kutatása-fejlesztése során elért eredmények a másik termékénél is használhatók legyenek, ugyanezt valósítottuk meg a beszerzett eszközök tekintetében is.

4.1. Flokkulálószer

A munka jelentős része környezetbarát flokkulálószer kifejlesztésére irányul. A jelenleg használatban lévő flokkulálószer túlnyomó része (Magyarországon 100%-a) szintetikus flokkulálószer, nagyrészt poliakrilamid származék. A gyártásnál, a polimerizáció során akrilamid monomer maradhat a késztermékben, ami súlyos mérgező.

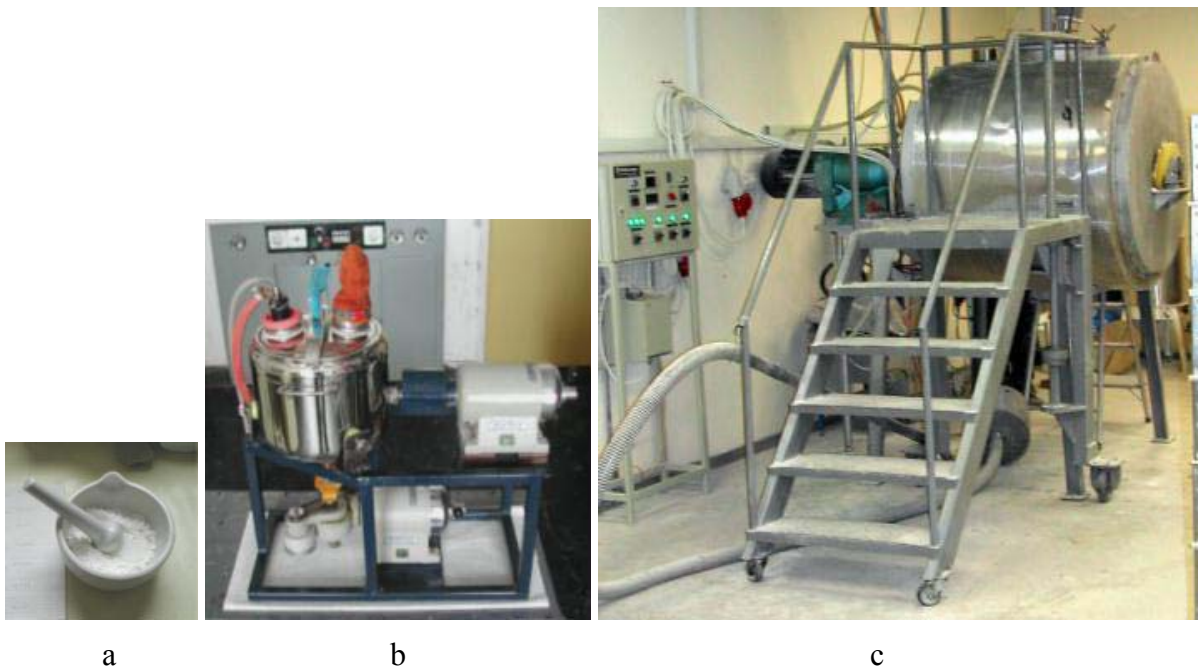
A keményítő alapú flokkulálószer esetében a nyersanyag, a keményítő maga a polimer, melynek anhidroglükóz monomerjén a hidroxil csoportok egy részét ionos funkciók csoportokkal helyettesítjük. A reakció során válik vízdoldhatóvá, és anionos vagy kationos

töltésűvé a keményítőt, azaz ettől lesz polielektrolit. A keményítő kémiai módosítását többféleképpen lehet végrehajtani:

- Szuszpenziós eljárás: ekkor a keményítőt a reagensek vizes oldatában keverjük, ezt szűrés, szárítás és magasabb hőmérsékletű (140-150 °C) reakció követi. Ha alacsony hőmérsékleten is megfelelő a reakciósebesség, akkor pl. 40-50 °C-on viszonylag hosszú ideig tartó kevertetés után csak szűrés és szárítás szükséges.
- Zselatinizált fázisú reakció: a keményítőt a reagensek vizes oldatában >70 °C hőmérsékleten elkeverjük. Ilyen hőmérsékleten a keményítő szemcsék szerkezete irreverzibilis változáson megy át, szűréssel az oldattól nem választható el.
- Szilárd fázisú, ún. száraz eljárás: a keményítőt csak a reagensek oldásához minimálisan szükséges vízzel keverjük el, szárítás és magas hőmérsékletű reakció során megy végbe a modifikáció.

Az **anionos flokkulálószer**, mely kémiai felépítése szerint keményítő foszfát, száraz eljárással állítjuk elő. A keményítőt foszfátsó és katalizátor oldatával impregnáljuk, majd a nedves anyagot szárítjuk, és 140-150 °C-on hőkezeljük. A reakció során a foszfátbeépülés mellett lejátszódik a keményítő polimerek degradációja is. Ez utóbbi károsan befolyásolja a flokkulálószer minőségét, ezért a reakciókörülményeket úgy kell megválasztani, hogy a degradáció minél kevésbé menjen végbe, vagy egy polimerizációt is be kell vinni a módosításba. A projekt során az egyetemen a kémiai módosítás során lejátszódó reakciók kinetikáját vizsgálták, a reakció paramétereit optimalizálták. Ennek alapján minimális mértékű változtatással sikerült a termék minőségét jelentősen javítani.

Az anionos flokkulálószer előállítására a Hydra 2002 Kft. kifejlesztett és létrehozott egy szakaszos, multifunkcionális kísérleti üzemi reaktort, melyben 100 kg/sarzs kapacitással a száraz eljárásnak megfelelő összes műveletet egy berendezésben végre lehet hajtani. A laboratóriumi néhány grammos méret és a kísérleti üzemi berendezés közé még egy 1 kg/sarzs kapacitású impregnáló készüléket is kifejlesztett.



3. ábra

A technológia méretnövelésének lépései

a-laboratórium 10 g/sarzs, b-nagylaboratórium 1 kg/sarzs, c-kísérleti üzem 100 kg/sarzs

A kísérleti üzemben gyártott flokkulálószer környezetbarát (P-tartalma <0,7m/m%) és nem mérgező karakterének megfelelően elsősorban ivóvíztisztításra és élelmiszeripari alkalmazásra javasoljuk. A Hydra 2002 Kft. Greenfloc 213A néven bejegyeztette és engedélyeztette a terméket a hatóságokkal, a használatát a szintetikus flokkulálószerkezhöz képest kétszeres adagolást engedélyezett az ivóvíz célú felhasználásnál.

Ezt a flokkulálószer a sikeres laboratóriumi kísérletek után az ÉRV Rt. Lázberci Vízművében üzemi méretű kísérleteknek vetették alá. A vízmű a Lázberci Tározó felszíni vizét dolgozza fel. Különböző évszakokban, különböző hőmérsékletű és minőségű nyersvíz derítését végezték oly módon, hogy a technológián csak annyit változtattak, hogy a szokásos szintetikus flokkulálószer – segédderítőszer – 90-100%-ban Greenfloc 213A keményítő alapú flokkulálószerre cserélték. A derítőszer BOPAC (poli-alumíniumklorid) volt. A vízműben dolgozó kollégák lelkes munkájának köszönhető az, hogy mára tisztázódott, milyen vízminőség mellett, milyen üzemeltetési paramétereket alkalmazva lehet a környezetkímélő flokkulálószer használni. Máig ez a vízmű már több mint 12 hónapot üzemelt a Greenfloc 213A-t használva, miközben a kibocsátott víz minősége legalább olyan jó volt, mint a szintetikus szerek használata mellett. (Természetesen az összehasonlíthatóság érdekében a szintetikus szerekkel váltva használják a keményítő alapú flokkulálószer.)

Az Unichem Kft. segítségével más vízművekben is folynak egyenlőre laboratóriumi kísérletek. Nemcsak a felszíni vizek tisztításánál, hanem ivóvíz vas- és mangántalanítási lépésében is biztató eredmények vannak, melyek alapján további üzemi méretű kísérletek várhatók a közeljövőben.

A **kationos flokkulálószer** esetében a keményítőbe a kationos funkció csoportokat kvaterner ammónium csoportok formájában visszük be. Kationizált keményítőt már használnak a papíriparban a gyártási technológia több lépésében és – bár ritkábban – a papíripari szennyvizek iszapjának víztelenítésénél. A technológia kevésbé kationizált terméket igényel, ez viszonylag könnyen előállítható szuszpenziós eljárással. Ezzel a témával a fűzfői papírgyár közelsége miatt főleg a Nitrokémia 2000-ben foglalkoznak. A szennyvíztisztításnál szükséges erősebben ionos flokkulálószer zselatinizált fázisú reakcióval célszerű előállítani.

Egy érdekes fejleménye a kutatásnak az, hogy az egyetemen zselatinizált fázisban készített kationos keményítő az ivóvíztisztításban is jól használható. Mint kiderült, az ivóvíztisztítás során a szakemberek gyakran találkoznak olyan állapotú nyersvízzel, amelynek lebegőanyag tartalma a szokott módon (derítőszer+anionos polielektrolit segédderítőszer) nem távolítható el. Ilyen esetben kationos polielektrolitot kell alkalmazni, abból viszont kevés fajta van, és használatát egészségügyi okokból erősen korlátozzák. A kationos keményítőszármazékunk ezekkel összehasonlítva kiválóan működött az eddigi laboratóriumi kísérletekben.

A zselatinizált fázisú reakcióval olyan termék állítható elő, amely 10-16 m/m% keményítőszármazékot tartalmaz vizes oldatban. Ez a felhasználónál könnyen kezelhető, viszont a szállítás drágább. Emellett meg kellett oldani a könnyen lebomló anyag tartósítását is, ez mára sikerült, legalább négy hónapig szobahőmérsékleten is eltartható az anyag. A szükséges engedélyek beszerzése és a kísérleti üzemi gyártás után a jövő év első felére tervezzük az üzemi méretű alkalmazástechnikai kísérleteket.

Mindkét fajta flokkulálószerből erősebben ionos termékek kifejlesztésével is foglalkozunk.

4.2. Nyújtott hatású kapszulázószer

A nyújtott hatású kapszulázószer a keményítő szerves vagy szervetlen észterei. Már a natív keményítő is képes arra, hogy a vele valamilyen módon összedolgozott hatóanyag vízben való

kioldódását lassítsa, ugyanis egy vízben duzzadó réteget képez a hatóanyag körül. Fokozott hatás érhető el akkor, ha a keményítőben olyan funkciós csoportok is vannak, melyek összekapcsolódnak a hatóanyaggal, vagy a kioldó víz szemcsébe való behatolását víztaszító funkciós csoportokkal gátolják.

Az észterképzési reakciókat a flokkulálószerknél bemutatott eljárásokkal lehet végrehajtani. Mi a szuszpenziós és a száraz eljárással dolgoztunk. Keményítő foszfátot, acetátot, szukcinátot ill. különböző alkenil-szukcinátokat állítottunk elő. A kutatások az egyetemen és a Nitrokémia 2000 Rt.-nél folynak.

Az észterek előállítását után a hatóanyag keményítőszármazékkal való összedolgozását kell megoldani. Erre többféle megoldás van, az összekeveréstől az ioncserés megkötésig. Pl. fémionok megkötésére ez utóbbi a legjobb megoldás. Különböző növényvédőszer hatóanyagokat is kapszuláztunk, mint az Acetoklór, Dikonirt. A megkötés hatékonyságát kioldási vizsgálatokkal ellenőriztük. A kioldás során a felületi adszorpcióval kötött hatóanyag gyorsan távozik, valóban kapszulázva a kapszulázószertől és a megkötési eljárástól függően 10-80% van, ennek kioldódása akár hetekig is eltarthat.

A hatóanyagot tartalmazó keményítőszármazékot formázni kell, azaz be kell állítani a hatóanyag tartalmát, és a szer kijuttatására alkalmas szilárd terméket, pl. granulátumokat kell előállítani. A kioldódás sebessége eközben szintén változik. A végleges alkalmasságot csak a tényleges felhasználást modellező kísérletek során lehet mérni, ezek nagyon hosszadalmasak, az eredmények csak később várhatók.

4.3. Lerakódásgátló szerek

A keménységet létrehozó sók a legkülönbözőbb ipari technológiákban okozhatnak problémát. A vízkökviválás megakadályozásának egyik legelterjedtebb módszere a vízkövesedést gátló lerakódásgátló (inhibitor) adagolása, amely beleavatkozik mind a göcképződési, mind a kristálynövekedési folyamatokba. A lerakódásgátló szerek alkalmazásával csökkenthető a korrózió (gyakran ott lép fel korrózió, ahol a lerakódás miatt nem megfelelő az áramlás és a hőátadás), másrészt nő a hőátadás hatékonysága, ezért csökkenthető a hőmérsékletkülönbség és a hőigény.

A kiindulási alap az, hogy míg a nagy molekulatömegű keményítő foszfátok flokkulálószerként használhatók, a kisebb molekulatömegűek diszpergálószerként viselkednek. Így a vízkezelő rendszerekben képződő szilárd szemcsék lerakódását akadályozzák. A keményítő foszfátok és a karboxil csoportokat tartalmazó oxidált keményítőszármazékok azáltal is hatnak, hogy a vízkökviválást okozó kationokat komplexképzéshez hasonló módon magukhoz kötik.

Mivel mind a flokkulálószer, mind a diszpergálószer esetében rendkívül fontos kérdés a polimerek molekulatömeg eloszlása és ionossága, a flokkulálószer kutatásánál használt eszközök és módszerek e témában – ellenkező céllal, de – jól hasznosíthatók.

Ez a kutatási terület a közelmúltban indult, ezért csak kezdeti, de biztató laboratóriumi eredményeink vannak.

4.4. Ioncserélők, hordozók

A nagyon nagy molekulatömegű, és vízben oldhatatlan keményítőszármazékok környezetbarát hordozók (pl. rögzített enzim, katalizátor hordozók) lehetnek. Ha ionos funkciós csoportokat viszünk be az ilyen keményítővázba, természetes alapú kation- vagy anioncserélőt kapunk.

Az eddigi munka során az egyetemen főleg kationcserélők előállításával foglalkoztunk, pl. a növelt molekulatömegű – térhálósított – keményítő foszfát kationcserélőként működik. De hasonló eredmény érhető el keményítő citráttal, xantáttal, stb. Részletesebb vizsgálatok céljára a citrátokat választottuk, mivel ezek környezetbarát jellege megkérdőjelezhetetlen.

A keményítő citrátok előállítása a foszfátokhoz hasonló száraz eljárással történik. A reakció során a többfunkciós citrát csoportok hidroxil csoportokat helyettesítenek, néhány citrát több keményítőmolekula összekapcsolásával növeli a termék molekulatömegét. Így gyakorlatilag vízben oldhatatlan anionos keményítőszármazék keletkezik, melynek funkciós csoportjai kationcserére képesek. A termék kapacitása a reakciókörülményektől függ, Cu(II) megkötésekor a hagyományos ioncserélők kapacitásának kb. 2/3-át értük el.

5. Környezetvédelmi hatások

A teljesség igénye nélkül a következőkben összefoglaljuk a környezetvédelmi hatásokat:

- A szintetikus polimerek használatából eredő környezetterhelés csökkenthető.
- Az ivóvíztisztításban alkalmazott szintetikus flokkulálószeres kiváltása révén egészségesebb ivóvízhez jut a fogyasztó.
- A nyújtott hatású kapszulázószeres közvetlenül a hatóanyagot használó dolgozó egészségét védik, de közvetve a kevesebb hatóanyaggal találkozó fogyasztót is.
- A lerakódásgátló szeres a jobb hőátadás révén az energiafelhasználást csökkentik.
- Az ioncserélők és hordozók szintén a hasonló célú szintetikus termékek környezetterhelő hatását csökkentik.
- A Balaton mellett található Nitrokémia 2000 Rt. tervezett termékeinek gyártására korszerű, hulladékszegény technológiákat kíván bevezetni.

Köszönetnyilvánítás

A konzorcium tagjai ezúton fejezik ki köszönetüket az Oktatási Minisztérium Alappkezelő Igazgatóságának, hogy a bemutatott kutatás-fejlesztési munkát a Nemzeti Kutatási és Fejlesztési Programok 2001 keretén belül – NKFP-3/072/2001 sz. projekt – támogatja.

Elérhetőség

Dr. Marton Gyula

Cím: 8200 Veszprém Egyetem u 10.

Telefon: 88 422 022 / 4513

Email: martongy@almos.vein.hu

Dr. Dencs Béláné

Cím: 8200 Veszprém Egyetem u 10.

Telefon: 88 422 022 / 4177

Email: dencsj@almos.vein.hu

Dr. Dencs Béla

Cím: 8200 Veszprém Óváros tér 14.

Telefon/Fax: 88 422 104

Email: hydra2002@mailbox.hu