



NKFP 2001-3/072

KÖRNYEZETBARÁT KEMÉNYÍTŐSZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS ALKALMAZÁSA A KÖRNYEZET VÉDELME ÉRDEKÉBEN

ZÁRÓJELENTÉS

a

2001. július 1 – 2004. július 31
között végzett munkáról

.....
Dr. Marton Gyula
egyetemi tanár
konzorciumvezető

Veszprém
2004. július 31.

TARTALOM

1. AZ EREDMÉNYEK TUDOMÁNYOS, MŰSZAKI TARTALMA	3
1.1. Előzmények, háttér	3
1.2. Részfeladatok.....	3
1.2.1. Anionos flokkulálószer (A).....	3
1.2.1.1. Anionos flokkulálószer előállítása	3
1.2.1.2. A lejátszódó reakciók vizsgálata.....	4
1.2.1.3. Az anionos flokkulálószer jellemzőinek és alkalmazásuknak fejlesztése..	5
1.2.1.4. Üzemi méretű kísérletek az anionos flokkulálószer alkalmazására.....	5
1.2.1.5. Gazdaságossági kérdések.....	6
1.2.2. Kationos flokkulálószer (K).....	6
1.2.2.1. Kationos flokkulálószer előállítása	6
1.2.2.2. Minőségbiztosítási és alkalmazástechnikai szempontok	7
1.2.2.3. A kationos flokkulálószer alkalmazástechnikai kísérletei	8
1.2.2.4. Gazdaságossági kérdések.....	9
1.2.3. Nyújtott hatású kapszulázószer	10
1.2.3.1. Kioldási folyamatok tanulmányozása és modellezése.....	10
1.2.3.2. Kapszulázószer készítése észterezési reakciókkal	10
1.2.3.3. Félüzemi kísérletek kapszulázott gyomirtószer előállítására.....	11
1.2.3.4. Gazdaságossági számítások, utógondozás	11
1.2.4. Lerakódásgátló szerek (L).....	12
1.2.4.1. Lerakódásgátló szerek előállítása és jellemzői	12
1.2.4.2. A lerakódásgátló szerek alkalmazása.....	13
1.2.5. Hordozók, ioncserélők kutatása és fejlesztése (H)	14
1.2.5.1. A gyengén savas kationcserélő előállítása és minősítése	14
1.2.5.2. A gyengén bázisos anioncserélő előállítása és minősítése	14
1.2.5.3. Az erősen bázisos anioncserélő előállítása és minősítése.....	15
1.2.5.4. Gazdaságossági kérdések.....	15
1.3. Értékelés.....	15
1.4. Gyakran ismételt kérdések (GYIK)	16
2. KÖLTSÉGTERV ÉS PÉNZFELHASZNÁLÁS	18
3. AZ EREDMÉNYEK GAZDASÁGI ÉS TÁRSADALMI HASZNOSÍTHATÓSÁGA	18
4. ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTÉKELÉS	20
5. MELLÉKLET.....	21

1. Az eredmények tudományos, műszaki tartalma

1.1. Előzmények, háttér

A keményítő alapú, a környezetvédelemben és az iparban használható polimer adalékok kifejlesztését az indokolja, hogy az elterjedten használt szintetikus polielektrolitok ill. foszfátok terhelik a környezetet, és mérgező szennyező komponenseket tartalmaznak. Megújuló nyersanyagból készülő, nem mérgező, környezeti hatásra lebomló termékekkel történő kiváltásuk egyaránt kedvező hatású a környezetre és az emberek egészségére .

A projekt célja egy keményítő alapú termékcsalád kifejlesztése, melynek tagjai képesek részben, vagy teljesen helyettesíteni a szintetikus polimereket és magas foszfortartalmú adalékokat.

A hat fős konzorcium, a Veszprémi Egyetem Vegyipari Műveleti Tanszéke (VE), a Kaposvári Egyetem Műszaki Kémiai Kutatóintézete (MÜKKI), a Nitrokémia 2000 Rt. (N2000), a Hydra 2002 Kutató, Fejlesztő és Tanácsadó Kft. (HYDRA), az Északmagyarországi Regionális Vízművek Rt. (ÉRV) és az Unichem Vegyipari , Kereskedelmi és Szolgáltató Kft. (UNI) a munkatervnek megfelelően öt résztemában dolgozott, melyek:

- az anionos flokkulálószeres kutatása és fejlesztése (A),
- a kationos flokkulálószeres kutatása és fejlesztése (K),
- a nyújtott hatású kapszulázószeres kutatása és fejlesztése (N),
- a lerakódásgátló inhibitorok kutatása és fejlesztése (L),
- a hordozók, ioncserélők kutatása és fejlesztése (H).

A projektben vállalt kutatási-fejlesztési témák nem voltak előzmény nélküliek a VE-n, és a konzorciumi partnerek között is volt előzetes munkakapcsolat. A legelőrehaladottabb stádiumban az anionos flokkulálószeres kutatása volt, melynél már kísérleti üzemi gyártás is történt, viszont teljesen új volt a nyújtott hatású kapszulázószeres, lerakódásgátlók és ioncserélők kutatásával kapcsolatos téma.

Az első három (A, K, N) részfeladat három éven keresztül, a további két részfeladat (L, H) másfél éven keresztül futott.

1.2. Részfeladatok

1.2.1. Anionos flokkulálószeres (A)

Célunk a szintetikus polimerre épülő (pl. poliakrilamid) anionos flokkulálószeres helyettesítése részben, vagy teljes egészében keményítő alapú termékekkel ivóvíz ill. szennyvíztisztítási technológiákban.

1.2.1.1. Anionos flokkulálószeres előállítása

Az anionos flokkulálószeresekkel kapcsolatos kutató-fejlesztő munka a 90-es években kezdődött a VE-n. Ez a munka teljesedett ki a projekt során az üzemi méretű gyártásig és alkalmazásig.

A flokkulálószeres ionos töltéssel rendelkező, vízdoldható polimerek, ún. polielektrolitok, melyek a vizes szuszpenziók kolloid méretű szemcséihez kötődve agglomerálják azokat. A nagyobb méretű pelyhek könnyebben ülepedhetnek, szűrhetők. A flokkulálószeres többféle

mechanizmus szerint működnek, így a szemcsék elektrosztatikus töltésének semlegesítésével és hídképzéssel. Tehát a flokkuláció szempontjából kedvező tulajdonság a minél nagyobb molekulatömeg. Ezért rendkívül fontos a polimer molekula mérete és töltése, valamint vízdoldhatósága, ugyanis csak azok a polimerek működnek, amelyek oldott állapotban vannak. Az anionos flokkulálószerrel negatív töltéssel rendelkeznek, ezért a pozitív töltésű szemcséket flokkulálják, ilyenek jellemzően az ásványi szemcsék, és a szervesen sós.

A kereskedelmi forgalomban kapható anionos flokkulálószerrel nagy többsége poliakrilamid-poliakrilsav, melyet polimerizációval és hidrolízissel állítanak elő, az ionos töltést a karboxil csoport hordozza.

A keményítő alapú flokkulálószerrel előállításánál a polimer vázat a natív keményítő szolgáltatja, a töltést ionos funkciós csoportokkal visszük be, ezáltal a válik az eredetileg vízben nem oldódó keményítő vízdoldhatóvá. Az általunk előállított anionos flokkulálószerrel keményítő foszfát, vagyis a foszfát csoport biztosítja az ionosságot.

A natív keményítő általában amilóz ($M_w \approx 10^5 - 10^6$ Da) és amilopektin ($M_w > 10^8$ Da) elegye. Az ún. waxy keményítő csak amilopektint tartalmaz. Mi kukorica waxy keményítő nyersanyagból indultunk ki. A foszfát csoport beépítésére (foszforilezés) szilárd fázisú reakciót választottunk. A foszfát só tömény oldatát keverés közben a keményítőszemcsék felületére visszük, majd a nedves keményítőt szárítjuk és hőkezeljük.

1.2.1.2. A lejátszódó reakciók vizsgálata

A foszforilezési reakció 140-150 °C-on megy végbe megfelelő sebességgel. Ezen a hőmérsékleten azonban a keményítő termikus degradációja is lejátszódik, ami hátrányosan befolyásolja a flokkuláló képességet. Ezért elengedhetetlen a megfelelő nyersanyag, az optimális reakcióidő és hőmérséklet megválasztása.

Alaputatásként a VE-n vizsgáltuk a kémiai módosítás során lejátszódó reakciókat:

- a foszfát beépülést 120-160 °C hőmérséklet tartományban és 5-120 perc hőkezelési idő mellett, ill.
- a molekulatömeg eloszlás alakulását ugyanilyen körülmények között.

Laboratóriumi kísérletekkel megállapítottuk, hogy a foszfát beépülés elsőrendű kinetika szerint megy végbe, az akciókonstans $k_\infty = 4,17 \cdot 10^{13} \text{ h}^{-1}$ és az aktiválási energia $E_a = 1,14 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$. Ezeknek az értékeknek a felhasználásával számítottuk a **Hydra** kísérleti üzemi reaktorában mért hőmérsékleteken elért átalakulást – itt a szárítás lényegesen lassúbb, mint a laborban –, és a mért és számított beépült foszfát tartalom jól egyezett. Ez reményt ad arra, hogy igény esetén egy nagyobb kapacitású üzemi reaktorát jól meg tudjuk tervezni.

A keményítőszármazékok különböző molekulatömegű polimerek együtteséből állnak. A degradáció során a molekulatömeg eloszlás változik, az átlagos molekulatömeg csökken. HPSEC-MALLS kromatográfiai módszerrel mértük a laboratóriumi minták molekulatömeg eloszlásának alakulását, majd ModelMaker 4.0 szoftverrel szimulációval megállapítottuk, hogy a polimer molekulák degradációja annál nagyobb valószínűséggel megy végbe, minél nagyobb a molekulatömeg. A töréssel valószínűleg két hasonló nagyságú molekula keletkezik, mert az átmenetek az egymás alatti molekulatömegű frakciókba történnek elsősorban.

A tisztán tudományos eredmények mellett ezeknek a vizsgálatoknak a következtetései közvetlenül felhasználhatók gyakorlati célokra is, elsősorban a kutatási projekt során kidolgozott új termékek előállítására alkalmazott technológiák optimális körülményeinek kialakítása során.

1.2.1.3. Az anionos flokkulálószer jellemzőinek és alkalmazásainak fejlesztése

A projekt során – a reakciókinetikai vizsgálatok eredményei alapján – a korábban kifejlesztett Greenfloc 213A anionos flokkulálószer flokkuláló képességét az összetétel megváltoztatása nélkül sikerült jelentősen javítani. Az eredményt, az átlagos molekulatömeg növekedését, egy minimális mértékű pH változtatással, ill. az üzemben az optimális hőmérséklet vezetéssel sikerült elérni. A Greenfloc 213A termék átlagos molekulatömege $M_w \approx 10^7$.

A Greenfloc 213A hátrányos tulajdonsága, hogy hideg vízben nem, csak kb. 70°C feletti hőmérsékleten oldódik. A korábbinál nagyobb átlagos molekulatömegű termék oldása még nehezebb, ezért új oldási módszert dolgoztunk ki. A hideg vízben szuszpendált keményítőhöz NaOH oldatot adunk, majd hidegen hígítjuk a szükséges mértékig. A lúg mennyisége olyan kevés, hogy nem korlátozza a használhatóságot.

1.2.1.4. Üzemi méretű kísérletek az anionos flokkulálószer alkalmazására

A Greenfloc 213A termék előállítását egy 10 t/év (1 műszak/nap) kapacitású üzemben a Hydra 2002 Kft. végzi a projektben kifejlesztett megfelelő minőségbiztosítással. Az üzem egy szakaszos, szilárd fázisú keményítő modifikációra alkalmas reaktorból és a kiegészítő egységekből áll. A termék engedélyekkel, adatlapokkal rendelkezik ivóvíz és élelmiszeripari alkalmazásra.

Ivóvíz üzemi kísérletek az ÉRV Lázberci Vízművében

A laboratóriumi tesztek majd az ezt követő üzemi kísérleteket az ÉRV Rt. Lázberci Üzemében végeztük. A laboratóriumi Jar tesztek során meghatároztuk az oldat készítés és adagolás optimális feltételeit, melyek az alábbiak:

- az oldási hőmérséklet 60-70°C,
- a flokkulálószer adagoláshoz szükséges oldatkoncentrációja 0,1%
- a felszíni víz tisztításához szükséges adagolási mennyiség: 0,4 – 0,6 g/m³

A kisminta kísérletekben meghatározott üzemeltetési feltételek mellett – mely a mindenkori nyersvíz minőségnek megfelelő optimális alapderítőszer (BOPAC, polialumínium-klorid) és anionos keményítő adagolási mennyiség megállapítására irányult – a Lázberci üzem tisztítási technológiája 2001. június 1 -től szakaszosan üzemelt a Greenfloc 213A márkanévű termékkel. A technológiában szintetikus polielektrolitokból is több típust használnak, melyek molekulaméret és ionosság tekintetében is különböznek. A vízben lévő szerves és szervesetlen lebegőanyag felületi töltéssűrűsége határozza meg, melyik az a flokkulálószer, mely adott körülmények között a legjobb tisztítási hatásfokot – elsősorban az algaeltávolítás szempontjából – eredményezi. Ezért a Greenfloc 213A-t is abban az esetben alkalmaztuk a tisztítási technológiában, ha az előzetes laboratóriumi Jar tesztek kedvező eredményeket jeleztek.

A Greenfloc 213A-val való üzemeltetés során a derítőben lejátszódó folyamatok nyomon követésével alkalmazástechnikai ismereteket szereztünk a technológia optimális irányítási feltételeinek meghatározásához. A derített víz 1 NTU alatti zavarosságának biztosításához, valamint a lebegő iszapfelhő optimális, 3 m mélységen való tartásához kiválasztottuk:

- a flokkuláló szivattyú legmegfelelőbb üzemeltetési módját, valamint
- a derítőben keletkezett iszap elvételének gyakoriságát

annak érdekében, hogy a szűrők lebegőanyag terhelése minél kisebb legyen. Az üzemelés során végzett kémiai és biológiai vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a keményítő

alapú flokkulálószer használata megfelelő tisztítási hatásfokot eredményezett és a telepet elhagyó tisztított ivóvíz minősége megfelelő volt.

Szennyvíz üzemi kísérletek a Richter Gedeon Rt. Dorogi Fióktelepén

A Richter Gedeon Rt. Dorogi Fióktelepén a szennyvizek tisztítási technológiája egy iszapadszorpciós előtisztítás, kétfokozatú biológiai tisztítás, majd ülepités. Ezt követi egy jelenleg használaton kívüli ún. kémiai tisztítás. Most folyik az üzem rekonstrukciója, ezért a technológia több pontjáról, több időpontban vett szennyvízminta kezelését vizsgáltuk laboratóriumi körülmények között BOPAC és Greenfloc 213A mellett. Laboratóriumi mérésekkel vizsgáltuk az iszapadszorpciós lépésben és a kémiai tisztítás helyén a koaguláció + flokkuláció hatását. Megállapítottuk, hogy mindkét helyen jelentősen csökken a zavarosság, ill. a kibocsátott szennyvíz KOI-ját és foszfát tartalmát is a nagymértékben lehet csökkenteni a kezeléssel. A sikeres laboratóriumi kísérletek után két, összesen 10 napos üzemi kísérlet során az iszapadszorpciós lépés hatékonyságát sikerült növelni azáltal, hogy a szennyvíz lebegőanyag tartalmát jelentősen csökkentette a BOPAC + Greenfloc 213A adagolása. A Richter Rt.-nél nagyon kedvezően ítélik meg az eredményeket, ezért – a 2004 augusztus 6-i vezetői döntés alapján – a javasolt eljárást 2004 szeptember elsejével bevezetik. A Jones-reakció krómhidroxidos vizes szuszpenziójának szűrésével kapcsolatosan két sarzzsal végeztek sikeres üzemi méretű szűrési kísérletet. Az eredményekkel elégedettek, 2004. júliustól a szűrést segítő Greenfloc 213A adagolást üzemeltették.

1.2.1.5. Gazdaságossági kérdések

A Greenfloc 213A keményítő alapú flokkulálószer gyártója a Hydra 2002 Kft., a termék a már említett üzemben gazdaságosan gyártható. Természetesen a kapacitás jobb kihasználásával a gazdaságosság javul. Tárgyalások folynak arról, hogy amennyiben az igények meghaladnák az üzem kapacitását, a gyártást az Unichem Kft. venné át.

A teljes hazai felszíni ivóvíztisztítás flokkulálószer felhasználása 5-10 t/év, ennek csak részleges helyettesítésére lehet számítani. A szennyvíztisztításnál lényegesen többet használnak. Így, ha a Richter Gedeon Rt. Dorogi Fióktelepén bevezetik az iszapadszorpciónál és/vagy a kilépés előtti fázisban a javasolt eljárást, akkor az egyenként kb. 10 t/év flokkulálószer felhasználást jelent.

A Greenfloc 213A ára jelenleg 1000 Ft/kg, ami megfelel a szintetikus termékek árának. Az alkalmazásnál esetenként ugyan több gondosságot igényel a keményítő alapú termék, de a környezetbarát jelleg ezért bizonyosan kárpótol.

1.2.2. Kationos flokkulálószer (K)

Célunk a szintetikus polimerre épülő kationos flokkulálószer helyettesítése részben, vagy teljes egészében keményítő alapú termékekkel ivóvíz ill. szennyvíztisztítási technológiákban.

1.2.2.1. Kationos flokkulálószer előállítása

A kationos flokkulálószer pozitív töltéssel rendelkeznek, ezért a negatív töltésű szemcséket flokkulálják, ilyenek jellemzően a vízben található, növényi és állati eredetű lebegő anyagok. A kereskedelmi forgalomban kapható kationos flokkulálószer nagy többsége poliakrilamid-származék, az ionos töltést utólag bevitt amin vagy ammónium csoport hordozza.

Az általunk előállított kationos flokkulálószer keményítő kvaterner ammónium vegyületei. A polimer vázat waxy keményítő szolgáltatja, a pozitív töltést kationizálószerrel (lúgos

közegben 3-klór-2-hidroxi-propil-trimetil-ammonium klorid reagenssel) visszük be, a vízben nem oldódó keményítő az ionosság révén vízoldhatóvá válik.

A keményítő kationizálására kétféle eljárást alkalmaztunk:

- Zselatinizált fázisú reakcióval ionosabb származékot állítottunk elő, ez egy rendkívül egyszerű eljárás, de a termék a flokkulálószer 15-20 m/m%-os vizes oldata. Kísérletekkel igazoltuk, hogy a folyadék termék 4 hónapon túl eltartható, ill. a viszkózus folyadékból porlasztó szárítással szilárd termék nyerhető.
- Alkoholos szuszpenziós eljárással kevésbé ionos származékot állítottunk elő, itt az alkoholos reakcióelegyből a kationos keményítő termék szűréssel és szárítással kinyerhető.

A keményítő kationizálására szolgáló reakció a két választott eljárásnál 80-90, ill. 40 °C-on megfelelő sebességgel végbemegy. Ilyen hőmérsékleten a keményítő termikus degradációja még elhanyagolható, ezért a kapott termékek minőségét, ezen belül a molekulatömeg eloszlást alapvetően a nyersanyag határozza meg. Ha a terméket flokkulálószerként kívánják használni, indokolt waxy keményítőtől kiindulni, kevésbé igényes alkalmazásoknál, ahol a piac nem értékeli a nagy molekulatömeget, közönséges gabona-keményítő az alapanyag.

1.2.2.2. Minőségbiztosítási és alkalmazástechnikai szempontok

A fejlesztés során igen sok munkát igényelt az, hogy a keményítő alapú flokkulálószer két oldalról is újdonságnak tekinthetők:

- A keményítőszármazékok körében újdonság az, hogy fontos a molekulatömeg és az ionosság.
- A flokkulálószer körében újdonság a természetes alapanyag és a vele járó környezeti lebonthatóság.

Ezért analitikai módszereket dolgoztunk ki a keményítőszármazékok minősítésére. A mintavétel sem problémamentes egy erősen viszkózus folyadékból. A molekulatömeg eloszlás vizsgálatára méretkizárásos folyadékkromatográfiás (HPSEC) szétválasztást, majd többszögű lézer fényszórásos és törésmutató detektálást (MALLS+RI) alkalmaztunk. Az elemzési módszereket (anionosra és kationosra eltérő) a minta előkészítéstől a kiértékelésig nekünk kellett kidolgozni. Hasonló a helyzet a töltéssűrűség mérésével.

Az alkalmazás oldaláról az okoz problémát, hogy a termékek biológiai lebonthatósága előny, de ez együtt jár azzal, hogy a híg flokkulálószer oldat (anionos és kationos egyaránt) a körülményektől függően 2-7 nap alatt erjedésnek indulhat, ami megengedhetetlen egy ivóvízműben. Ezért a használt tartályoknak alsó ürítésűnek kell lenniük, és időnként tisztítást igényelnek.

A keményítő alapú flokkulálószer átlagos molekulatömegét korlátozza az, hogy milyen alapanyagból indulunk ki. Bár van lehetőség a polimerek növelésére, egy bizonyos határ fölött a molekulák oldása csak akkor lehetséges, ha az ionosságot is növeljük – ez viszont erősebb reakciókörülményeket (több reagens → kevésbé környezetbarát jelleg) igényel. Tehát sok esetben meg kell elégedni alacsonyabb polimer mérettel, ami a felhasználó fokozott figyelmét igényli az üzemeltetésnél, pl. magasabb iszapszint a derítőben.

Egy következő kérdés a nyersanyag és a kémiai módosításra használt vegyszerek minősége és mennyisége. Ha ivóvíztisztításban vagy élelmiszeriparban akarjuk használni a flokkulálószerket, akkor a nyersanyagoknak és a reagenseknek élelmiszeripari ill. garantált minőségűnek kell lenniük. Másrészt minél kevesebb reagenssel kell elérni a kívánt hatékonyságot. A Greenfloc 213A keményítő foszfát, de P-tartalma mindössze 0,7 m/m%, ami ismereteink

szerint alacsonyabb, mint bármely más hasonló célú keményítő foszfáté. A kationos Greenfloc 120 esetében a kationizálószer minősége és a reakció lúgos közege garantálja, hogy a termékben epiklórhidrin maradvány nem lehet.

A folyadék formájú kationos flokkulálószerrel a felhasználók örömmel fogadják (a szállítási költség növekedése ellenére), ezzel együtt meg kellett oldani a tartósítást, amely nátrium metabiszulfit segítségével történik, amit vízkezelésben is alkalmaznak a maradék klórtartalom eltávolítására sokkal nagyobb adagolásban, mint a flokkulálószerrel vízbe kerülő mennyiség.

1.2.2.3. A kationos flokkulálószer alkalmazástechnikai kísérletei

Zselatinizált fázisú kationos flokkulálószer

A zselatinizált fázisban előállított keményítő alapú kationos flokkulálószerrel Greenfloc 120 néven a partnerekkel való egyeztetés után Hydra 2002 Kft. engedélyeztette. A termék engedéllyel, adatlapokkal rendelkezik ivóvíz célú alkalmazásra. Az engedély birtokában most folynak a tárgyalások a gyártás megindítására, a gyártó az Unichem Kft. lesz.

A kationos flokkulálószerrel csak laboratóriumi méretű alkalmazástechnikai kísérleteket tudunk végezni, ugyanis az üzemi méretű kísérletek igen nagy mennyiségű anyagot igényeltek volna. A gyártási technológia egyszerű, de szükség van benne egy speciális – kémleletes, de nagy teljesítményű – keverős berendezésre, amelynek a beruházását csak az alkalmazási engedély birtokában lehetett felvállalni.

Ivóvíz tisztításnál a laboratóriumi összehasonlító kísérletek – melyek során a kationos terméket összevetettük az ivóvíztisztításban használt kationos polielektrolitok hatékonyságával – azt mutatták, hogy a termékkel kiugróan jó eredmények érhetők el. A laboratóriumi jar-tesztek során meghatároztuk optimális adagolást, mely $0,3-0,5 \text{ g/m}^3$.

A laboratóriumi kisminta kísérletek – melyek során két különböző felszíni vizet teszteltünk: a Lázberci tározó, valamint a Bódva folyó vizét – azt mutatták, hogy:

- alapderítőszer megtakarítás érhető a kationos flokkulálószer alkalmazásával;
- kationos keményítővel együtt történő alkalmazás esetén a koagulálószer adagolás csökkentése a tisztítás hatásfokát nem rontotta;
- a kationos flokkulálószer alga-eltávolítási hatásfoka és a keletkezett pelyhek ülepedő-képessége igen kedvező más termékekkel összehasonlítva.
- a próbaderítés során kationos keményítővel kezelt víz kémiai vizsgálata klasszikus kémiai paraméterek és nehézfémek tekintetében megfelelő volt.

Kommunális szennyvíz iszap víztelenítése során alkalmazott polielektrolitot váltottunk ki a Greenfloc 120 jelű, kationos flokkulálószerrel laboratórium kisminta kísérletekben. A laboratóriumi jar-tesztek során meghatároztuk optimális adagolást, mely $20 - 40 \text{ g/m}^3$.

A Bélapátfalvai, a Siroki és a Mónosbéli szennyvíztisztító telepek recirkulációs iszapjával végzett kísérletek azt mutatták, hogy:

- a recirkulációs iszapok Greenfloc 120 flokkulálószerrel történő kezelése során a fázisszétválás és az ülepedőképesség ugyanolyan jó, mint a szintetikus polielektrolittal kezelt kismintákban;
- a szennyvíz iszapok kezelésénél a szintetikus flokkulálószer kiváltható keményítő alapú flokkulálószerrel, és ezzel megszüntethető az a környezetszennyezés, melyet a kezelt, szárított szennyvíziszapban maradó polielektrolitok okoznak, ezért az elhelyezés előtti tárolási idő lerövidül.

Ipari szennyvíz tisztításnál a Richter Gedeon Rt. Dorogi Fióktelepének több időpontban vett gyógyszeripari szennyvizével végeztünk laboratóriumi jar-teszt kísérleteket. Az üzemre az a jellemző, hogy a szennyvíz mennyisége és minősége a szakaszos gyártási technológiák miatt erősen ingadozik. A változó vízminőség mellett is azt tapasztaltuk, hogy a már említett iszapadszorpciós lépésben a Greenfloc 120 kationos flokkulálószer önmagában adagolva jól csökkenti a szennyvíz zavarosságát. Az optimális adagolás 8-16 g/m³. Az adagolásnál a flokkulálószer oldat koncentrációja 0,1-1% lehet.

A kísérletek eredménye szerint:

- a zavarosság adagolástól függően az eredeti 20-50%-ára csökken,
- a csökkenés mértéke hasonló a BOPAC + Greenfloc 213A együttes alkalmazásával elért eredményhez, ezért a gazdasági, üzemeltetési és környezetvédelmi szempontok együttes figyelembevételére kell koagulálási-flokkulálási eljárást választani.

Az Unichem Kft.-nél keletkező nagy sótartalmú szennyvíz tisztításánál a laboratóriumi kísérletek szerint jól használhatók a kationos keményítő flokkulálószer, különösen a zselatinizált állapotú.

Szuszpenziós technológiával előállított kationos flokkulálószer

Ezt a kationos flokkulálószer fajtát elsősorban papíripari célokra teszteltük. A Fűzfői Papírgyárnál végzett kísérletek a papíriszap víztelenedését vizsgálták, az eredményeket az ott használt Hi-Cat kationos keményítő hatásával mérték össze. Azt találták, hogy egy kukorica waxy alapú, 0,52% N-tartalmú keményítőszármazék jobb víztelenedést eredményezett, mint a referencia anyag.

A Dunapack Dunaújvárosi Papírgyárában papíripari lapképzési kísérleteket végeztek kétféle származékkal. A fedőréteghez anyagában adagolt kationos keményítő (1,5-2%) szilárdságjavító tulajdonságait vizsgálták. Mérték a lapos nyomószilárdságot (CMT), a négyzetmétertömeget, a repesztő nyomást, a cseppfelszívást, az összenyomó szilárdságot (SCT). Ez utóbbit tartják a papír legfontosabb jellemzőjének.

A kísérletet úgy értékelhetjük, hogy az elvégzett lapképzési kísérletek mindkét vizsgált kationos keményítő minta esetében kedvező eredménnyel zárultak. A minták felhasználásával készített próbalapok tesztelése során megállapítható volt, hogy minden, a papírgyártás szempontjából fontos szilárdsági paraméter esetében növekedés következett be, amelynek nagyságrendje megfelel a papírgyártásban a fedőréteg esetében szokásos értékeknek.

1.2.2.4. Gazdaságossági kérdések

Az ivóvíz- és szennyvíztisztítási célra készült kationos flokkulálószer zselatinizált formájú változata nagyon kényelmes a fogyasztó szempontjából, viszont nagyobb szállítási költség terheli. Így az ára 1200 Ft/kg körül lehet. A porlasztó szárítás az önköltséget kilónként kb. 220 Ft-tal emeli, viszont a szállítandó tömeg 16-20%-ára csökken, ezért a szilárd termék ára 1420 Ft/kg. A Greenfloc 120 a jogszabályok szerint szinte az egyetlen olyan kationos flokkulálószer, melyet ivóvíztisztításban szabad használni. A szennyvíztisztításban is egyedülálló tulajdonsága a biológiai lebonthatóság, ezért a piac előreláthatólag el fogja fogadni a kationos flokkulálószer között egyébként átlagosnak tekinthető árat. Több területen, mint pl. a gyógyszer technológiákban pedig nem valószínű, hogy szűrési segédanyagként versenytársa lehet.

A szuszpenziós eljárással készülő kationos flokkulálószer esetében azért céloztuk meg a papíripart, mert ott igen nagy felhasználásra lehet számítani. Sajnos a nagy verseny miatt az árak alacsonyok, ezért szükség van a termékek önköltségének csökkentésére. Waxy helyett

kukoricakeményítóből kiindulva, ill. keményítőtej alapanyagból is sikerült megfelelő hatékonyságú terméket előállítani. Ezek hatékonysága megfelelő, a termékek ára azonban még mindig felette van, a hasonló, már forgalomban lévő termékek árának.

1.2.3. Nyújtott hatású kapszulázószer

A nyújtott hatású kapszulázószer olyan anyagok, melyek képesek gyógyszerek, műtrágyák, vagy növényvédőszer formulák hatóanyagainak kioldódását ellenőrzött módon fékezni és szabályozni. A hatóanyagok azonnali feloldását az első készítményeknél alkalmas bevonóréteggel gátolták illetve késleltették. A kioldást szabályozó mechanizmust ezekben az esetekben a bevonó rétegben (filmben, vagy membránban) történő diffúziós folyamatnak tekinthetjük. Ilyen modell szerint működnek a kereskedelemben elterjedt kén vagy polietilén bevonatú karbamid vagy nyomelemeket is tartalmazó szuperfoszfát granulátumok. A meglehetősen költséges bevonási technikák mellett a nyolcvanas években megjelentek a mátrix-típusú (monolit) formulák, melyeknél a sebesség meghatározó lépést a fiziko-kémiai kötőerők mellett a belső, többnyire pórusdiffúziós mechanizmusok alakítják. E termékek felhasználhatósági területe szélesebb, a termékek ára kisebb, mint a bevonással készített granulátumoké. Kutatási feladatunk mátrix típusú kapszulázószer előállítása volt.

Az elvégzett kutatómunka során lényegében három részterülettel foglalkoztunk:

- Elméleti és gyakorlati megoldásokat kerestünk a kioldódási folyamatok minél pontosabb követésére, az igényelt kioldódási folyamat tervezhetőségére.
- Kerestük a konkrét feladatokra legcélravezetőbb, méretre szabott kapszulázószer létrehozó keményítő módosítási reakciókat.
- Üzemi eljárás kifejlesztését kívántuk megvalósítani a leginkább piacképesnek vélt termékre.

1.2.3.1. Kioldási folyamatok tanulmányozása és modellezése

A hatvanas években Hepburn, a nyolcvanas években Higuchi készített empirikus illetve fél-empirikus modellt a hatóanyagok késleltetett kioldási folyamatainak leírására. Higuchi modelljét a mai napig használják a viszonylag gyors kioldású folyamatok leírására. Nagyon lassú folyamatokra Schwartz dolgozott ki egy egyszerű modellt. A nem, vagy nehezen duzzadó, tömött mátrixokból való kioldásra Sinclair és Peppas dolgozott ki empirikus matematikai összefüggést.

Alapkutatási munkaként gömbszerű szemcsékből álló mátrixra felírtuk és analitikus módszerrel megoldottuk a hatóanyag kioldódás parciális differenciálegyenletét. A könnyebb alkalmazhatóság érdekében elkészítettük a végső leíró egyenlet legjobb közelítését is.

Egy ún. gyors eljárást dolgoztunk ki a kioldási görbe felvételére, a kioldási karakterisztikák összevetésére és az elméleti modellel való összehasonlításra. Ennek lényege az, hogy a vizsgálati mintát egy 0,01 mm réstávolságú szitaszövetbe „csomagoljuk” és kétszázszoros tömegű kioldó folyadékba helyezzük. Ebben a rendszerben adott időközönként mértük a kioldott hatóanyag mértékét (kioldódási %-ban). Megállapítottuk, hogy készítményeink kioldási tulajdonságai a piacon szereplő termékekkel azonosak, vagy hasonlóak.

1.2.3.2. Kapszulázószer készítése észterezési reakciókkal

Kutatómunkánk megtervezésekor két eltérő tulajdonságú termékcsoport kialakítása volt a cél.

Az egyik csoportba azok a potenciális termékek kerültek, melyek növényvédőszer adalékaként kedvező irányba befolyásolják azok környezeti hatását, növelik a hatóanyag-

bezárás biztonságát (szagtalan, bőrre kevésbé veszélyes formulát biztosítva), avagy kedvezőbb hatóanyag-leadási karakterisztika esetén a hatóanyag-dózist csökkenthetik. Előzetes vizsgálatainkból kiderült, hogy erre a célra a kisebb-nagyobb mértékben apolárossá (hidrofóbbá) tett keményítő szerves észterek lehetnek alkalmasak. Előállítottuk különböző keményítő alapanyagok acetátjait, szukcinátjait, dodecil-szukcinátjait, fumarátjait, maleátjait, ftalátjait, adipátjait és mindezek vegyes észtereit Ezeket a reakciókat 25-125°C –on lúgos közegben 4-8 órás tartózkodási idővel végeztük. Az előállítások során megállapítottuk az észterezési reakcióban elért szubsztitúciós fok reakciókörülményektől való függését (pH, hőmérséklet, reagensek aránya, reakcióidő). A kapott észtereken Propizoklór hatóanyagot adszorbeáltatunk, és az egyes készítményeket az előző fejezetben ismertetett kioldási vizsgálatokkal minősítettük. Megállapítottuk, hogy a keményítő acetát a leghatékonyabb és egyben leggazdaságosabb, mivel az így előállított észter a legolcsóbb búzakeményítővel is hatékony kapszulázószer kialakításához vezetett. Az acetát észter hatóanyagfelvevő képessége rugalmasan változtatható 5-10 m/m% között.

Készítményeink másik csoportjába a nyomelemek fizikai, vagy kémiai megkötését biztosító, tehát poláros ioncsoportot tartalmazó észterek sorolhatók. Munkánk során két észtert, a keményítő foszfát és citrát észterét állítottuk elő, ill. tanulmányoztuk alkalmazhatóságukat. E két termék előállítása az általunk kidolgozott és az anionos flokkulálószer gyártásánál bemutatott módszerrel teljesen azonos. Kialakított termékeinket réz és cink-ion megkötésére és nyomelem-tartalmú műtrágya kapszulázószerként lehet felhasználni. Üzemi szintű próbák 2004-től kezdődően a Péti Nitrogénműveknél folynak.

1.2.3.3. Félüzemi kísérletek kapszulázott gyomirtószer előállítására

A kedvező hatástani vizsgálatok alapján félüzemi kísérleteket végeztünk Propizoklór és Dikonirt-tartalmú kapszulázószer és késztermékek előállítására.

Bár a Propizoklór hatóanyag kapszulázása sikeres volt, a technológiai adatokból számított előállítási ár, illetve a potenciális vásárló számára megállapítható hektár-költség túlságosan magasnak adódott. Ezért ezzel a termékkel még további fejlesztő munkát kell végezni.

A Dikonirt tartalmú formula félüzemi előállítása ugyanakkor minden szempontból sikeresnek értékelhető. A technológia jól reprodukálható, a termék kellően hatékony, az előzetesen számított hektár-költség a készterméket versenyképessé teszi.

Mindkét esetben igazolódott, hogy a keményítő acetát adja a legjobb kapszulázószert. Bár az eljárás nem hulladékmentes, az előálló szennyvíz fogadására a N2000-nél jelentős kapacitás felesleg van.

1.2.3.4. Gazdaságossági számítások, utógondozás

A MG-1600 WP márkanévű, Dikonirt tartalmú gyomirtó a konkurens termékekhez (Calcurea, Keroland) képest 50-70 %-kal kisebb hektár-költséget biztosít. A biológiai és toxikológiai vizsgálatok 2005-ben befejeződhetnek. Az engedélyeztetési eljárás ekkor indulhat meg, azonban mivel a hatóanyagot már nem kell engedélyeztetni, csak a kapszulázott terméket, annak időigénye nem túl hosszú.

A nyomelemek megkötésére és szabályozott leadására alkalmas foszfát és citrát termékekkel kapcsolatos további kutatómunka terveink szerint a VE Vegyészmérnöki Intézetének Kooperációs Kutatási Központjában fog folytatódni. Az ezekkel kapcsolatos kutatások iránt ezideig hat európai partner érdeklődött, a munka folytatása tehát indokolt. A konzorciumi partnerek a további együttműködést egyértelműen szorgalmazzák

1.2.4. Lerakódásgátló szerek (L)

Lerakódásgátló szerek az olyan adalékok, melyek képesek hűtővíz körökben és egyéb vízvezetékben a keménység ill. korrózió miatt jelentkező sók kiválását és lerakódását megakadályozni. A kereskedelmi forgalomban lévő lerakódásgátlók túlnyomórészt alkáli foszfátok, polifoszfátok, szerves foszfonátok, ill. karboxil csoportokat tartalmazó vegyületek, szerves savak. A lerakódásgátlók többféle mechanizmus szerint működnek. Az anionos funkciós csoportok a vízben lévő kationokat magukhoz kötik, ezáltal gátolják a sók kiválását, másrészt a kivált kolloid méretű szemcséket diszpergálják, esetleg akadályozzák a kristály növekedést.

Célunk az, hogy csökkentett foszfor tartalmú, vagy esetleg foszformentes lerakódásgátlókat állítsunk elő, melyek hatékonysága hasonló a jelenleg használt szerekhez. A keményítő alapú szerek biológiai lebonthatósága, nem mérgező sajátsága speciális előnyt jelenthet olyan területeken, ahol ivóvíz minőségű vízben kell alkalmazni (gyógyvizek), ill. kommunális szennyvizek kezelésénél, ahol nem kívánják a befogadókat további foszforkibocsátással terhelni.

A projekt második felében végzett munkával kétféle lerakódásgátló szert fejlesztettünk ki:

- keményítő foszfátot (foszfát funkciós csoportokkal) és
- oxidált keményítőt (karboxil funkciós csoportokkal).

A kémiai módosítás során anionos funkciós csoportokat viszünk be a keményítő polimerbe, egyúttal degradáljuk a keményítőt. Amíg a flokkulálószer gyártásnál a funkciós csoportok bevitelével mellett végbemenő termikus degradáció káros, a lerakódásgátlók előállításánál ez egy szükséges reakció, mivel csak a kisebb molekulatömegű ionos polimerek diszpergáló hatásúak. (A jelenleg forgalomban lévő lerakódásgátló szerek átlagos molekulatömege 10^4 - 10^5 Da körüli.)

1.2.4.1. Lerakódásgátló szerek előállítása és jellemzői

A **keményítő foszfát** lerakódásgátlók előállítása során kukoricakeményítőtől indultunk ki. A foszfát csoportok bevitelénél felhasználtuk az anionos flokkulálószer gyártásánál szerzett tapasztalatainkat, a beépülést karbamid katalizátorral segítettük elő. A degradációt az erélyes reakciókörülmények segítik elő: savas közeg, nagy reagens koncentráció, magas hőmérséklet. Ezért foszforsavat használtunk a foszfát csoportok bevitelére, ami megfelelő konverziót és reakciósebességet biztosított. A reagenseket tartalmazó tömény oldattal impregnáltuk a keményítőt, majd szárítottuk és hőkezeltük, vagyis a technológia megegyezik az anionos flokkulálószer gyártás technológiájával.

Megvizsgáltuk azt, hogy a reagensek aránya, a foszforilezési reakció hőmérséklete és a hőkezelés ideje hogyan befolyásolja a származék átlagos molekulatömegét, töltéssűrűségét és a hatékonyságot, meghatároztuk a az optimális reakcióparamétereket. Az eredmények alapján kidolgoztunk néhány receptúrát, melyek szerint nagylaboratóriumi méretben előállítottunk jó minőségű lerakódásgátlókat. A kísérletek alapján a gyártás megvalósítható a Hydra 2002 Kft. keményítő modifikáló üzemében.

A hatékonyság mérésére (minőségbiztosítás!) kétféle módszert dolgoztunk ki: a gyorstesztet a termékek összehasonlítására lehet használni, a keringetési módszer inkább egy termék különböző közegekben való viselkedéséről ad információt.

Az általunk előállított termékek hatékonysága hasonló, esetenként jobb, mint a kereskedelemben kaphatóké. A szükséges adagolás $5-10 \text{ g/m}^3$, ami megfelel a szokásosnak. A lerakódásgátló szer jelenlétében a vizes oldatban képződő CaCO_3 kiválása több, mint

kétszeres túltelítettségénél következik be. A lerakódás tömege CaHPO_4 telített oldatában az adalék nélküli összehasonlító méréshez képest 90-95%-kal csökken.

Az **oxidált keményítőt** búzakeményítőből szuszpenziós eljárással nátrium-hipokloritos oxidációval, majd metanolos kicsapással állítottunk elő. Az oxidációt $50\text{ }^\circ\text{C}$ -on végeztük. A termék vízdoldható, a lerakódásgátló hatékonyság jelentős, az adagolással 0-200 ppm tartományban nő, majd csökken.

1.2.4.2. A lerakódásgátló szerek alkalmazása

A magyarországi vizek többsége a kemény vagy közepesen kemény kategóriába tartozik. A vízkőkiválás megakadályozása a nem ipari vizes rendszerekben nagy gondokat okoz. Az általánosan használt foszfátok 5-10 mg/l-es adagolási tartományban a kezelt víz foszfát-tartalmát 2-3 mg/l-re növelik. Emiatt számos olyan vízbázis területén, ahol a befogadó eutrofizációjától tartanak – ilyen pl. a Balaton vízgyűjtő területe – a hatóságok nem engedélyezik ezek használatát, és így megoldatlan ez a probléma. Ezen túl a szennyvíz-tisztítókra érvényes szigorú foszfor határérték miatt sem előnyösek a foszfátos vízkezelő szerek. Meleg vizekben a polifoszfátok lebomlanak, így termálvizes rendszerek védelmére nem alkalmasak. Jelenleg termálvizekre nincs az OTH által engedélyezett vízkőkiválás gátló anyag, mivel a foszfonátok és a szerves polimerek ilyen engedéllyel nem rendelkeznek.

Az általunk kifejlesztett keményítő foszfát lerakódásgátló P-tartalma az Albaphos K 82 L NEU (Na-foszfát/polifoszfát) lerakódásgátlóéénak 5%-a. Ára versenyképes, előreláthatólag 1000 Ft/kg.

Több jelentkező érdeklődését sikerült felkelteni a keményítő alapú lerakódásgátló iránt, ilyen az igali, marcali, büki gyógyfürdő, sőt a vízellátásban a kemény karsztvizet használó vízművek is. A vízkőkiválás megakadályozásával kapcsolatban jó eligazítást kaphatunk a felhasznált tesztek segítségével, de a termálvizek esetében más a helyzet. A termálvizek és gyógyvizek környezeti körülmények közé érve általában túltelítettnek tekinthetők, megindul a sókiválás, emiatt a származási helytől távolabb, laboratóriumi körülmények között a vizsgálatuk nem oldható meg. Az alkalmazhatósági tesztet a helyszínen kell elvégezni. Erre az igali gyógyfürdőben a közeljövőben lehetőséget biztosítanak. A kezdeti kísérleti eredmények alapján, az egészségügyi engedély megléte után továbblépésre lehetőség van.

Jelenleg mindössze olyan kvalitatív eredményünk van a palackozásra szánt, de éppen a kiválás miatt nem palackozott büki gyógyvízzel kapcsolatban, hogy míg a kezeletlen vízből 3 nap után jelentős mennyiségű só kristályosodott ki, az 5 ppm és 10 ppm keményítő foszfát lerakódásgátlóval kezelt víz 30 nap után is csak enyhén opálos lett, de sókiválás nem történt. A kísérleteket a helyszínen fogjuk folytatni.

Nitrokémia 2000 Rt. Papkeszi telephelyén hozzákezdtünk egy üzemi méretű lerakódásgátló teszthez. Kiválasztottunk egy hűtőkört, ahol a keringetett folyadékhoz adagoltunk az oxidált keményítőnkéből. A pontosabb mérési eredményhez szükségünk van olyan üzemmenetre is, amikor nem adagolunk lerakódásgátló szert. Mivel a lerakódás ilyen rendszerben több hét alatt képződik, ezért a jelentésírás pillanatában is folyik a teszt, így kiértékelni még nem tudjuk.

Az oxidált keményítő P-mentes. Ára előreláthatólag 400 Ft/kg. Mivel oxidált keményítőt használnak a papíriparban is, az oxidációs eljárás arra alkalmas termék előállítását egyidejűleg lehetővé teszi. Ezáltal nagyobb gyártókapacitás, alacsonyabb ár alakulhat ki.

1.2.5. Hordozók, ioncserélők kutatása és fejlesztése (H)

Konzorciumunk a 2003 januári értekezletén úgy döntött, hogy az előzetes tapasztalatok és a megfelelő irodalmi utalások alapján a nagyszámú fejlesztési lehetőség közül a „zöld termékként értékesíthető” ioncserélők előállítására kell törekedni a rendelkezésre álló másfél évben. Ezen belül meg kell célozni az ipari és egyéb szennyvizek tisztításánál használható, és elsősorban a toxikus nehézfémek kivonására alkalmas **gyengén savas kationcserélő**, valamint a cukor- és/vagy textilipari vizes oldatok színanyagának eltávolítására alkalmas **gyengén ill. erősen bázisos anioncserélők** előállítását keményítő alapanyagból.

A gyengén savas, karboxil-csoportokat tartalmazó ioncserélők közül a keményítő citrát előállítására koncentráltunk, mivel ez a termék élelmiszeripari adalékként is használható, egyáltalán nem toxikus, ugyanakkor olcsó és kommersz alapanyagokból gazdaságosan, és viszonylag egyszerű (néhány lépéses) technológiával, kevés hulladékkal előállítható.

Az anioncserélők előállításánál is a jó kihozatalú, olcsó reagensekkel is hatékony, hulladékszegény, addíciós reakciókat választottuk

1.2.5.1. A gyengén savas kationcserélő előállítása és minősítése

A keményítő citrát előállításánál úgy jártunk el, hogy a kereskedelmi minőségű keményítőt és a porrá őrölt citromsavat dörzsmozsárban összekevertük, majd annyi vizet adtunk hozzá, amennyit a kezelhetőség megtartása mellett lehetett. A szárítás során a keményítő szemcséken citromsav bevonat keletkezett. Ezután szárítószekrényben 120-150°C-on reagáltattuk a keményítőt és a citromsavat. Végül a reakcióterméket vízben kevertettük az elreagálatlan citromsav és a vízoldható keményítő frakciók és egyéb szennyezések eltávolítása végett.

Az egyes termékek alkalmazhatóságát a réz-ion egyensúlyi megkötésén alapuló ioncserélő-kapacitás mérésével vizsgáltuk pH=4,5-5,0 értéknél. Ennél a pH értéknél ugyanis keményítő citrát makromolekula térszerkezete megváltozik, a karboxil-csoportok „kinyílnak” ezáltal válik maximálissá az ioncserélő kapacitás. A megkötött réz-iont kezdetben 50 m/m%-os, később 5 m/m%-os salétromsav oldattal oldottuk le.

A legjobbnak vélt terméket ideiglenesen **GREENCIT-207** márkanevvel láttuk el.

A GREENCIT-207 terméket réz-és nagy alkáli só-tartalmú galván fürdő rézmentesítésére teszteltük oly módon, hogy teljesen azonos körülmények között GREENCIT-207-tel ill. LEWATIT 208 TP-vel töltött, állóágyas oszlopban áttörési görbét vettünk fel. A kísérletek azt mutatták, hogy a természetes anyagból készített termék ioncserélő tulajdonságai nem maradnak el a szintetikus terméktől. Egyetlen hátránya az, hogy erősebb lúgokban (pH>8,5 értékeknél történő regenerálás esetén) a GREENCIT-207 beoldódása előfordulhat.

1.2.5.2. A gyengén bázisos anioncserélő előállítása és minősítése

Célul tűztük ki olyan anioncserélő típusok kifejlesztését, melyek szintelenítő és nitrát-megkötő képessége összemérhető a szintetikus gyantákéval. Összehasonlításra szintelenítő gyantaként a Lewatit S 6328A, nitrát-mentesítő gyantaként az Amberlite IRA-900 termékeket alkalmaztuk. Mivel kutatásainkhoz ütőképes hazai partnert nem találtunk, a konzorciumi tagok mellett igénybevevük az ausztrál CSR Sugar Mills Mackay-ben működő kutatóintézetének szakmai segítségét, elsősorban anyagaink tesztelésében.

Laboratóriumi és félüzemi méretben kétféle gyengén bázisos anioncserélő gyantát állítottunk elő: NH₄OH –dal és epiklórhidrinnel végzett reakcióval. A vízben oldhatatlan anyag színeltávolító hatása Alizarin vörös S indikátor vizes oldatából 72%-ban megközelítette a

Lewatit S 6328 A esetén kapott értéket, a nitrát-megkötő képesség KNO_3 oldatból azonban az Amberlite IRA-900-ének csupán 33%-a volt.

Ennél lényegesen jobb terméket sikerült előállítani akkor, amikor az NH_4OH helyett a korábban már megismert kationizálószer, a 3-klór-2-hidroxi-propil-trimetilammónium kloridot alkalmaztuk az előzővel azonos molarányban. A reakció szobahőmérsékleten 6 óra alatt lejátszódott. Az összehasonlító vizsgálatoknál a színeltávolító hatás 81%-ra, a nitrát-megkötő képesség 58 %-ra javult a megfelelő szintetikus termékekkel összevetve. A termék cukoroldatok szintelenítésére a nagyon erős pH-függés miatt csak korlátozottan használható.

1.2.5.3. Az erősen bázisos anioncserélő előállítása és minősítése

Mivel a CSR munkatársai az előzőekben ismertetett keményítő alapú, gyengén bázisos anioncserélőket a nyers cukorlevek szintelenítésére nem találták elég jónak, kísérleteket folytattunk Meritena-300 alapanyagból kiindulva erősen bázisos anioncserélő előállítására. A reakcióelegy keményítő/ imidazol/ epiklórhidrin 2:1:1 molarányú vizes oldata volt. Az így előállított (legjobb) termék az Alizarin vörös S indikátorra vonatkozó színeltávolítás esetén elérte a szintetikus versenytársra vonatkozó érték 94 %-át, a nitrát-megkötő képesség esetén pedig a 78 %-ot. A CSR-nél végzett, cukoroldatok szintelenítésére vonatkozó kísérletek ugyanekkor azt mutatták, hogy ez a termék alkalmazhatóságában szinte azonos a Lewatit S 6328A termékkel.

1.2.5.4. Gazdaságossági kérdések

A piacon kapható ioncserélők ára 2004-ben viszonylag széles sávban, 3-10 USD/kg , vagyis 600-2000 Ft./kg árban mozog. Munkánk során arra törekedtünk, hogy a javasolt receptúrák szerint előállított termékek termelői ára a 600-1000 Ft/kg értékhatárok között maradjon. Ily módon, bár a legtöbb termékcsoport még tökéletesítésre szorul (a receptúrák további pontosítására, még több alkalmazási tesztre van szükség), ezzel a korlátozással azonban garantálható egy, vagy több piacon is versenyképes termék kifejlesztése. Európában a „zöld” termékek iránti igény exponenciálisan nő, ugyanakkor további munkát kell befektetni a hazai piac felderítésére és a valós hazai igények pontosabb feltárására is.

1.3. Értékelés

Az öt részfeladatban öt funkcióra fejlesztettünk ki keményítőszármazékokat. Ezek közül a keményítő foszfátok anionos flokkulálószerként, lerakódásgátló szerként, ill. nyújtott hatású kapszulázószerként viselkedhetnek a polimer molekula méretétől és az ionosságtól függően. Hasonló a helyzet a keményítő citrátok esetében, ennél a flokkuláló hatást – bár észleltük – még nem fejlesztettük ki. Ezek a származékok hasonló, ún. száraz eljárással állíthatók elő. Nyilvánvaló, hogy a megszerzett fejlesztési, gyártási tapasztalatok a keményítőszármazék család tagjainál kölcsönösen felhasználhatók.

Másrészt a keményítőszármazékok további felhasználását is kerestük, így pl. az oxidált keményítő lerakódásgátló szer, de papíripari adalék is, ill. a kationos keményítő flokkulálószer, de szintén a papíripar nagy tömegben használja egyéb célokra is. Ez lehetővé teszi a termék piacának jelentős bővítését, nagyobb gyártókapacitás révén olcsóbb termelést.

1.4. Gyakran ismételt kérdések (GYIK)

Mi jellemzi a termékcsaládot?

- természetes alapanyag,
- környezetkímélő reagensek,
- környezetkímélő technológia,
- környezetvédelmi célú termékek.

Miért keményítő a nyersanyag?

- Nagy tömegben termelik a gabonaféléket és a burgonyát, a termés ingadozó, túltermelés esetén az előállított keményítő jól tárolható.
- Viszonylag könnyen átalakítható kémiai módosítással, célszerűen megválasztott reakcióval nagyon sokféle termék állítható elő.
- Kísérletekkel igazoltuk, hogy a termékek néhány nap alatt monomerré, kb. 30 nap alatt CO₂-dá és vízzé bomlanak. A megújuló nyersanyag és a lebomlás garantálja, hogy a CO₂ háztartást a termékek nem befolyásolják károsan.

Miért ezeket a termékfajtákat választottuk?

- A vízkezelésben, vagy a mezőgazdaságban felhasználva a vízbázist védik.
- Jól kihasználható a környezetbarát, biológiailag lebontható, nem mérgező jelleg.

Miért ezeket a származékokat választottuk?

- Lényegében minden termék keményítő észter. A kémiai hasonlóság miatt a termék- és technológia-fejlesztésben kölcsönösen felhasználhatók a szerzett tapasztalatok és eszközök.
- A kutatás során felismert összefüggések és tendenciák közvetlenül használhatók több termék- és technológia fejlesztésében.
- A felhasznált reagensek: foszforsav (foszfát), ecetsavanhidrid (acetát), citromsav (citrát), borostyánkósavanhidrid és alkenil származékai (szukcinát) élelmiszeripari, ill. ivóvízkezelési minőséget tesznek lehetővé. Az alkalmazott technológia esetén igaz ez még a kationizálószerre is.

Miért ezeket a technológiákat választottuk?

- Az anionos flokkulációszer, a foszfát lerakódásgátló szer és az ioncserélő lényegében azonos, hulladékszegény, száraz technológiával, ugyanolyan berendezésben állítható elő, ami jobb eszközkiválasztást tesz lehetővé. Kisebb, önálló üzemen jól alkalmazható technológia.
- A kapszulázószer, a kationos flokkulációszer és az oxidált keményítő hasonló szuszpenziós technológiával állítható elő, mely illeszkedik a Nitrokémia 2000 Rt. profiljába. A két utóbbi termék több nagyságrenddel nagyobb mennyiségben is előállítható a vállalatnál papíripari felhasználásra.
- A kationos flokkulációszer zselatinizált fázisú változata rendkívül egyszerű és hulladékmentes technológiával gyártható, mely az Unichem Kft. profiljába illeszthető.

Milyen korlátai, hátrányai vannak a keményítő alapú termékeknek?

- Természetes az alapanyag, ezért korlátozott a molekulatömeg és az oldhatóság.
- Kémiai módosítással a tulajdonságok módosíthatók, de az több vegyszer bevitellel jár.

Mire használhatók a kifejlesztett termékek? Miért érdemes használni ezeket?

Anionos flokkulálószerke:

- Segédderítőszerként ivóvíz tisztításban, szennyvíztisztításban koagulálószerke mellett.
- Szűrést segítő adalékként fermentlevek, ill. fémsókat tartalmazó szuszpenziók esetén.
- Nem mérgezők: nincs mérgező monomer tartalom.
- Környezeti hatásra lebomlanak.
- KOI csökkentés
- Foszfát eltávolítás

Kationos flokkulálószerke:

- Segédderítőszerként ivóvíz tisztításban, szennyvíztisztításban koagulálószerke mellett.
- Flokkulálószerként szennyvíztisztításban.
- Flokkulálószerként iszapsűrítésnél (kommunális szennyvíz, papíripari szennyvíz, ill. technológiai szuszpenziók).
- Szűrést segítő adalékként fermentlevek szűrésénél.
- Nem mérgezők: nincs mérgező monomer tartalom.
- Környezeti hatásra lebomlanak.
- KOI csökkentés
- Csökkentik a kötelező iszaptárolás idejét iszapelhelyezés előtt
- Lebomlanak és tápanyag a mikro-organizmusok számára

Nyújtott hatású kapszulázószerke

- Kapszulázószer nyújtott hatású növényvédőszerke, gyógyszereke előállítására
- Kapszulázószer nyújtott hatású mikroelem tartalmú műtrágyáke előállítására
- Szagtalan, nem porzó, nem mérgező formuláke.
- Lassan, szabályozott ütemben oldódik ki a hatóanyag a formulából.
- Kevesebbszer kell kiszórni, hatóanyag és energia csökkentés

Lerakódásgátló szerke

- Lerakódás- és korróziógátló adalékként hűtővizekeben
- Sókiválást megakadályozó adalékként termál- és gyógyvizekeben
- Vízkőkiválást akadályozó szerként ivóvíz- és szennyvíz vezetékekeben
- Foszfát tartalmuk sokkal alacsonyabb, mint az általánosan használt szerkeke.
- Nem mérgezők: nincs mérgező monomer tartalom.
- Környezeti hatásra lebomlanak.

Ioncserélők

- Nehézfém tartalmú szennyvizeke fém-tartalmának eltávolítása
- Színanyagok eltávolítása élelmiszeripari folyadékokból
- Nem mérgezők.
- Elhasználódás után nem terhelik a környezetet.

2. Költségterv és pénzfelhasználás

A konzorciumi tagok a konzorciumi szerződés mellékletét képező munkaterv és pénzügyi terv szerint végezték munkájukat. Valamennyien betartották az elvárt adat- és információszolgáltatás rendjét. Bár az előleg-kérés és pénzügyi elszámolás előírt formája kisebb-nagyobb mértékben változott a projekt három éve alatt, az érdemi munkában ezek nem okoztak fennakadást. A beszerzések lebonyolítása időben és többnyire jó színvonalon történt. A költségterv – köszönhetően a gondos tervező munkának – összességében és arányaiban biztosította a felvállalt K+F munka sikeres elvégzését.

A projekt tervezett és tényleges költségei				
	Terv (az eredeti szerződésben)		Tény	
	M Ft	%	M Ft	%
Alap kutatás	63,0	26,2	62,5	26
Alkalmazott kutatás	126,9	52,8	134,6	56
Kísérleti fejlesztés	50,5	21,0	43,3	18
Összesen	240,4	100	240,4	100

Projekt időtartama (hónapokban kifejezve)	Terv	Tény
	36	36

3. Az eredmények gazdasági és társadalmi hasznosíthatósága

Konzorciumunk az elmúlt három évben igyekezett egy környezetbarát termékcsalád kifejlesztését illetve minél teljesebb innovációját elvégezni alapötlettől az alkalmazásig és a piacra-vitelig. Az alábbi táblázatban bemutatjuk az egyes termékek hasznosíthatóságának általunk megállapított mértékét a hazai igények illetve a piaci lehetőségek tükrében.

A táblázatban szereplő vízkémiai készítményeknek a kapszulázott gyomirtóhoz képest viszonylag kicsi termelési értéke egyáltalán nem meglepő, hiszen a hagyományos készítmények piaca jelenleg meglehetősen telített, és a környezetbarát termékek bevezetésének kormányzati pressziója egyelőre nem látszik hatékonynak. A táblázatban szereplő hazai igényt a realitások diktálták. Érdeemes ugyanekkor figyelembe venni a Chemical Market Associates (CMAI) 2003 szeptemberében közzétett felmérését, mely szerint a vízkémiai készítmények (polielektrolitok, lerakódásgátlók, fertőtlenítő-szerek stb.) éves forgalma az Európai Unió fejlett országaiban évi mintegy 1,2 Mrd €, a fejlődő (beleértve a csatlakozó 10 országot is) országokban 0,3 Mrd €. A forgalom növekedése a fejlett országokban nem éri el az 5%-ot, a fejlődőkben viszont meghaladja a 20%-ot is. (Hasonló elemzés és tendenciát ismertet az amerikai kontinens vonatkozásában a Business Communications Company Inc. is ugyancsak 2003-ban!) Véltetően ennek következtében javasolnak a finn KEMIRA szakértői gyártási kapacitást kialakítani Kelet-Európa öt térségében összesen mintegy 0.05 Mrd € éves termelési értékkel. (Egy minden bizonnyal Szentpéterváron fog megépülni!). Ez az adat meglehetősen óvatos tervet jelent, hiszen ez a

kapacitás lényegében a térség éves igény-növekedésével azonos. Ily módon egy gyártó hely átlagosan 0,01 Mrd €/év (2,5 Mrd Ft/év) termelési érték előállítására lenne alkalmas. 1000 Ft/kg átlaggal számolva ez 2500 tonna/éves gyártókapacitást jelenthet, és mintegy 250 új munkahely létrehozását is biztosíthatná.

Termék	Gyártó	Hazai igény	Termelői ár	Termelési érték
GREENFLOC 213A (anionos flokkulálószer)	Hydra 2002 Kft.	10 t/év	1000 Ft/kg	10 MFt/év
GREENFLOC 120 (kationos flokkulálószer)	Unichem Kft.	40 t/év	1200 Ft/kg	48 MFt/év
MG-1600 WP (kapszulázott gyomirtó)	Nitrokémia 2000 Rt.	100 t/év	3200 Ft/kg	320 MFt/év
Lerakódásgátló szer (keményítő foszfát)	Hydra 2002 Kft. és Unichem Kft.	50 t/év	600 Ft/kg	30 MFt/év
GREENCIT 207 (ioncserélő)	Nitrokémia 2000 Rt.	10 t/év	800 Ft/kg	8 MFt/év
Összesen:				416 MFt/év

A most bemutatott eredményeink alapján – konzorciumunk legalábbis úgy véli – érdemes lenne Magyarországnak is a Nemzeti Fejlesztési terv illetve az NKFP-n keresztül benevezni ebbe a megvalósítási versenybe. Konzorciumunk minden értelmes kooperáció esetén vállalja a partnerséget.

A közvetlen gazdasági eredményeken túl rendkívül nagy jelentősége van annak, hogy a konzorcium tagjainak kutatási–fejlesztési lehetőségei nagymértékben javultak a projekt során megszerzett tudás és a projekt keretében beszerzett eszközök által. Az egyetemeken létrejött infrastruktúrát az oktatásban is használjuk, az eszközök már eddig is korszerű háttérrel nyújtottak több kiváló diplomadolgozat és diákköri dolgozat elkészítéséhez, a végzett vegyész- és környezetmérnökök a projekt egyes részeinek kidolgozásában aktívan résztvettek, ismereteiket és szemléletüket minden bizonnyal hasznosítani fogják pályafutásuk során.

A projekt kidolgozása során létrehozott összes termék újdonságnak tekinthető. Bár a keményítő észterek és az előállítási reakciók az irodalomból ismertek, a reakcióknak adott termék előállítása céljából való optimalizálása és az így előállított termékek egyértelműen újak. A termékek gyártását a konzorcium tagjai vállalták, az újdonság jogi védelmét eljárás know-how által tartjuk megoldhatónak. Ugyancsak újdonság a termékcsalád felépítése és a “családtagok” kapcsolata, ami nagyobb kapacitású gyártóberendezéseket, olcsóbb termékeket eredményezhet.

Az újdonság egyúttal problémát is jelent, hiszen a környezetbarát, nem mérgező szereknek általában multinacionális gyártók által bevezetett, hatékony termékekkel kell versenyezniük.

4. Összefoglaló értékelés

A projekt végrehajtása során a konzorcium a kitűzött célnak megfelelően egy keményítő alapú, környezetvédelmi célra használható termékcsaládot fejlesztett ki, és laboratóriumi ill. ipari méretű alkalmazástechnikai kísérletekkel bizonyította használhatóságukat. Az anionos és kationos flokkulálószer az ivóvíztisztításban és a szennyvíztisztításban fémsó derítőszer mellett segédderítőszerként, egyéb technológiákban szűrést elősegítő szerként használhatók. A nyújtott hatású kapszulázószer közül egy keményítőacetát korszerű pázsit gyomirtószer hordozójaként számíthat sikerre. E három termékcsoporthoz piacképes reprezentánsainak gyártására a konzorciumban szereplő vállalkozások megfelelő termelői kapacitást biztosítanak. A nem mérgező, alacsony foszfortartalmú lerakódásgátlók a nagy sótartalmú vizek (pl. termálvizek) és szennyvizek szállítását könnyíthetik meg. A keményítő bázisú ioncserélők a szennyvíztisztításban való használatuk után nem terhelik a környezetet.

Három év, ill. két termékfajta esetében másfél év csak a téma részleges kidolgozására volt elegendő. A munka során felmerült újabb kutatási-fejlesztési lehetőségek feltárása és az egyenlőre laboratóriumi méretben vizsgált termékek továbbfejlesztése érdekében a konzorcium tagjai egy újabb (NKFP vagy egyéb) pályázat beadását tervezik. A pályázat elsősorban korszerű vízkezelő szerek kifejlesztésére irányul, melyek körébe a keményítőszármazékok mellé a vas alapú koagulálószer is bekerülnének, jó egészségügyi és foszfát eltávolító tulajdonságaik miatt.

5. Melléklet

5.1. *Publikációk*

5.1.1. Előadások

- Nős G., Dencs B-né, Marton Gy.: Környezetbarát flokkulálószer alkalmazása az ivóvíztisztításban, XV. Országos Környezetvédelmi Konferencia, Siófok, 2001. szept. 11-13.
- Marton Gy.: Biomassza-bázisú adszorbensek. Műszaki Kémiai Napok Veszprém, 2002. ápr. 16-18
- Marton G.: Starch Based Flocculants, GREENTECH '2002, Amsterdam, 24-26, April 2002.
- J. Dencs, Zs. Marton, B. Dencs, G. Marton: Preparation of Adsorbents from Wheat Straw to Eliminate Cupric and Zinc Ions. 12th European Biomass Conference Amsterdam, 17-21 June 2002.
- G. Nős, J. Dencs, B. Dencs, G. Marton : Investigation of Solid Phase Starch Modification Reactions, 3rd International Symposium on Multifunctional Reactors, Bath, 27-29 Aug. 2003.
- Nős G., Marton Gy., Dencs B-né: Keményítő alapú flokkulálószer előállításának laboratóriumi és üzemi tapasztalatai, XVII. Országos Környezetvédelmi Konferencia, Siófok, 2003. szept. 23-25.
- Dencs B., Dencs B-né, Marton Gy.: Környezetbarát keményítőszármazékok előállítása és alkalmazása a környezet védelme érdekében, XVII. Országos Környezetvédelmi Konferencia, Siófok, 2003. szept. 23-25.
- J. Dencs, G. Marton, B. Dencs: Application of starch phosphates in water treatment technologies, 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, 10-14 May 2004.
- E. Fajd, G. Marton: Starch-citrate as an environmental friendly ion-exchanger material, 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, 10-14 May 2004.
- Marton, G.: Production and application of tailor-made starch esters as multifunctional "green" products. European partnering day of science and industry, Poznan, 14 June 2004.

5.1.2. Cikkek

- J. Dencs, G. Nős, B. Dencs, G. Marton : Investigation of Solid Phase Starch Modification Reactions, Chemical Engineering Research and Design, 2004, 82(A2) 215-219
- G. Nős, J. Dencs, B. Dencs, G. Marton : Investigation of Solid Phase Starch Modification Reactions, Proceedings on 3rd International Symposium on Multifunctional Reactors, Bath 27-29 Aug. 2003, 138-141

- J. Dencs, Zs. Marton, B. Dencs, G. Marton: Preparation of Adsorbents from Wheat Straw to Eliminate Cupric and Zinc Ions. Proc. of the 12th European Biomass Conference Amsterdam, June 2002 Vol.II 1350-
- Nős G., Marton G., Dencs B-né: Keményítő alapú flokkulálószer előállításának laboratóriumi és üzemi tapasztalatai, XVII. Országos Környezetvédelmi Konferencia, (2003), Kiadvány 94-102
- Dencs B., Dencs B.né, Marton G.: Környezetbarát keményítőszármazékok előállítása és alkalmazása a környezet védelme érdekében, XVII. Országos Környezetvédelmi Konferencia, (2003), Kiadvány 103-109
- Kondor Éva: Környezetbarát flokkulálószer az ivóvíztisztításban, Vízmű Panoráma, 2001./ 3. szám

5.1.3. Diploma- és diákköri dolgozatok

Diplomadolgozat:

- Hóbor Krisztina: Keményítő alapú kationos flokkulálószer előállítása (VM, 2002)
- Pikovszki Zita: A keményítő molekulaméretének növelése kémiai modifikációval (VM, 2002)
- Krásovics Katalin: Keményítő alapú nyújtott hatású kapszulázószer előállítása mikroelem tartalmú műtrágyákhoz. (VM, 2003)
- Mészáros Erzsébet: Keményítő alapú nyújtott hatású kapszulázószer előállítása növényvédőszer formulázásához.(VM, 2003)
- Garai Hajnalka: A keményítő kémiai módosítása során bekövetkező molekulatömegeloszlás megváltozásának matematikai modellezése (VM, 2004)
- Ludányi Mónika: Keményítő bázisú anionos flokkulálószer előállítása és minősítése (VM, 2004)
- Svéger Henrietta: Keményítő-citrát bázisú ioncserélő előállítása (VM, 2004)
- Szabó Zsuzsanna: Környezetbarát, keményítő alapú lerakódásgátló szer előállítása (KM, 2004)
- Tornyos Viktor: Környezetbarát, keményítő alapú kationos flokkulálószer formázása és alkalmazása (KM, 2004)

TDK dolgozat:

- Ludányi Mónika: Keményítő-bázisú növényvédőszer-adalékok vizsgálata (VM, 2003)

5.2. Dokumentumok

5.2.1. Termék engedélyek

[Greenfloc 213A](#)

[Greenfloc 120](#)

5.2.2. Adatlapok

5.2.2.1.Greenfloc 213A

[Biztonsági adatlap](#)

[Használati utasítás](#)

[Minőségi bizonyítvány](#)

[Safety datasheet](#)

5.2.2.2.Greenfloc 120

[Biztonsági adatlap](#)

[Használati utasítás](#)

[Minőségi bizonyítvány](#)

[Safety datasheet](#)

5.3. Projekt ismertető

[Magyar nyelvű](#)

[Angol nyelvű](#)