

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

EDITA LEKNIUTĖ-KYZIKĖ

**KETVIRTINĖS AMONIOGRUPĖS  
TURINTYS MODIFIKUOTO KRAKMOLO  
FLOKULIANTAI**

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)

2017, Kaunas

Disertacija rengta 2012-2017 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

**Mokslinis vadovas:**

Doc. dr. Joana BENDORAITIENĖ (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija, 05T).

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Redagavo:

Aurelija Gražina Rukšaitė (leidykla „Technologija“)

© E. Lekniūtė-Kyzikė, 2017

ISBN 978-609-02-1352-0

Leidinio bibliografinė informacija pateikiama Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Nacionalinės bibliografijos duomenų banke (NBDB)

## TURINYS

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS .....	5
ĮVADAS .....	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	10
1.1. Gamtinis krakmolas.....	10
1.2. Krakmolo modifikavimas .....	12
1.2.1. Cheminis krakmolo modifikavimas.....	12
1.2.1.1. Skersiniais ryšiais susiūtas (tinklinis) krakmolas .....	13
1.2.1.2. Anijoninis krakmolas.....	14
1.2.1.3. Katijoninis krakmolas.....	15
1.2.1.4. Amfoterinis krakmolas .....	16
1.2.2. Fizikinis krakmolo modifikavimas .....	18
1.3. Jonogeninis krakmolas flokuliacijoje.....	18
1.3.1. Flokuliacijos mechanizmai .....	18
1.3.2. Polielektrolitiniai kompleksai flokuliacijoje.....	22
1.3.3. Katijoninio krakmolo darinių taikymas flokuliacijoje.....	24
1.4. Komunalinių nuotekų tvarkymas .....	25
1.5. Darbo tikslo pagrindimas .....	27
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMO METODAI.....	28
2.1. Naudotos medžiagos.....	28
2.2. Tyrimų metodai .....	30
2.2.1. Ketvirtinių amoniograpių turinčio krakmolo gavimas .....	30
2.2.2. Jonogeninio krakmolo charakterizavimas .....	31
2.2.2.1. Katijoninių ir anijoninių grupių įvertinimas .....	31
2.2.2.2. Gamtinio ir katijoninio krakmolo kristalinės srities įvertinimas.....	31
2.2.2.3. Gamtinio ir katijoninio krakmolo kleisterizacijos rodiklių nustatymas .....	32
2.2.2.4. Gamtinio ir jonogeninio krakmolo optinės mikroskopiniai tyrimai.....	32
2.2.2.5. Gamtinio ir jonogeninio krakmolo brinkumo ir tirpiosios dalies nustatymas .....	32
2.2.3. Jonogeninio krakmolo flokulantų gavimas ir charakterizavimas .....	32
2.2.3.1. Jonogeninio krakmolo flokulantų gavimas .....	32
2.2.3.2. Gamtinio krakmolo ir katijoninio krakmolo kleisterių, dispersinių sistemų reologiniai tyrimai.....	33
2.2.3.3. Prieinamų polianijonams katijoninių grupių kiekio nustatymas.....	34
2.2.3.4. Dalelių dydžio ir dzeta potencialo nustatymas .....	34
2.2.3.5. Gamtinio ir katijoninio krakmolo darinių molekulinės masės nustatymas .....	34
2.2.3.6. Karboksigrapių savitosios jonizacijos konstantos nustatymas ..	35
2.2.3.7. Nestechiometrinių joninių kompleksų fluorescencijos tyrimai ..	35
2.2.4. Jonogeninio krakmolo flokuliacinio efektyvumo nustatymas .....	35
2.2.4.1. Jonogeninio krakmolo flokulantų efektyvumo nustatymas, naudojant modelinę kaolino suspensiją .....	35

2.2.4.2. Jonogeninio krakmolo flokuliantų efektyvumo nustatymas, naudojant komunalinių nuotekų dumblą.....	36
2.2.4.3. Destabilizuotų dispersinių sistemų filtravimo efektyvumo nustatymas .....	36
2.2.5. Gamtinio, katijoninio ir tinklinio krakmolo bioskaidumo tyrimas .....	37
2.2.5.1. Fermentinė krakmolo ir jo darinių hidrolizė ir gautų darinių charakterizavimas .....	37
2.2.5.2. Aerobinis krakmolo ir jo darinių skaidymas komposte .....	38
2.2.5.3. Aerobinis krakmolo ir jo darinių skaidymas modelinėje skystoje terpėje .....	38
2.2.6. Sutankinto perteklinio veikliojo nuotekų dumblo pūdymo proceso įvertinimas.....	39
2.2.7. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas .....	41
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	43
3.1. Jonogeninis krakmolas – bioskaidžių krakmolo flokuliantų žaliava .....	43
3.1.1. Katijoninio krakmolo ir jo darinių cheminė sudėtis, morfologija ir struktūra .....	43
3.1.2. Katijoninio krakmolo bioskaidumas .....	47
3.1.3. Katijoninio krakmolo giminiškumas vandeniui.....	52
3.2. Jonogeninio krakmolo flokuliantai.....	56
3.2.1. Naujas hidromechaninis krakmolo flokuliantų gavimo būdas.....	56
3.2.1.1. Hidromechaninio poveikio trukmės įtaka katijoninio krakmolo ir tinklinio katijoninio krakmolo katijoninių grupių prieinamumui .....	56
3.2.1.2. Jonogeninio krakmolo sandaros įtaka jo flokuliantų funkcinių grupių aktyvumui.....	60
3.2.2. Jonogeninio krakmolo flokuliantų flokuliacinės savybės.....	65
3.2.2.1. Modelinių kaolino suspensijų destabilizavimo krakmolo flokuliantais efektyvumas ir flokuliacijos proceso dėsninumai.....	66
3.2.2.2. Jonogeninio krakmolo darinių flokuliacijos mechanizmas .....	76
3.3. Bioskaidžių krakmolinių flokuliantų gamybiniai komunalinių nuotekų dumblo destabilizavimo tyrimai .....	81
3.3.1. Perteklinio veikliojo nuotekų dumblo tankinimas ir metantanke apdoroto nuotekų dumblo sausinimas .....	81
3.3.2. Bioskaidaus jonogeninio krakmolo flokulianto įtaka nuotekų dumblo pūdymo procesui... ..	90
3.4. Tinklinio katijoninio krakmolo flokulianto gavimo technologija ir jos patikrinimas pilotinėje įrangoje.....	91
3.4.1. Tinklinio katijoninio krakmolo gavimo etapai ir technologinė schema.....	91
3.4.2. Tinklinio katijoninio krakmolo flokulianto prototipo gavimas.....	94
IŠVADOS .....	97
LITERATŪRA .....	99
Mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas .....	108
Padėka.....	111
Priedai .....	113

## SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

AGL	$\alpha$ -D-gliukopiranozės likutis
AK	anijoninis krakmolas
AK <sub>x</sub>	anijoninis krakmolas, kur x pakeitimo laipsnio vertė pagal anijonines grupes
AMK	amfoterinis krakmolas
AMK <sub>x/y</sub>	amfoterinis krakmolas, kur x pakeitimo laipsnio vertė pagal katijonines grupes, y – pagal anijonines grupes
B	bioskaidumas, proc.
B <sub>M</sub>	biodujų vidutinė išėiga, l/kg <sub>žaliavos</sub>
B <sub>SM</sub>	biodujų vidutinė išėiga, l/kg <sub>sausosios medžiagos</sub>
B <sub>SOM</sub>	biodujų vidutinė išėiga, l/kg <sub>sausosios organinės medžiagos</sub>
BDS	biocheminis deguonies sunaudojimas, mg/l
BU	santykiniai klampos matavimo Brabenderio vienetai
C	minimalus reikalingas flokulianto kiekis, mg/g
CHPTMAC	3-chloro-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridas
D <sub>10 proc./50 proc./90 proc.</sub>	vidutinis dalelių skersmuo, matuojant dispersinės sistemos dalelių dydį
DE	dekstrozės ekvivalentas
DeSu	dekstrano sulfatas
DMSO	dimetilsulfoksidas
EPI	1-chlor-2,3-epoksiopropanas
EPTMAC	N-2,3-epoksipropil-N,N,N-trimetilamonio chloridas
E <sub>SOM</sub>	vidutinė įkrovos biomasės energinė vertė konversijos į biodujas nusistovėjusio anaerobinio proceso režime, J/kg sausųjų organinių medžiagų
$\vec{F}_x$	šlyties jėga
FE	filtravimo efektyvumas, proc.
GTAC	2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridas
KK	katijoninis krakmolas
KK <sub>x</sub>	katijoninis krakmolas, kur x pakeitimo laipsnio vertė pagal katijonines grupes
LALS	mažo kampo šviesos sklaidos detektorius
LD	destabilizuotos suspensijos viršutinės frakcijos likutinis drumstumas, proc., išmatuotas esant 500 nm bangos ilgiui
LD <sub>600</sub>	destabilizuotos suspensijos viršutinės frakcijos likutinis drumstumas, proc., išmatuotas esant 600 nm bangos ilgiui
M <sub>n</sub>	vidutinė skaitinė molekulinė masė, Da
M <sub>s</sub>	santykinė molekulinė masė, g/mol
M <sub>w</sub>	vidutinė masinė molekulinė masė, Da
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	polidispersiškumo indeksas, matuojant molekulinę masę
M <sub>z</sub>	z-vidutinė molekulinė masė, Da
NaPA	natrio poliakrilatas
NJK	nestechiometriniai joniniai kompleksai
NJK <sub>x/y</sub>	nestechiometriniai joniniai kompleksai, kur x pakeitimo laipsnio vertė pagal katijonines grupes, y – pridėtos rūgšties kiekis moliniais proc. nuo bazinių grupių kiekio
N-PEK	nestechiometrinis polielektrolitinis kompleksas

OSA	gintaro rūgšties anhidridas
<i>P</i>	katijoninių grupių prieinamumas polianijonams, proc.
PA	poliamfolitas
PE	polielektrolitas
PEK	polielektrolitinis kompleksas
PDADMACl	polidialildimetilamonio chloridas
<i>PI</i>	polidispersiškumo indeksas, matuojant dispersinės sistemos dalelių dydį
<i>pI</i>	izoelektrinis taškas
<i>pK<sub>sav</sub></i>	savitoji jonizacijos konstanta
<i>PL</i>	pakeitimo laipsnis
<i>PL<sub>an</sub></i>	pakeitimo laipsnis pagal anijonines grupes
<i>PL<sub>kat</sub></i>	pakeitimo laipsnis pagal katijonines grupes
RALS	didelio kampo šviesos sklaidos detektorius
SA	butano dirūgšties anhidridas
SAF	sintetinis anijoninis flokuliantas
SEM	skenuojamoji elektroninė mikroskopija
SKF	sintetinis katijoninis flokuliantas
SKF <sub>1</sub>	sintetinis katijoninis flokuliantas, Praestol 859
SKF <sub>2</sub>	sintetinis katijoninis flokuliantas, Unafloc 4963
SKF <sub>10 proc.</sub>	10 proc. sintetinio katijoninio flokuliando nuo jo efektyvios dozės
SM	sausosios medžiagos
SOM	sausosios organinės medžiagos
SPH	4-sulfoftalio rūgštis
TA	tinklinimo agentas
ThCO <sub>2</sub>	teorinis galimas išsiskirti CO <sub>2</sub> kiekis iš tiriamos medžiagos
<i>T<sub>p</sub></i>	kleisterizacijos pradžios temperatūra, °C
TK	tinklinis krakmolos
TK <sub>x</sub>	tinklinis krakmolos, kur x tinklinimo agento kiekis mol/mol <sub>AGL</sub>
TKK	tinklinis katijoninis krakmolos
TKK <sub>x/y</sub>	tinklinis katijoninis krakmolos, kur x pakeitimo laipsnio vertė pagal katijonines grupes, y – tinklinimo agento kiekis, mol/mol <sub>AGL</sub>
TNS	fluorescencinis zondas, 2-( <i>p</i> -toluidino)-6-naftaleno sulfonatas
XRD	rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė
<i>W</i>	flokuliacijos lango plotis, mg/g
<i>η<sub>g</sub></i>	galutinė dispersinės sistemos klampa, esant 50 °C temperatūrai, BU
<i>α</i>	disociacijos laipsnis
<i>η</i>	vidurkinė dinaminė klampa, mPa·s

## ĮVADAS

### Temos aktualumas

Viena iš didžiausių šių dienų problemų – miesto nuotekos, jų perdirbimas ir utilizavimas. Aplinkos apsaugos agentūros pateiktais duomenimis, Lietuvoje per 2012 m. į gamtinę aplinką išleista 179,5 mln. m<sup>3</sup> valytinų buitinių, gamybinių ir komunalinių nuotekų. 2012 m. nuotekų valymo metu susidarė per 45 tūkstančius t dumblo [1] (pagal sausas medžiagas), kurio tik nedidelė dalis (apie 40 proc.) yra panaudojama tikslingai (tręšti, kompostuoti ir kt.), visas likęs dumblas yra kaupiamas dumblo saugojimo aikštelėse. Europos Sąjungos Taryba yra priėmusi direktyvas Nr. 91/271/EEB [2] ir Nr. 86/278/EEB [3] dėl miesto nuotekų valymo ir aplinkos, ypač dirvožemio, apsaugos naudojant žemės ūkyje nuotekų dumblą, kurių pagrindinis tikslas yra apsaugoti aplinką nuo žalingo nuotekų poveikio.

Skysčio ir kietos medžiagos dalelių atskyrimo, arba sistemos stabilizavimo, procesai lemia produkcijos gamybos technologijų efektyvumą popieriaus, metalų, maisto pramonėje, vandenvaloje, paruošiant vandenį, biotechnologijoje ir kt. Pridedant į dispersines sistemas flokulantų, jose esančios dalelės sujungiamos į dideles greitai sėdančias flokules ir taip yra atskiriamos nuo skysčio. Flokuliacijai ir dispersinės sistemos fazėms atskirti pakanka kelių kilogramų tirpaus sintetinio flokulianto tonai sausų kietų medžiagų. Tačiau dėl prigimtinio angliagrandinių makromolekulių atsparumo sintetiniai flokuliantai nesuyra, lieka valytame vandenyje, sausintame dumble ir komplikuoja jo tolimesnį perdirbimą bei panaudojimą. Be to, naudojant sintetinius flokuliantus, optimalus ir patikimas fazių atskyrimas vyksta siauru mažiausios ir didžiausios veiksmingų flokulianto dozių intervalu, kitaip dar vadinamu „flokuliacijos langu“.

Kitas svarbus aspektas – tai, kad sintetiniai flokuliantai gaunami iš naftos produktų, dažniausiai iš akrilamido, kuris yra toksiškas, klasifikuojamas kaip ypač pavojinga medžiaga (EPCRA, 42 U.S.C. 11002) [4] ir yra priskiriamas prie kancerogeninių medžiagų [5]. Todėl labai svarbu rasti tokį atitikmenį sintetiniams flokuliantams, kad prilygtų savo efektyvumu, būtų gaunamas iš atsinaujinančių gamtos išteklių ir nebūtų kenksmingas supančiai aplinkai. Vienas iš potencialių tokiems flokuliantams gauti naudojamų gamtinių polimerų yra krakmolas – jo skilimo produktai draugiški aplinkai, jis bioskaidus ir yra gaunamas iš atsinaujinančių šaltinių, pvz., iš bulvių, kviečių, kukurūzų ir kt. Todėl modifikuoto krakmolo flokuliantai gali būti tinkama alternatyva pramonėje naudojamiems sintetiniams flokuliantams.

Tokios ekologinės inovacijos padeda pasiekti darnaus vystymosi tikslą, mažinant neigiamą gamybos poveikį aplinkai, taip pat efektyviau ir atsakingiau naudojant gamtos išteklius, vykdant labiau aplinką tausojantį verslą, sprendžiant klimato kaitos, išteklių trūkumo ir biologinės įvairovės nykimo problemas.

### **Disertacinio darbo tikslas**

Šio darbo tikslas yra sukurti efektyvų bioskaidų ketvirtinių amoniograpių turintį modifikuoto krakmolo flokuliantą, kuris tiktų neigiamo paviršiaus krūvio teršalams pašalinti ir komunalinių nuotekų dumblui tankinti.

### **Darbo tikslui pasiekti suformuluoti šie uždaviniai:**

1. Susintetinti įvairios cheminės sudėties krakmolo darinius, turinčius ketvirtinių amoniograpių;
2. Nustatyti krakmolo darinių bioskaidumą;
3. Gauti efektyvų jonogeninio krakmolo flokuliantą;
4. Nustatyti fizikinių-cheminių veiksnių įtaką jonogeninio krakmolo flokulianto efektyvumui;
5. Patikrinti jonogeninio krakmolo flokulianto tinkamumą tiek modelinėms kaolino dispersinėms sistemoms, tiek realiam komunalinių nuotekų dumblo tankinimui ir sausinimui;
6. Pasiūlyti jonogeninio krakmolo flokulianto gavimo technologinę schemą ir pagaminti jo prototipą esamoje įrangoje.

### **Mokslinis darbo naujumas**

Pasiūlytas naujas hidromechaninis krakmolo flokuliantų gavimo būdas, parinktos sąlygos gauti efektyvų ir bioskaidų tinkamos struktūros jonogeninio krakmolo flokuliantą. Pirmą kartą nustatyta katijoninio krakmolo darinių bioskaidumo priklausomybė nuo pakeitimo laipsnio. Remiantis modelinių sistemų ir komunalinių nuotekų destabilizavimo tyrimų rezultatais, pasiūlytas naujų modifikuoto krakmolo darinių flokuliacinis mechanizmas.

### **Praktinė darbo vertė**

Nustatyta, kad komunalinių nuotekų dumblui tankinti geriausiai tinka disperguotas tinklinio katijoninio krakmolo darinys, kurį naudojant susidaro stambios mechaniniam poveikiui atsparios flokulės. Pilotinėje įrangoje pagamintas jonogeninio krakmolo flokulianto prototipas, kuris išbandytas Lietuvos vandenvalos įmonėje. Nors tokio flokulianto efektyvi dozė didesnė, palyginti su įprastai nuotekoms valyti naudojamu sintetiniu katijoniniu flokuliantu, tačiau naujasis modifikuoto krakmolo flokuliantas turi šiuos privalumus:

- flokuliantas gaunamas iš atsinaujinančių gamtos išteklių;
- žaliava bioskaidi;
- naudojama flokulianto gamyba be atliekų;
- flokuliantas veiksmingas plačiu dozių intervalu;
- flokuliantas bioskaidus, perdirbant sutankintą biomasę, lengvai suyra, neteršia gamtos, todėl toliau gauta biomasė gali būti naudojama kaip trąša;
- perdirbant sutankintą biomasę, gaunama didesnė biodujų išėiga ir geresnė jų kokybė (mažesnis divandenilio sulfido ir didesnis metano kiekis).



### **Ginamasis disertacijos teiginys**

Komunalinių nuotekų dumblui tankinti ar sausinti tinkamas efektyvus bioskaidus modifikuoto krakmolo flokuliantas yra gaunamas šlyties jėgomis iki submikroninio dydžio dalelių disperguojant išbrinkintą ketvirtinių amoniograpių turinčio mikrogranulių pavidalo krakmolą, kurio pakeitimo laipsnis pagal prijungtas katijonines grupes yra ne didesnis negu 0,30.

### **Darbo aprobavimas ir publikavimas**

Doktorantūros studijų metu „Clarivate Analytics Web of Science“ duomenų bazės žurnaluose, turinčiuose citavimo indeksą, disertacijos tema paskelbtos 3 publikacijos. 5 publikacijos paskelbtos kituose recenzuojamuose leidiniuose ir 6 publikacijos – tarptautinių konferencijų pranešimų medžiagoje. Įregistruotas 1 patentas (EU patento paraiška) tarptautinėje patentų tarnyboje (EPO) ir įregistruoti 2 patentai nacionalinėje patentų tarnyboje. Atliktas gamybinis bandymas įmonėje UAB „Kauno vandenys“, nuotekų valykloje. Pasiūlyta produkto gavimo technologija ir esamoje pilotinėje įrangoje pagamintas jo prototipas.

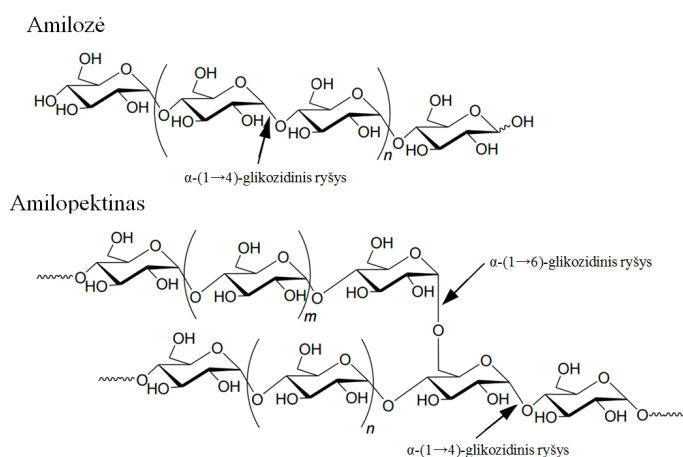
### **Darbo apimtis**

Daktaro disertaciją sudaro įvadas, 3 skyriai, išvados, literatūros sąrašas, publikacijų disertacijos tema sąrašas, padėka ir priedai. Bendra apimtis be priedų – 114 p., juose yra 78 paveikslų, 22 lentelės, 27 matematinės išraiškos bei lygtys ir 143 literatūros šaltiniai.

## 1. LITERATŪROS APŽVALGA

### 1.1. Gamtinis krakmolos

Gamtinis krakmolos sudarytas iš dviejų polisacharidų: amilozės ir amilopektino (1.1 pav.). Amilozė yra gana ilga linijinė makromolekulių grandinė, sudaryta iš  $\alpha$ -D-gliukopiranozės likučių (AGL), sujungtų 99 proc.  $\alpha$ -(1→4) ir 1 proc.  $\alpha$ -(1→6) glikozidiniais ryšiais. Amilozės molekulinė masė yra apie  $1 \cdot 10^5$ – $1 \cdot 10^6$  Da. Amilopektinas yra daug didesnė makromolekulė nei amilozė, molekulinė masė yra apie  $1 \cdot 10^7$ – $1 \cdot 10^9$  Da. Amilopektino makromolekulė yra labai šakotos struktūros, sudaryta iš  $\alpha$ -D-gliukopiranozės likučių (AGL), sujungtų 95 proc.  $\alpha$ -(1→4) ir 5 proc.  $\alpha$ -(1→6) glikozidiniais ryšiais. Amilopektino polimerizacijos laipsnis [6] kinta nuo 9600 iki 15900. Amilozė ir amilopektinas sudaro apie 98–99 proc. sausosios krakmolos masės. Amilozė ir amilopektinas laisvi gamtoje neegzistuoja. Jie randami krakmolos granulėje kaip atskiri jos komponentai, išsidėstę tam tikra tvarka. Amilozės makromolekulės daugiausia egzistuoja amorfinėse krakmolos granulės srityse, o amilopektino – kristalinėse ir dalinai kristalinėse [7]. Šių polisacharidų santykis krakmole kinta priklausomai nuo krakmolos botaninės kilmės (1.1 lent.).



1.1 pav. Amilozės ir amilopektino makromolekulių fragmentai [8]

1.1 lentelė. Vidutiniai amilozės ir amilopektino kiekiai įvairios botaninės kilmės krakmole [7]

Krakmolos tipas	Amilozės kiekis, proc.	Amilopektino kiekis, proc.
Kukurūzų	25	75
Vaškinių kukurūzų	<1	>99
Tapijokos	17	83
Bulvių	20	80
Kviečių	25	75
Ryžių	19	81

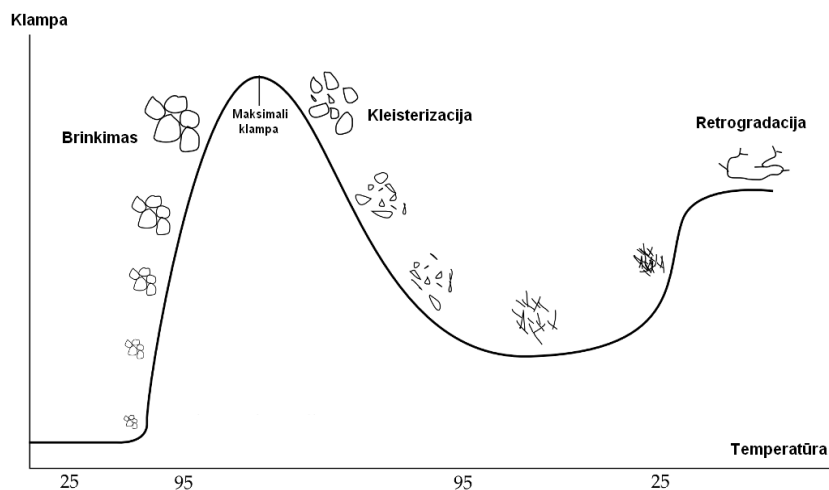
Gamtinis krakmolos susidaro augaluose fotosintezės metu ir yra kaupiamas sėklose, gumbuose ir šaknyse kaip energijos šaltinis [9]. Kiekvienos rūšies krakmolos

skiriasi savo sudėtimi ir savybėmis. Granulių struktūra, dydis ir forma priklauso nuo augalo botaninės kilmės [10] (1.1 lent.).

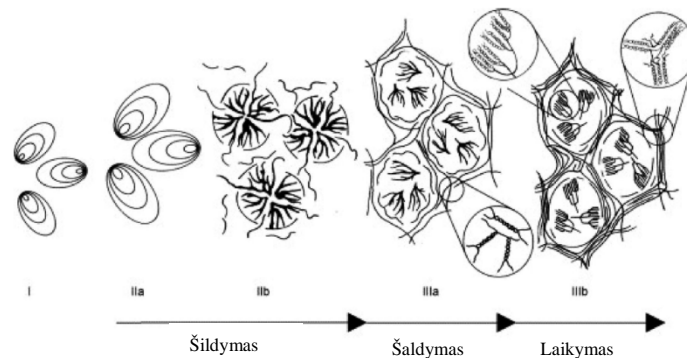
**1.2 lentelė.** Labiausiai paplitusių krakmolo rūšių granulių forma ir dydis

Parametras	Kukurūzų	Kviečių	Ryžių	Bulvių	Tapijokos
Žaliava	grūdai	grūdai	grūdai	šakniavaisiai	šaknys
Skersmuo (µm)	5–25	1–30	1–20	5–110	4–35
Forma	daugiakampis, rutulys	rutulys, lęšio formos	daugiakampis, rutulys	ovalas, rutulys	ovalas

Gamtinis krakmolas turi tris hidroksigrupes viename AGL: pirminę – prie C6 anglies atomo ir antrines – prie C2 ir C3 anglies atomų, todėl krakmolas yra giminiškas vandeniui ir gali dalyvauti sąveikoje, sudarant vandenilinius ryšius. Krakmolo ir vandens sąveika vyksta keliais etapais: brinkimas, kleisterizacija ir retrogradacija (1.2 pav.). Veikiant šilumai ir vandeniui, krakmolo granulės patiria savitus ir negrįžtamus pokyčius: suyra dvifazė struktūra ir padidėja granulė. Nors šie pokyčiai yra svarbiausi, kartu vyksta terpės klamos padidėjimas. Kai dauguma granulių patiria šiuos pakitimus, laikoma, kad krakmolas kleisterizavosi, arba yra „išvirtas“. Krakmolo kleisterio sandara ir klampa keičiasi, kai jis yra atšaldomas. Tuomet jis palaipsniui virsta geliu (retrograduojama) [11]. 1.3 pav. pateikta krakmolo ir vandens mišinyje vykstančių procesų schema, kuri puikiai iliustruoja krakmolo granulės pokyčius, kai mišinys šildomas, šaldomas ir laikomas ilgesnį laiką.



**1.2 pav.** Krakmolo granulės ir vandens sąveika [12]



**1.3 pav.** Krakmolo ir vandens mišinyje vykstančių procesų šildant, šaldant ir laikant schema: I – krakmolo granulės; IIa – granulių kleisterizacija ir brinkimas; IIb – amilozės atsiskyrimas, dalinė granulės destrukcija; IIIa – amilozės retrogradacija; IIIb – amilopektino retrogradacija [13]

Krakmolo granulių brinkimas vandenyje gali siekti iki 40 g/g 80 °C temperatūroje, priklausomai nuo krakmolo botaninės kilmės [14,15]. O gamtinio krakmolo granulių kleisterizacijos pradžios temperatūra [16] ( $T_p$ ) svyruoja nuo 53 °C iki 87 °C. Šildant krakmolą vandenyje, prasideda tarpmolekulinių vandenilinių ryšių irimas – susilpnėja krakmolo granulė. Manoma, kad brinkimas prasideda amorfinėse granulės srityse, kur yra mažiau vandenilinių ryšių, todėl ten esančios makromolekulės lengvai pereina į tirpalą. Kadangi ne visos granulės brinksta vienu metu, egzistuoja skirtingi struktūriniai irimo ir brinkimo laipsniai.

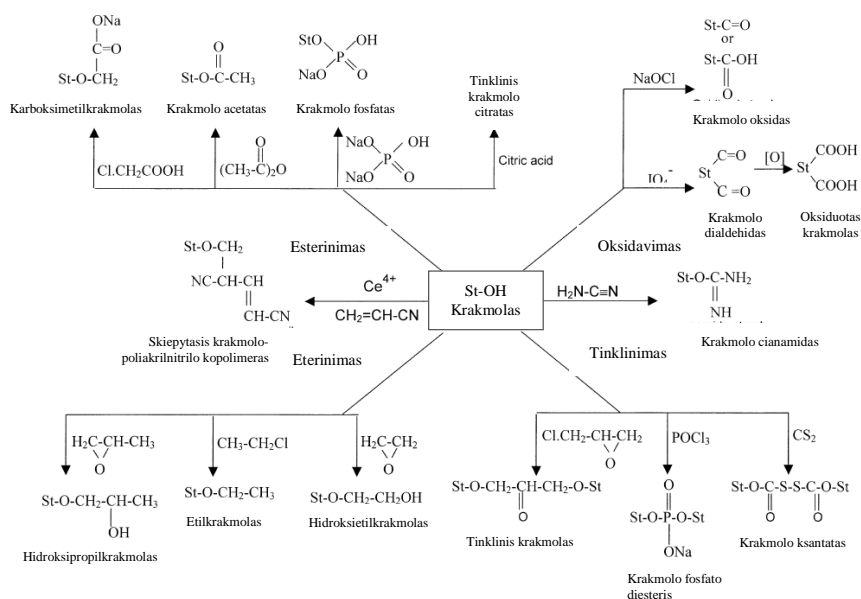
## 1.2. Krakmolo modifikavimas

Gamtinis krakmolas yra plačiai naudojamas, bioskalus, draugiškas aplinkai ir yra gaunamas iš atsinaujinančių gamtos išteklių. Tačiau jo taikymą įvairiose pramonės srityse riboja jo cheminės ar eksploatacinės savybės. Reikiamos savybės, tokios kaip didesnis tirpumas, geresnės adhezinės savybės, didesnė sorbcinė geba ar norimas dalelių dydis ir kt., krakmolui gali būti suteiktos jį modifikuojant fizikiniu ir / ar cheminiu būdu.

### 1.2.1. Cheminis krakmolo modifikavimas

Krakmolo cheminis modifikavimas – tai AGL hidroksigrupių esterinimas, eterinimas, oksidavimas ar tinklinimas (1.4 pav.). Dauguma komercinių modifikuoto krakmolo darinių yra gaunami pridėdant reaktyvių organinių junginių į vandeninę krakmolo suspensiją, palaikant tam tikrą terpės pH: esterinant pH = 7–9, eterinant pH = 11–12, ir temperatūrą, kuri dažniausiai yra <60 °C. Svarbu, kad cheminės reakcijos metu krakmolo granulės nesikleisterizuotų, todėl dažniausiai į reakcijos mišinį pridėdama natrio sulfato ar natrio chlorido druskos. Po cheminio modifikavimo krakmolo dariniai dažniausiai apibūdinami pakeitimo laipsniu (*PL*), kuris nurodo vidutinį pakeistų hidroksigrupių kiekį, tenkantį vienam AGL. *PL* vertė [17] gali būti nuo 0 iki 3. Pakaitai krakmolo dariniuose gali pakeisti kažkurį iš trijų AGL hidroksigrupių, esančių prie 2, 3 ar 6 anglies atomo (C2, C3 ar C6), vandenilį. Prie

kurios iš hidroksigrupių bus prijungtas pakaitas, priklauso nuo hidroksigrupių reaktyvumo ir reakcijos prigimties. Funkcinės hidroksigrupės paprastai katalizuojamos rūgštimis ar bazėmis. Rūgštinė katalizė naudojama, pvz., laktams tinkinti. Rūgštis taip pat skatina krakmolo hidrolitinį skilimą. Modifikuojant krakmolą dažniausiai naudojami šarminiai reagentai, pvz., NaOH, KOH ar kitos bazės. Organinės bazės ir tretiniai aminai taip pat gali būti sėkmingai naudojami kaip katalizatoriai [18]. Šarminis reagentas aktyvina krakmolo polisacharidų makromolekules, deprotonizuodamas hidroksigrupes ir taip palengvindamas katijoninio pakaito prijungimą.



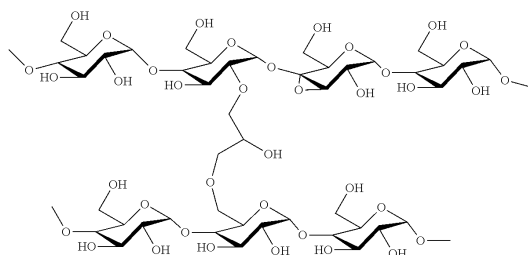
1.4 pav. Krakmolo cheminio modifikavimo schema [19]

Cheminio modifikavimo metu prie krakmolo gali būti prijungti katijoniniai, anijoniniai ar nejonogeniniai pakaitai.

### 1.2.1.1. Skersiniais ryšiais susiūtas (tinklinis) krakmolas

Vienas iš krakmolo modifikavimo būdų yra apdorojimas di- arba polifunkciniais reagentais, kurie gali reaguoti su keliomis hidroksigrupėmis, susidarant retiems skersiniams ryšiams tarp krakmolo makromolekulių [20–23]. Krakmolo granulės yra „sutvirtinamos iš vidaus“, nes greita intensyvi intramolekulinė ir intermolekulinė sąveika tarp makromolekulių susidaro reti kovalentiniai ryšiai. Taigi modifikuotas krakmolas dar vadinamas tinkliniu krakmolu (TK). TK makromolekulės fragmentas pateiktas 1.5 pav. Šildant tinklinio krakmolo vandeninę suspensiją, TK mikrogranulės išbrinksta. Tinklinimo metu paprastai sudaroma nedaug skersinių ryšių, maždaug vienas ryšys 100 ar 2000 AGL. Kai skersinių ryšių skaičius padidėja iki 1 ryšio 20 AGL, tinklinis krakmolas sunkiai brinksta vandenyje. Palyginti su gamtiniu

krakmolu, TK grūdėliai ne tik mažiau brinkūs, bet ir atsparesni rūgštims, šilumos poveikiui [24,25]. Tinklinimo laipsnį sunku įvertinti, todėl daugelyje darbų jis nusakomas tinklinant naudoto tinklinimo agento (TA) kiekiu [20,26,27], kuris dažniausiai išreiškiamas mol/mol<sub>AGL</sub>. Pavyzdžiui, Jyothi ir kt. [28] tinklinimo laipsnį išreiškė kaip TK ir gamtinio krakmolo kleisterių klamos santykį.

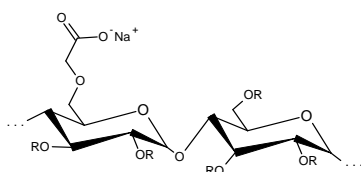


**1.5 pav.** Tinklinio krakmolo fragmentas [29]

Krakmolui tinklinti gali būti naudojami fosforo junginiai – fosforo oksichloridas ( $\text{POCl}_3$ ) ar natrio trimetafosfatas (STMP), taip pat kiti junginiai – 1-chlor-2,3-epoksipropanas (EPI), adipo rūgštis, natrio boratas [25,30–33] (1.4 pav.).

### 1.2.1.2. Anijoninis krakmolas

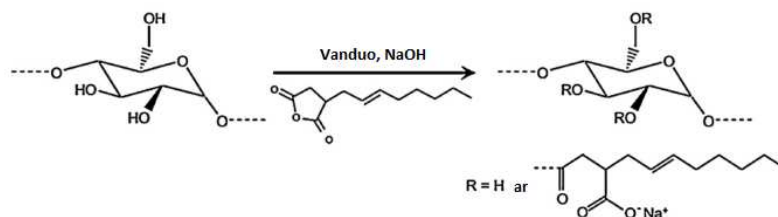
Gamtiniams anijoniniams polisacharidams (PS) iš dalies priskiriami: bulvių krakmolas (amilopektinas), karageninas, pektinai, furcelaranas, hialurono rūgštis ir ksantano derva [34]. Jų įvairovė yra nedidelė, o jų panaudojimas ribotas. Norint praplėsti anijoninių PS panaudojimą, gali būti naudojami modifikuoto krakmolo dariniai. Anijoninis krakmolas gali būti gaunamas vykdant gamtinio krakmolo cheminį modifikavimą, kurio metu prie krakmolo makromolekulės gali būti prijungtos tokios grupės, kaipoksi-, sulfo-, karboksi- ar fosfato. Modifikavimas atitinkamai įvardijamas kaip krakmolo oksidacija, sulfoninimas, karboksilinimas ir fosforilinimas. Pavyzdžiui, karboksimetilkrakmolas [35] yra plačiai naudojamas pramonėje, jo makromolekulės fragmentas pavaizduotas 1.6 pav.



čia: R = H arba  $\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$

**1.6 pav.** Karboksimetilkrakmolo makromolekulės fragmentas

Šiuo metu vis didesnis susidomėjimas skiriamas krakmolo cheminiam modifikavimui rūgščių anhidridais. Viena iš pavyzdžių – krakmolo esterinimas gintaro rūgšties anhidridu (*octenyl succinic anhydride* – OSA). Plačiausiai naudojamas OSA-krakmolo darinių gavimo metodas yra krakmolo (granulių pavidalo) modifikavimas vandeninėje terpėje, kadangi šis metodas nereikalauja jokių pavojingų organinių tirpiklių ir reakcijos sąlygos lengvai įvykdomos [36] (1.7 pav.).



**1.7 pav.** Krakmolo esterinio gintaro rūgšties anhidridu reakcijos schema

Krakmolo cheminio modifikavimo metu prijungtos hidrofobinės grupės suteikia jam amfifilinių savybių: tirpinant vandenyje, modifikuoto krakmolo makromolekulės kyla į oro / vandens paviršius – hidrofobinės grupės orientuojasi į „orą“ (aukštyn), o hidrofilinės – į vandenį (gilyn) arba gali sudaryti agregatus ar miceles [37].

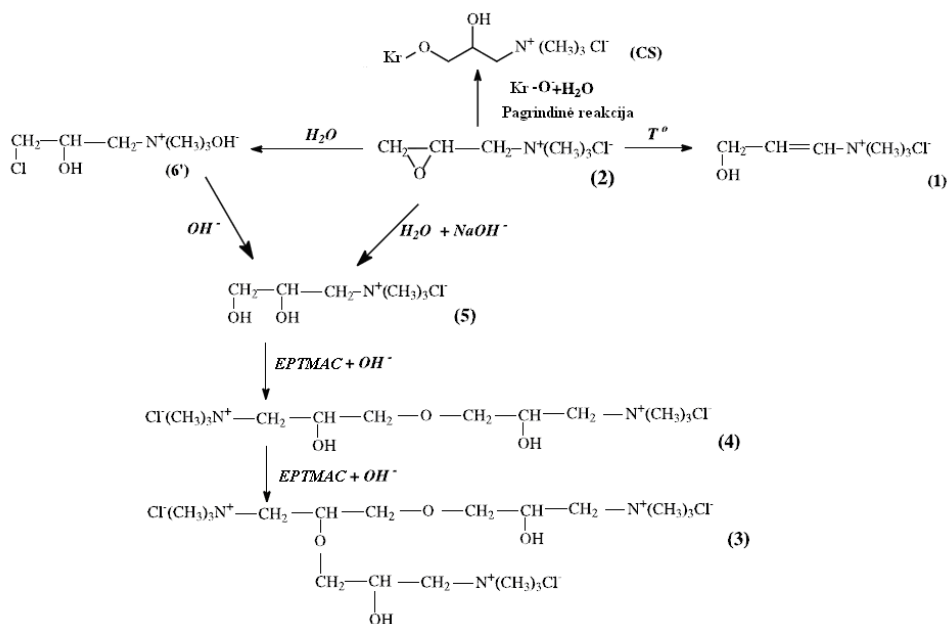
### 1.2.1.3. Katijoninis krakmolis

Katijoninio krakmolo (KK) dariniai – tai eteriai, turintys amino arba ketvirtinių amoniogrupių [38]. Šie dariniai išsiskiria iš kitų chemiškai modifikuotų krakmolo darinių tuo, kad pasižymi išskirtinėmis savybėmis sudaryti polikompleksus.

Ketvirtinių amoniogrupių turintis KK dažniausiai gaunamas krakmolui reaguojant su 3-chloro-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridu (CHPTMAC), 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridu (GTAC) [39,40], 2,3-epoksipropiltrimetilamonio acetatu [41], epichlorhidrino ir tretinio amino mišiniu [42,43] arba su kitais ketvirtinių amoniogrupių turinčiais eterinimo agentais. Visais atvejais reakcijos mišinyje turi būti šarminio reagento – katalizatoriaus.

Katijoninis krakmolis gali būti gautas eterinant krakmolą tiek homogeninėje [40], tiek ir heterogeninėje terpėje [44]. Heterogeninio modifikavimo metu gali būti išsaugoma gamtiniam krakmolui būdinga granuliuota forma ir struktūra. Toks modifikavimas vyksta eterinant krakmolą vandeninėje suspensijoje ar pastoje, organiniuose tirpikliuose ar organinių tirpiklių ir vandens mišiniuose bei katijonizuojant krakmolą „sausu būdu“. Eterinimo reakciją galima vykdyti tiek kambario, tiek ir aukštesnėje temperatūroje [45,46].

Ketvirtinių amoniogrupių turinčiam katijoniniam krakmolui gauti dažniausiai naudojamas GTAC. Pagrindiniai veiksniai, darantys įtaką krakmolo modifikavimui, yra NaOH, kaip katalizatoriaus, kiekis, reakcijos temperatūra ir reakcijoje dalyvaujančių medžiagų molinis santykis. Krakmolo katijonizavimo metu vyksta ne tik pagrindinė reakcija, bet ir nemažai šalutinių reakcijų [45] (1.8 pav.), kurios daro įtaką katijoninio krakmolo pakeitimui laipsniui pagal katijonines grupes ( $PL_{\text{kat}}$ ) ir reakcijos išėigai. Šalutinių reakcijų metu gali susidaryti tokie junginiai: 1 – *N*-(3-hidroksi-1-propen)-*N,N,N*-trimetilamonio chloridas; 2 – *N*-2,3-epoksipropil-*N,N,N*-trimetilamonio chloridas (EPTMAC); 3 – EPTMAC trimeras; 4 – EPTMAC dimeras; 5 – *N*-(2,3-dihidroksi)propil-*N,N,N*-trimetilamonio chloridas; 6 – *N*-(3-chlor-2-hidroksi)propil-*N,N,N*-trimetilamonio hidroksidas.



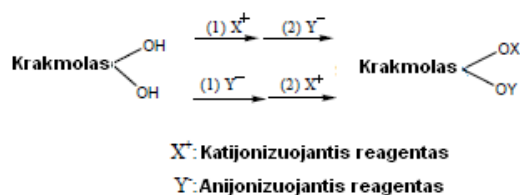
**1.8 pav.** Ketvirtinių amoniogrupių turinčio katjoninio krakmolo gavimo schema ir reakcijos metu susidarantys šalutiniai produktai [45]

#### 1.2.1.4. Amfoterinis krakmolas

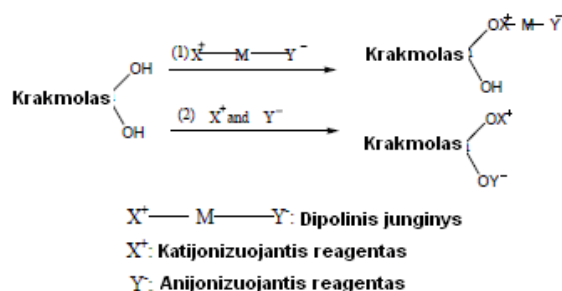
Stambiamolekuliai junginiai, kurių grandinėje yra ir katjoninių, ir anjoninių grupių, vadinami poliamfolitais (PA). Pasikeitus terpės pH, poliamfolitas gali elgtis dvejopai: disocijuoti kaip polirūgštis arba polibazė. pH vertė, kuriai esant makromolekulės krūvis lygus 0, vadinamas izoelektriniu tašku (pI). Tada makromolekulėje yra vienodi kiekiai disocijavusių priešingo krūvio ženklo grupių. pH zonos, smarkiai nutolusios nuo pI, makromolekulės turi vieno ženklo krūvį. Dėl vienaženklų krūvių atostūmos jos keičia konformaciją – gniužulai išsivynioja, didėja jų hidrodinaminis tūris. Poliamfolitų tirpalų klampos maksimumai yra du: vienas rūgštinėje, kitas – šarminėje terpėje. Artėjant prie izoelektrinio taško, pasireiškia priešingų krūvių trauka, dėl jos PA grandinė susispaudžia, ir tirpalo klampa sumažėja. pI taške poliamfolito tirpalo klampa yra minimali [46].

Vienas iš poliamfolitų darinių yra amfoterinis krakmolas (AMK) – tai eterintas, esterintas, arba „skiepytas“, krakmolas. Krakmolo cheminio modifikavimo metu gali būti prijungtos tokios katjoninės grupės, kaip: amino, imino, amonio ir kt., o anjoninės grupės tokios, kaip: karboksi-, fosfo- ar sulfogrupės. Pramonėje dažniausiai naudojami krakmolo produktai, turintys tretines amino ir ketvirtines amoniogrupes. Teigiamos ir neigiamos grupės krakmole gali būti prijungiamos keliais skirtingais būdais [48]: pirma katjonizuojant, po to anjonizuojant arba pirma anjonizuojant, o po to katjonizuojant krakmolą (1.9 pav.),



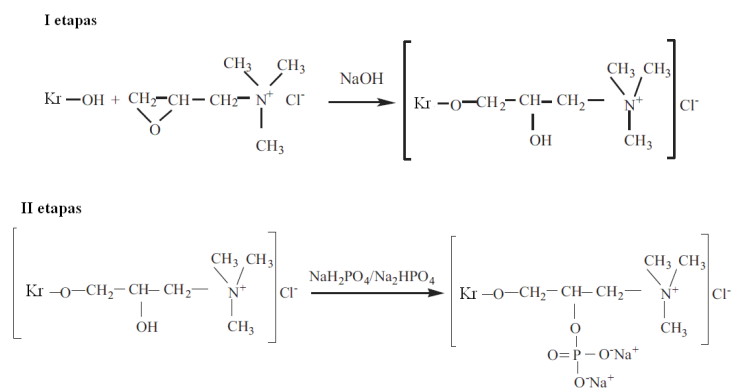


**1.9 pav.** Amfoterinio krakmolo gavimo dviem etapais schema [48] arba krakmolo anijonizavimą ir katijonizavimą vykdant kartu (1.10 pav.).



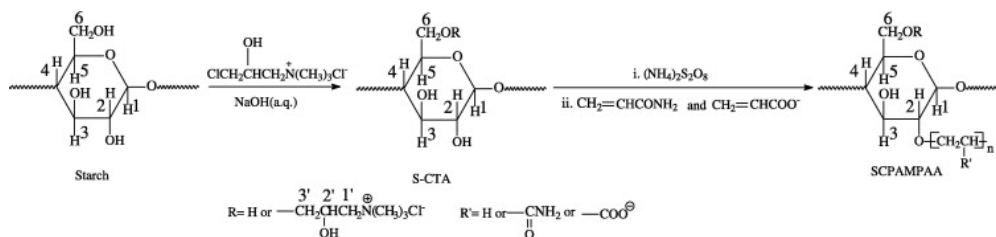
**1.10 pav.** Amfoterinio krakmolo gavimo vienu etapu schema [48]

1.11 pav. pavaizduota amfoterinio krakmolo, turinčio teigiamo krūvio ženklo ketvirtinę amoniogrupę ir neigiamo krūvio ženklo fosfogrūpę, gavimo dviem etapais schema. Pirmame etape krakmolas modifikuojamas GTAC šarminėje terpėje, taip gaunamas katijoninis krakmolas, turintis ketvirtines amoniogrupes. O antrame etape katijoninis krakmolas toliau modifikuojamas natrio fosfato dariniais – fosfogrūpės prijungiamos prie katijoninio krakmolo.



**1.11 pav.** Amfoterinio krakmolo gavimo schema [49]

Amfoterinis krakmolas taip pat gali būti gaunamas skiepytosios kopolimerizacijos būdu (1.12 pav.).



1.12 pav. Skiepyto amfoterinio krakmolo gavimo schema [50]

### 1.2.2. Fizikinis krakmolo modifikavimas

Fizikinis modifikavimas – paprastas, pigus ir saugus būdas gauti norimų savybių krakmolą, kadangi nereikalauja papildomų cheminių reagentų. Gali būti išskirti keli pagrindiniai fizikinio modifikavimo metodai [51], tokie kaip hidroterminė, radiacinė modifikacija, sonifikacija, modifikacija veikiant slėgiui ir pan. Fizikinio modifikavimo metu gali būti nutraukiami vandeniliniai ryšiai, todėl gaunami mažesnės molekulinės masės, tirpesni ir mažesnio dalelių dydžio krakmolo dariniai. Keli naujesni fizikinio modifikavimo metodai pateikti 1.3 lentelėje. Priklausomai nuo to, ar fizikinio modifikavimo metu krakmolo granulė pažeidžiama, ar ne, gauti dariniai gali būti klasifikuojami į darinius, išlaikančius pradinę krakmolo granulės struktūrą, ir atvirkščiai.

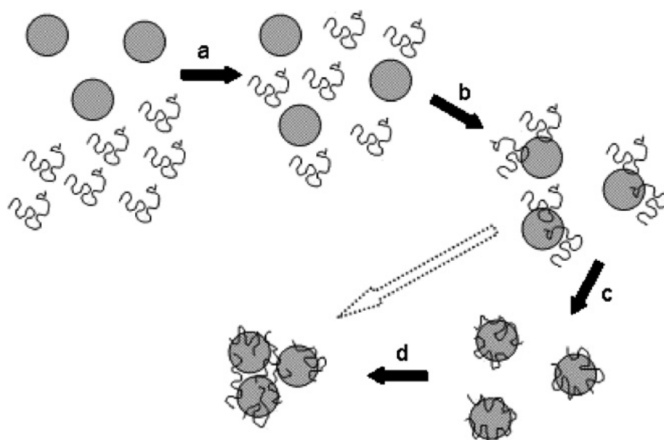
### 1.3 lentelė. Fizikinio modifikavimo metodai

Fizikinio modifikavimo metodas	Literatūros ištekliai
Apdorojimas osmosiniu slėgiu	52
Gilus užšaldymas	53
Mechaninė aktyvacija rutuliniame malūne	54
Apdorojimas impulsiniu elektriniu lauku	55
Terminė inhibicija	56,57
Perkaitinimas	58

### 1.3. Jonogeninis krakmolas flokuliacijoje

#### 1.3.1. Flokuliacijos mechanizmai

Dispersinės sistemos dažniausiai destabilizuojamos, pridodant į jas vandenyje tirpių jonogeninių grupių turinčių polielektrolitų (PE), kitaip dar vadinamų flokulantais. Flokuliacija gali būti suskirstyta į du etapus [59]: pirmame PE adsorbuojasi ant dispersinių dalelių paviršiaus ir jas destabilizuoja (1.13 pav., a, b, c), o kitame etape formuojasi flokuliantu sujungtų dispersinių dalelių flokulės (1.13 pav., d).



**1.13 pav.** Flokuliacijos etapai: a – maišymas, b – adsorbicija, c – persigrupavimas, d – flokuliacija [59]

Polimerų makromolekulių grandinių adsorbicijai ant dalelių paviršiaus daro įtaką tokios sąveikos jėgos, kaip:

- **Elektrostatinė sąveika.** Polielektrolitai dėl elektrostatinės traukos visada adsorbuojasi ant priešingo krūvio paviršiaus. Tai duoda labai didelį adsorbicijos giminingumą, ir adsorbuotos grandinės konfigūracija gali būti „plokštesnė“ nei pavaizduota 1.14 pav. Esant didelei druskų koncentracijai, sąveika tarp krūvių ant polielektrolitų grandinės gali būti „paslėpta“, todėl gali susiformuoti storesni adsorbuoti sluoksniai [60]. Kai kuriais atvejais PE adsorbicija vyksta per adsorbicijos maksimumą didėjant joninei jėgai [61,62]. Esant didesnėms joninėms jėgoms, druskų jonai konkuruoja su polielektrolitų ir dalelių paviršiaus krūviais. Kai kurių hidrofilinių paviršių, pvz., celiuliozės, katijoninių polielektrolitų, adsorbicija gali būti pavaizduota kaip druskų, ypač esant dideliame katijonų krūviui [63].

- **Vandenilinis ryšys.** Vandeniliniai ryšiai susidaro tarp protono donoro ir protono akceptoriaus. Tai gali būti aktyvios tiek makromolekulių, tiek mažamolekulių junginių grupės. Pagrindiniai vandenilinių ryšių susidarymo principai yra tokie: protonų donoras turi turėti judrų vandenilį, o protonų akceptorius – elektriškai neigiamus atomus ar grupes. Jei komplekso komponentas yra rūgštis ar polirūgštis, jos funkcinės grupės turi būti nedisocijuotos. Šią sąlygą turi užtikrinti tinkama terpės pH vertė [47].

- **Hidrofobinė sąveika.** Tokia sąveika adsorbuojasi nepoliniai polimero grandinės segmentai ant hidrofobinių paviršių, pvz., polivinilo acetatas ant sidabro jodido [64].

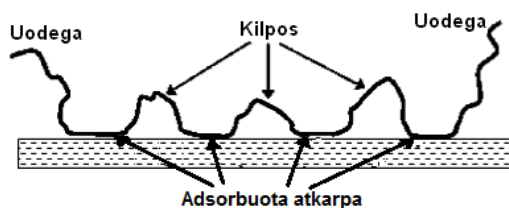
- **Joninis ryšys.** Anijoniniai polielektrolitai ir neigiamo krūvio paviršiai dėl krūvių atostūmių kai kuriais atvejais gali neleisti vykti adsorbicijai. Dažnai nustatoma, kad adsorbicijai vykti yra reikalinga konkreti druskų koncentracija. Divalentės druskos su magnio ir kalcio katijonais yra ypač efektyvios. Jos stipriai jungiasi su karboksilato grupėmis ir gali pasitarnauti kaip tarpinė grandis jungiantis dviem neigiamiems krūviams.

Dažniausiai siūlomi keli flokulianto veikimo mechanizmai. Flokuliantų veikimas prasideda nuo jų makromolekulių (dažniausiai – tik jų atkarpų) adsorbicijos

ant teršalų dalelių paviršiaus. Šį procesą galima nagrinėti kaip komplekso susidarymą iš tirpaus ir netirpaus polimero ar neorganinės dalelės. Gerai žinoma, kad net ir maži jonogeninių polimerų priedai stipriai pakeičia tirpalų reologines ir kitas savybes, tačiau koloidines dispersines sistemas jie gali arba stabilizuoti, arba destabilizuoti. Pirmuoju atveju polielektrolitų adsorbicija padidina atostūmį tarp dispersinių dalelių, pvz., nedidelis kiekis anijoninio polimero ant kaolino dalelių padidina jų neigiamo ženklo krūvį ir trukdo joms sulipti tarpusavyje. Destabilizuojant dispersinę sistemą, viskas vyksta atvirkščiai – dėl elektrostatinės sąveikos teršalų dalelės suartėja.

Priklausomai nuo polimero ir dalelių prigimties bei savybių, galimi keli flokuliacijos mechanizmo modeliai [47]:

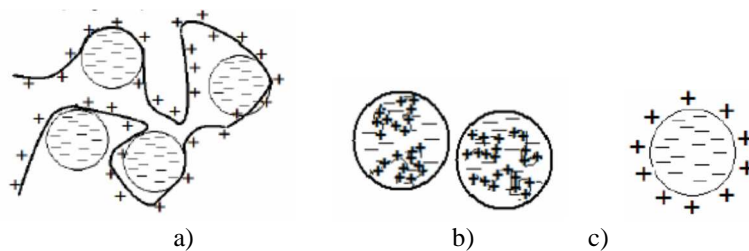
1. „Tiltelių“ tarp dalelių sudarymas. Flokulianto makromolekulės gali adsorbuotis ant priešingą krūvį turinčios dalelės paviršiaus, veikiant elektrostatinėms, hidrofobinėms, van der Valso sąveikos jėgoms bei susidarant vandeniliniams ryšiams. Kai flokulianto makromolekulė adsorbuojasi ant dalelės paviršiaus, ji prilimpa tik atskiromis atkarpomis. Grandinės kilpos tarp šių atkarpų ir makromolekulių „uodegos“ lieka laisvos (1.14 pav.), todėl jos gali adsorbuotis ant kitos teršalo dalelės ir taip jas sujungti tarpusavyje. Taip flokulianto makromolekulės tarp šalinamų dalelių sudaro „tiltus“ (1.15 pav., a). Šis mechanizmas dažniausiai vyrauja naudojant ilgų grandinių makromolekules, kurių molekulinė masė didelė, tačiau krūvių tankis nedidelis [65].



1.14 pav. Adsorbuotos polimerinės grandinės modelis [59]

2. Mozaikinis („krūvio dėmių“) flokuliacijos modelis. Polielektrolito makromolekulės adsorbuojasi ant dalelės paviršiaus „dėmėmis“ ir, uždengdamos savo paviršiumi, sumažina pirminį dalelės paviršiaus krūvį (1.15 pav., b). Toliau dalelės gali elektrostatiškai sąveikauti, atsiradus priešingų krūvių tarp „dėmių“ ir neuždengtų paviršiaus dalių tarpusavio traukai. Geriausių rezultatų gaunama, kai flokulianto makromolekulės uždengia nuo trečdaliao iki pusės teršalo dalelės paviršiaus. Šis flokuliacijos modelis vyrauja naudojant didelio krūvio tankio ir mažos molekulinės masės flokuliantus.

3. Krūvių neutralizacijos modelis. Šiuo atveju polielektrolito makromolekulės visiškai neutralizuoja dalelių paviršiaus krūvį (1.15 pav., c). Jos jau gali toliau sąveikauti tarpusavyje, veikiant van der Valso jėgoms [66]. Rizikinga „perkrauti“ daleles priešingu krūviu, pažeidus neutralumo sąlygą, nes tada jos vėl atstumia viena kitą – krūvių atostūmis.



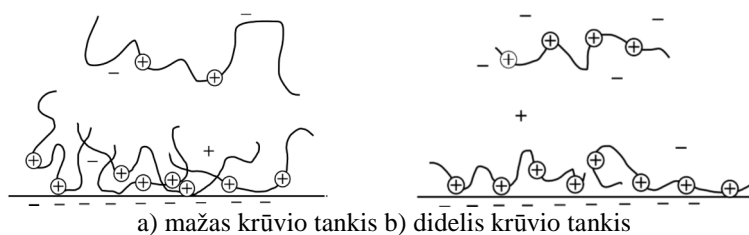
**1.15 pav.** Polielektrolito sąveika su dispersine dalele, kai flokuliacija vyksta: a) pagal „tiltelių“, b) „krūvio dėmių“, c) neutralizacijos mechanizmą [47]

Praktikoje flokuliacija retai vyksta pagal vieną flokuliacijos modelį. Katijoninių polimerų makromolekulės adsorbuojamos ant dispersinių dalelių, veikiant elektrostatischei traukai, nes jų paviršius paprastai turi neigiamą krūvį. Anijoniniai ir nejonogeniniai flokulantai su dalelėmis sąveikauja per paviršiaus funkcines grupes bei hidrofobinius centrus. Nejoniniai polimerai ir linijiniai didelės molekulinės masės, bet nedidelio krūvių tankio PE paprastai flokuliuoja, sudarydami „tiltus“ tarp dispersinės sistemos dalelių. Daug jonogeninių grupių palyginti trumpose makromolekulėse turintys polielektrolitai (pvz., PDADMACI) veikia pagal „dėmių“ ir neutralizacijos mechanizmus. Jeigu dumblas yra sausinamas pridėdant didelės molekulinės masės PE, kurie flokuliuoja pagal „tiltelių“ mechanizmą, susidaro flokulės (dribsniai), kurios dėl didelių vidinių stūmos jėgų gali sulaikyti didesnę kiekį vandens. Mažesnės molekulinės masės polimerai dažniausiai flokuliuoja pagal neutralizacijos arba „krūvio dėmių“ mechanizmą, ir tokios flokulės sulaiko mažesnę vandens kiekį.

Polimerų adsorbicija ant suspensijos dalelių paviršiaus yra nepusiausvyrisis reiškinys. Ji įvyksta greitai – per sekundę ir trumpiau. Kitoje – flokulii formavimosi stadijoje tarpusavyje pirmiausia sulimpa stambiausios dalelės. Didelės molekulinės masės flokulantai adsorbuodamiesi taip pat pirmiausia atsirenka stambiausias teršalų daleles. Todėl šie polimerai nelabai tinka valyti smulkiadispersiškas nuotekas. Tokiu atveju efektyviau flokuliuoja mažesnių molekulinų masių flokulantai, tačiau reikia didesnių jų dozių.

Nėra universalių flokuliacijos metodų. Kiekvienu konkrečiu atveju flokuliantas turi būti kruopščiai parinktas pagal funkcinių grupių tipą, struktūrą, molekulinę masę, o jo dozė turi būti priderinta pagal teršalų prigimtį, dalelių dydį, koncentraciją, tirpalo joninę jėgą, kitų medžiagų buvimą, pH ir temperatūrą. Rezultatai taip pat priklauso ir nuo maišymo trukmės, greičio, net nuo maišytuvo ir nusodinimo įrenginio tipo. Optimaliu flokuliacijos atveju susidaro stambios flokulės, kurios lengvai atskiriamos nuo skysčio sedimentuojant, flotuojant ar filtruojant [47].

Polimerai, naudojami kaip flokulantai, dažniausiai yra tirpūs vandenyje ir didelės molekulinės masės. Molekulinę masę galima išskirti kaip svarbiausią polimerinių flokulantų savybę, o polielektrolitų atveju – ir krūvio tankį [12] (1.16 pav.). Polielektrolitai, turintys didelį krūvio tankį, adsorbuojami mažesniais kiekiais nei mažą krūvio tankį turintys PE.



**1.16 pav.** Krūvio tankio įtaka PE adsorbacijai ant priešingą krūvį turinčio paviršiaus, esant mažai druskų koncentracijai<sup>16</sup>

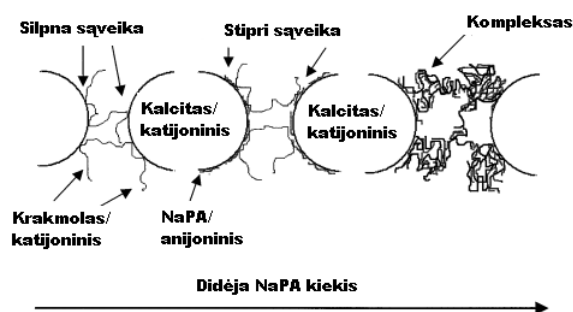
### 1.3.2. Polielektrolitiniai kompleksai flokuliacijoje

Polielektrolitai yra polimerų rūšis, kurių makromolekulės, polielektrolitui išbrinkus arba ištirpus vandenyje arba poliniame tirpiklyje, įgauna didelį elektrinį krūvį. Tokios būsenos polielektrolito makromolekulėse – polijonų grandinėse – atsiranda daug jonizuotų funkcinių grupių. Artimoje polielektrolitų grandinių aplinkoje taip pat būna polijonų krūvius kompensuojančių mažamolekulių priešjonių. Jų debesis dydis priklauso nuo santykio tarp elektrostatinės traukos energijos, laikančios priešjonus netoli grandinės, ir entropijos, verčiančios juos sklaidytis. Dėl jų priešpriešos priešjonių debesis išvengia griūties („kolapso“) ant grandinių ir negali nevaržomai plėstis.

Polijonų kompleksai atsiranda dėl elektrostatinės priešingų krūvių traukos, susidarant tarpmolekuliniams joniniams ryšiams tarp jonogeninių grupių. Šie ryšiai yra nekryptingi ir neįsotinami [47]. Kai vandeniniai polikatijonų ir polianijonų tirpalai yra sumaišomi, susiformuoja polielektrolitiniai kompleksai. Jie paprastai yra netirpūs vandenyje, todėl išsiskiria kaip nauja fazė [67]. Komplexo susidarymas gali būti egzoterminis ar endoterminis procesas, priklausomai nuo druskos koncentracijos. Esant mažai druskų koncentracijai, vyksta egzoterminis procesas, o, esant didelei, – endoterminis.

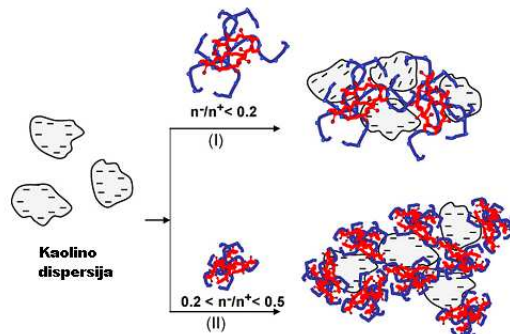
Paprastai flokuliacijoje naudojamas vienas flokuliantas, tačiau pastaruju metu vis didesnis susidomėjimas kyla sistemomis, kuriose naudojami (keli ar daugiau) komponentai – priešingą krūvio ženklą turintys polielektrolitai, polikatijonai ir polianijonai, kurie gali būti pridėti į sistemą vienas po kito (dualinė sistema) arba kaip polielektrolitiniai kompleksai (PEK). Kai flokuliuojant naudojami PEK, galima išvengti sistemos perkrovimo (restabilizacijos proceso) esant didesnei flokulianto koncentracijai, kaip dažniausiai nutinka naudojant vieną flokuliantą [68].

Dviejų priešingų krūvių ženklų polielektrolitų veikimo schema pateikta 1.17 paveiksle. Anijoninio natrio poliakrilato (NaPA) kiekis didėja iš kairės į dešinę. Pirmiausia susidaro silpni tilteliai tarp kalcito dalelių, kadangi veikia tik vienas katijoninis krakmolos. Į sistemą pridėjus NaPA, atsiranda stipri sąveika – NaPA adsorbuojasi ant kalcito paviršiaus ir su katijoniniu krakmolu sudaro polikompleksus, kurie sutvirtina tiltelius tarp kalcito dalelių. Šioje dispersinėje sistemoje vyrauja du flokuliacijos modeliai: neutralizacijos, t. y. anijoninis NaPA neutralizuoja kalcito dalelių paviršiaus krūvį, ir „tiltelių“ tarp dalelių susidarymo [69].



1.17 pav. Flokuliacijos modelio veikiant priešingus krūvio ženklus turintiems NaPA ir krakmolui schema [69]

Flokuliacijos metu naudojant polielektrolitinius kompleksus labai svarbus yra molinis krūvių santykis. 1.18 pav. pavaizduotas nestechiometrinio polielektrolitinio komplekso (N-PEK) flokuliacinis mechanizmas, destabilizuojant kaolino dispersinę sistemą. Esant mažesniai moliniam santykiui ( $n^-/n^+ < 0,2$ ) N-PEK yra efektyvesnis nei esant didesniai moliniam santykiui ( $0,2 < n^-/n^+ < 0,5$ ), t. y. reikia mažesnės jo dozės tam pačiam efektui pasiekti. N-PEK adsorbuojasi ant kaolino dalelių paviršiaus, todėl susiformuoja stabilesnės flokulės [70].

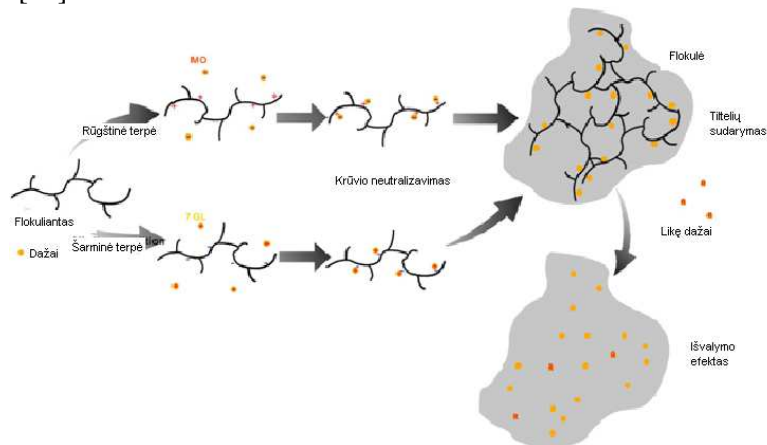


1.18 pav. N-PEK flokuliacinis mechanizmas destabilizuojant kaolino dispersiją;  $n^-/n^+$  – molinis krūvių santykis [70]

Nstechiometriniai kompleksai flokuliacijoje kartais yra efektyvesni negu naudojant vien tik polikatijoną, kadangi turi platesnį flokuliacijos langą, t. y. efektyviai flokuliuoja esant platesnėms koncentracijų riboms. Taip pat nustatyta, kad molinis krūvių santykis ( $n^-/n^+$ ), kuris veikia efektyviai, turi būti pakankamai mažas (mažiau nei 0,1) [71].

Flokuliacijos procese labai patogu naudoti ne du atskirus priešingo krūvio ženklų PE, o vieną, kuris turi ir teigiamo, ir neigiamo krūvio ženklų grupių – poliamfolitą. PA naudojimas supaprastina flokuliacijos procesą. Tai galima iliustruoti pavyzdžiu, kaip amfoterinio chitozono darinys sujungia anijoninių ir katijoninių grupių turinčius dažiklius vienu metu (1.19 pav.). Amfoterinis chitozanas pasižymi geresnėmis flokuliacinėmis savybėmis [73,74], t. y. flokuliuoja platesniu koncentracijų intervalu, efektyviau nusodina dažiklius, sudaro tankesnes flokules negu nmodifikuotas chitozanas. Destabilizuojant sistemą, vyrauja keli flokuliacijos

mechanizmai – pradžioje krūvio neutralizavimo, o po to „tiltelių“ tarp dalelių sudarymo [72].



1.19 pav. Amfoterinio chitozano flokuliacijos mechanizmas [72]

### 1.3.3. Katijoninio krakmolo darinių taikymas flokuliacijoje

Sintetinės polimerinės medžiagos plačiai naudojamos visose pramonės ir technikos srityse [75]. Paprastai tai yra stambiamolekuliai junginiai, gaminami iš naftos produktų, dauguma jų nebioskalūs. Naftos išteklių yra riboti, ir gausus jų naudojimas sukelia rimtų aplinkosaugos problemų. Todėl vis daugiau dėmesio skiriama kitoms alternatyvoms, tokioms kaip polimerinės medžiagos, kurios yra skaidžios ir lengvai biologiškai suyrančios. Ypač aktualūs yra gamtiniai polimerai, vienas iš labiausiai paplitusių yra krakmolas, kuris generuojamas augaluose iš anglies dioksido ir vandens fotosintezės metu [76]. Krakmolas yra visiškai bioskaidus, lengvai modifikuojamas ir gaunamas iš atsinaujinančių gamtos išteklių [77]. Atsižvelgiant į tai, kad krakmolui skiriama vis daugiau dėmesio, jis yra perspektyvus kandidatas kurti tvarias medžiagas ir ieškoti vis naujų jo panaudojimo sričių [78–82]. Naujos medžiagos iš krakmolo kuriamos fizikiniais ir cheminiais metodais, gauti junginiai yra biosuderinami, bioskaidūs ir tinkamų savybių įvairioms panaudojimo sritims, tokioms kaip medicina, popieriaus, kosmetikos, tekstilės pramonė ar aplinkosauga [83].

Krakmolas gana lengvai chemiškai modifikuojamas prie AGL hidroksigrupių prijungiant funkcines grupes, palygint su kitu gamtiniu polimeru – celiulioze. Vienas iš svarbesnių krakmolo modifikavimo būdų yra eterinimas (žr. 1.2.1.3. skyr.). Eterinant krakmolą galima gauti katijoninį krakmolą (KK), kuris pagrindinėje polisacharido grandinėje turės prijungtų katijoninių grupių. Tokio modifikuoto krakmolo fizikinės-cheminės savybės labai skiriasi, palyginti su gamtinio krakmolo, pvz., KK yra giminiškesnis vandeniui, taip pat turi daugiau funkcinių grupių, todėl išauga galimybės jį panaudoti popieriaus, tekstilės, naftos telkinių gręžimo, nuotekų valymo arba kosmetikos pramonėje [21,84,85]. Mažo pakeitimo laipsnio katijoninio krakmolo dariniai jau seniai yra plačiai naudojami komerciniais tikslais [39,84,86] (ypač popieriaus pramonėje). Tačiau vidutinio ir didelio  $PL_{kat}$  katijoniniam krakmolui



tik pastaraisiais metais skiriama daugiau dėmesio – ieškoma jo geresnių savybių ir panaudojimo galimybių [87–91].

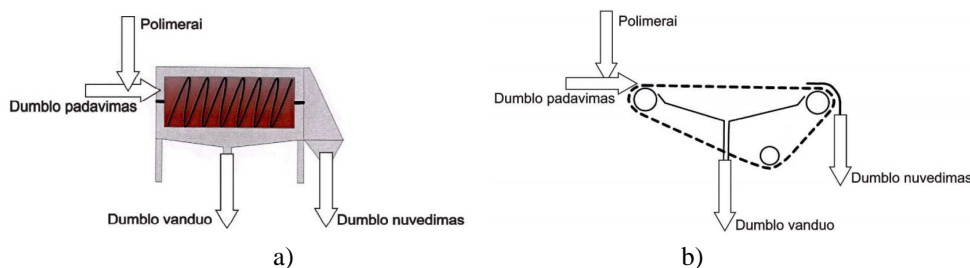
Katijoninio krakmolo flokuliacinės savybės priklauso nuo prijungtų katijoninių grupių kiekio: kuo didesnis  $PL_{kat}$ , tuo efektyvesnis flokuliacijos procesas [92] ir didesnė anijoninių teršalų sorbcinė geba [93]. Pasaulyje atlikta daug įvairių tyrimų, skirtų katijoninio ir jo darinių flokuliacinėms savybėms ištirti, ir daugelis jų teigia, kad efektyvių flokulantų pakeitimo laipsnis turi būti didelis [40,85,94,95]. Mokslininkai [85,96] nustatė, kad katijoninis krakmolas, kurio  $PL_{kat} > 0,6$ , turi didelį flokuliacinį efektyvumą destabilizuojant modelines suspensijas ir jūrų uostų dumblą, o štai kiti autoriai [97] teigia, kad flokulantui optimalus  $PL_{kat}$  turi būti apie 0,3. Pavyzdžiui, D. Šablevičienė [98] nustatė, kad geriausiai modelines kaolino dispersines sistemas destabilizuoja katijoninis hidroksietilkrakmolas (tirpus krakmolinis flokuliantas), kai jo  $PL_{kat}$  kinta nuo 0,28 iki 0,48, o katijoninis krakmolas, šaltame vandenyje sudarantis kleisterius, efektyviai destabilizuoja modelines ir realias suspensijas, kai jo  $PL_{kat}$  kinta nuo 0,27 iki 0,37. D. Šablevičienė taip pat įrodė, kad flokuliacinis efektyvumas priklauso ne tik nuo pakeitimo laipsnio, bet ir nuo flokulianto dalelių dydžio. Nepaisant to, kad tokie flokuliantai veikia efektyviai, kokybiškam išvalymo laipsniui pasiekti jo kiekio reikia iki 100 karto daugiau, palyginti su sintetiniu flokuliantu.

Neseniai Europos rinkoje pasirodė keletas komercinių KK pavyzdžių Greenfloc 120 („Hydra 2002 Ltd.“, Vengrija) ir Cargill C\*Bond HR („Cargill“, Anglija), kurių  $PL_{kat}$  atitinkamai yra 0,15 ir 0,11. Šie flokuliantai, kaip teigiama, yra perspektyvūs dumblių flokuliantai [99], jų flokuliacijos efektyvumas viršija 90 proc. Paprastai tokio mažo  $PL_{kat}$  KK dariniai naudojami popieriaus pramonėje, todėl tikėtina, nors jie veikia efektyviai, reikia didelių jų dozių, norint pasiekti tokį didelį suspensijos nuskaidrinimo efektyvumą. Pagal D. Vandamme [99] ir Letelier-Gordo [100] bei kitų autorių atliktus tyrimus, norint efektyviai flokuliuoti mikrodumblius, flokuliantų Greenfloc 120 ir Cargill C\*Bond HR dozė turi būti didesnė negu 250 mg/g. Taip pat tikėtina, kad  $PL_{kat}$  – krūvių tankis destabilizuoti realias suspensijas, pvz., dumblo nuotekas, gali būti per mažas – bus per silpna sąveika, kuri reikalinga teršalų dalelėms efektyviai sujungti.

#### 1.4. Komunalinių nuotekų tvarkymas

Nuotekos – tai namų ūkio, pramonės, žemės ūkio ir kitomis įvairiomis priemonėmis užteršti vandenys. Pagal užterštumo pobūdį nuotekos gali būti skirstomos į tris grupes: buitines, gamybines ir paviršines. Nuotekų sudėtyje gali būti įvairios kilmės organinių, mineralinių ir kitų biologinių teršalų [101]. Teršalai gali būti įvairios kietos ir ištirpusios medžiagos. Nutekamųjų vandenų valymo tikslas yra išvalyti nuotekas taip, kad jos nepažeistų ekologinės pusiausvyros ir neužterštų vandens telkinių. Dumbblas susidaro visuose nuotekų valymo procesuose. Dumblo charakteristikos ir dumblo kiekis priklauso nuo į nuotekų valyklą atitekančių nuotekų sudėties, nuotekų valyklų technologinės schemos ir naudojamų valymo metodų. Bendras dumblo apdorojimo tikslas yra gauti tokį produktą, kuris būtų utilizuojamas, saugomas ir tvarkomas pačiu ekonomiškiausiu būdu.

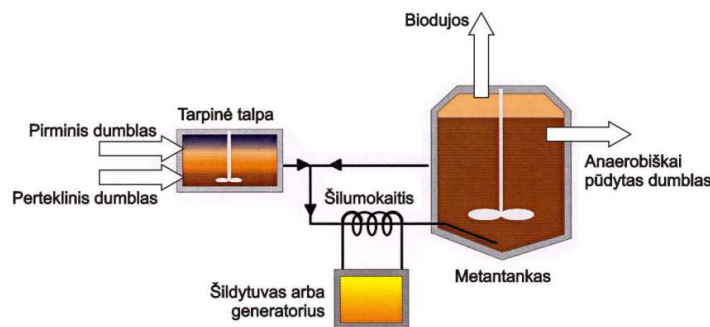
Nuotekų valymas yra pakankamai ilgas ir sudėtingas procesas, naudojami mechaninio, biologinio ir cheminio valymo būdai. Kad valymo procesą būtų galima lengviau įsivaizduoti, remtasi „Kauno vandenų“ nuotekų valymo technologine schema [102]. Pirmiausia komunalinės nuotekos surenkamos ir atliekamas jų mechaninis valymas: grotomis, smėliagaudėmis atskiriami didesnio nei 3 mm dalelių dydžio teršalai, likusi teršalų dalis nusodinama pirminiuose sėdintuvuose (gravitacinis tankinimas). Taip gaunamas pirminis nuotekų dumblas. Kitame etape pirminis nuotekų dumblas patenka į aerotankus, kur vyksta nuotekų biologinis valymas – valymas veikliuoju dumbliu. Biologinio apdorojimo metu nuotekos valomos panaudojant aerobinius mikroorganizmus, kurie minta organiniais teršalais, tuo pat metu tam skirtuose reaktoriuose pašalinamas fosforas ir azotas. Nuolatinio biologinio valymo proceso veikimui užtikrinti aerotankuose turi būti palaikomos tinkamos sąlygos mikroorganizmams gyvuoti: maišymas, pakankamas organinių medžiagų ir deguonies kiekis. Apdorotas mikroorganizmais nuotekų dumblas patenka į antrinius sėdintuvus, tada ir yra gaunamas vadinamasis perteklinis veiklusis nuotekų dumblas. Po mechaninio ir biologinio valymo išvalytas vanduo, jei tik atitinka keliamus reikalavimus, gali būti išleidžiamas į vandens telkinius. Tačiau dažniausiai atliekamas dar ir cheminis dumblo valymo procesas, kurio metu cheminiais preparatais – flokulantais, koagulantais – nuotekų dumblas dar sutankinamas. Tankinimas gali būti atliekamas būgniniu arba juostiniu tankintuvu (1.20 pav.). Pavyzdžiui, įmonės UAB „Kauno vandenys“ nuotekų valykloje veiklusis perteklinis nuotekų dumblas yra tankinamas naudojant sintetinį katijoninį flokulantą: dumblas sumaišomas su flokuliantu ir po to susidarę teršalų agregatai juostiniu tankintuvu atskiriami. Sutankintas veiklusis perteklinis dumblas toliau keliauja į saugojimo aikštes arba į sausinimo cechą, kur dar kartą yra apdorojamas flokulantais ir nusausinamas, tokio dumblo drėgmė siekia 70–80 proc. Taip apdorotas dumblas toliau transportuojamas į saugojimo aikštes arba deginamas iki pelenų. Tiek tankinimo, tiek sausinimo proceso metu siekiama sumažinti susidarancio dumblo tūrį. Dumblas, susidaręs miestų nuotekų valyklose, priklausomai nuo kokybės, gali būti naudojamas žemės ūkyje kaip trąša augalams ir / arba dirvožemio struktūrai ir savybėms gerinti.



1.20 pav. Būgninio (a) ir juostinio (b) tankintuvo schema [103]

Prieš sausinimo procesą dar gali būti atliekamas tankinto dumblo pūdymas, kurio metu išgaunamos biodujos (1.21 pav.). Pūdymas vykdomas specialiuose reaktoriuose – metantankuose, kur paprastai mezofilinėje temperatūroje [104]

vykdomas anaerobinis dumblo pūdymas. Dažniausiai į metantankus paduodamas sutankinto dumblo ir pirminio nuotekų dumblo mišinys, galimas santykis 1 : 1 – pastoviam organinių medžiagų kiekiui palaikyti. Anaerobinio proceso metu suirstančios organinės dalelės konvertuojamos į biogujas (metano ir anglies dioksido mišinį). Skaidymą atlieka anaerobiniai mikroorganizmai [104]. Pūdyimo metu dumblo kiekis sumažėja apie 30 proc. (pagal sausų medžiagų kiekį) [103].



1.21 pav. Pūdyimo sistemos schema [103]

### 1.5. Darbo tikslo pagrindimas

Atlikus taikomuosius ir technologinius tyrimus, siekiama sukurti bioskaidų efektyvų ir veiksmingą plačiu flokuliacijos lango intervalu naujo tipo ketvirtinių amoniogrūpių turintį modifikuoto krakmolo flokulantą, disperguojant jo hidrogelių šlyties jėgomis iki nano-, submikroninio dydžio dalelių. Šiais tyrimais tikimasi paneigti šiuo metu vyraujančią tarp mokslininkų nuomonę, kad geros katijoninio krakmolo flokuliacinės savybės pasiekiamos tik prijungus didelį katijoninių grupių kiekį, t. y. daugiau negu 0,6 katijoninių grupių vienam AGL ( $PL_{kat} > 0,6$ ), arba padidinus krakmolo flokulantų makromolekulių agregaciją priešingo krūvio ženklo pakaitais. Svarbiausias uždavinys darbe yra gauti optimalios sudėties modifikuoto krakmolo flokulantą, todėl reikia parinkti tam tikrą katijoninių grupių kiekį ir sudaryti optimalų skersinių tiltelių kiekį tarp katijoninio krakmolo makromolekulių, po to mechaninėmis jėgomis susmulkinti išbrinkusias vandenyje ar sausas mikrodaleles iki submikroninio dydžio. Norint įrodyti tokios idėjos veiksmingumą, yra būtina visapusiškai charakterizuoti modifikuoto krakmolo sandarą ir paviršiaus savybes, gebą sudaryti polimerų joninius kompleksus, paviršiaus  $\zeta$  potencialo kitimus.

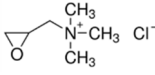


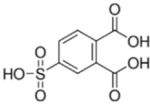
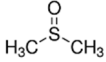
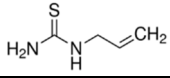
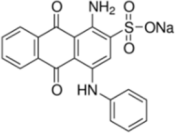
Polimerinių dalelių pavidalo flokulantų, iš ketvirtinių amoniogrūpių turinčio modifikuoto krakmolo sandaros ir technologinių savybių tyrimai galėtų paaiškinti flokuliacijos proceso metu veikiančias jėgas ir naujų produktų flokuliacijos mechanizmo ypatumus bei paruoštų teorinius pagrindus naujų flokulantų sintezei ir naudojimui specialiuose skysčio ir kietų medžiagų atskyrimo procesuose.

## 2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMO METODAI

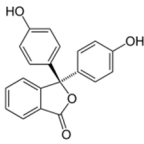
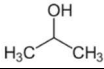

### 2.1. Naudotos medžiagos

Pagrindinės tyrimų metu naudotos medžiagos pateiktos 2.1 lentelėje. Naudotos medžiagos buvo chemiškai grynios ir prieš naudojimą nebuvo papildomai grynintos.

2.1 lentelė. Tyrimų metu naudotos medžiagos

Medžiagos pavadinimas (trumpinys), <i>kilmės šalis ar tiekėjas</i>	Formulė	Pastabos
Krakmolas, AB „Amilina“, Lietuva	$[C_6H_{10}O_5]_n$	Orasausis, drėgmės kiekis 12–15 proc.
2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridas (GTAC), „Sigma-Aldrich“		70 proc. vandeninis tirpalas
1-chlor-2,3-epoksipropanas (EPI), „Sigma-Aldrich“		99 proc. grynumo
Butano dirūgštis anhidridas (SA), „Sigma-Aldrich“		99 proc. grynumo
4-sulfoftalio rūgštis (SPH), „Alfa Aesa“		50 proc. vandeninis tirpalas
Mikrokristalinė celiuliozė, „Eurochemicals“, Čekija	$[C_6H_{10}O_5]_n$	an. gr.
Kaolinas, „Sigma-Aldrich“	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Smulkiadispersis, vidutinis dalelių dydis 0,9 μm ( $PI = 0,283$ ; $D_{10proc.} = 354$ nm, $D_{50proc.} = 611$ nm, $D_{90proc.} = 7899$ nm)
Dimetilsulfoksidas (DMSO), „Sigma-Aldrich“		Chromatografinis, $\geq 99,7$ proc. grynumo
N-aliltiokarbamidas, „Sigma-Aldrich“		98 proc.
Dekstrano sulfatas (DeSu), „Loba Feinchemie“	$H[C_6H_{10}O_5]_nOH$	an. gr.
α-amilazė Liquazyme® Supra, „Novozymes“, Danija		800 KNU/g
Pululano standartas PUL-110K, „Malvern Instruments Ltd“, Anglija	$[C_6H_{10}O_5]_n$	$M_w = 109762$ Da $M_n = 104018$ Da
Rūgštinis mėlynas dažiklis (Acid Blue 25)		
Sieros rūgštis, „Eurochemicals“	$H_2SO_4$	96 proc. grynumo
Druskos rūgštis, „Eurochemicals“	$HCl$	an. gr.

**2.1 lentelė (tęsinys).** Tyrimų metu naudotos medžiagos

Medžiagos pavadinimas (trumpinys), <i>kilmės šalis ar tiekėjas</i>	Formulė	Pastabos
Fenoltaleino indikatorius		0,1 proc. vandeninis tirpalas
Sintetinis katijoninis flokuliantas Unafloc 4963 (SKF <sub>1</sub> ), <i>UAB „Palangos vandenys“, Lietuva</i>		Kristalinė medžiaga
Sintetinis katijoninis flokuliantas Praestol 859 (SKF <sub>2</sub> ), <i>UAB „Kauno vandenys“, Lietuva</i>		50 proc. emulsija mineralinėje alyvoje
Kompostinė žemė	46 proc. organinio mišinio biohumuso pagrindu (ecoworm „Kaproлита“); 53 proc. žemės mišinio biohumuso pagrindu („Biohumus and Soil“); 1 proc. sauso viščiukų mėšlo	pH = 7,1; sausų medžiagų kiekis 61,4 proc.; organinių medžiagų kiekis 11,3 proc.
Modelinė skysta terpė	Druskų tirpalas: A – KH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , NaHPO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> Cl; B – MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O; C – CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O; D – FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O.	pH = 7 ± 0,1 3 proc. inokulianto (paruošto iš kompostinės žemės)
Veiklusis perteklinis nuotekų dumblas, <i>UAB „Kauno vandenys“, UAB „Sudūvos vandenys“, Lietuva</i>		8–12 g/l sausų medžiagų kiekis
Nuotekų dumblas po metantanko, <i>UAB „Kauno vandenys“, UAB „Aukštaitijos vandenys“</i>		30–50 g/l sausų medžiagų kiekis
Natrio hidroksidas, <i>„Eurochemicals“</i>	NaOH	an. gr.
Izopropilo alkoholis, <i>„Eurochemicals“</i>		99,5 proc.
Metilo alkoholis, <i>Eurochemicals</i>		an. gr.
Natrio chloridas, <i>„Eurochemicals“</i>	NaCl	an. gr.
Ličio bromidas, <i>„Fluka“, Vokietija</i>	LiBr	≥99 proc.
Kalcio chloridas, <i>„Eurochemicals“</i>	CaCl <sub>2</sub>	Bevandenis, an. gr.
Silikagelis, <i>„Eurochemicals“</i>		Su drėgmės indikatoriumi (oranžinis)

## 2.2. Tyrimų metodai

### 2.2.1. Ketvirtinių amoniograpių turinčio krakmolo gavimas

**Katijoninio krakmolo darinių sintezė.** Katijoninis krakmolos (KK) gaunamas eterinant mikrogranulių pavidalo gamtinį krakmolą 2,3-epoksipropiltrimetilamonio chloridu (GTAC) šarminėje terpėje [105]. Eterinimo mišinys ruošiamas sumaišant NaOH ir GTAC tirpalus, į tokį mišinį dedant gamtinio krakmolo ir viską kruopščiai išmaišant. Reagentų molių santykis reakcijos mišinyje  $AGL_{\text{krakmolo}} : GTAC : \text{bazė} : H_2O = 1 : 0,12-0,57 : 0,04 : 3-4,5$ . Reakcija vykdoma heterogeninėmis sąlygomis  $45 \pm 1$  °C temperatūroje 48 val.

**Tinklinio katijoninio krakmolo darinių sintezė vienstadijiniu ir dvistadijiniu būdais.** Ruošti trys heterogeniniai reakcijos mišiniai (pažymėti 1, 2, ir 3). Gaunant tinklinį katijoninį krakmolą (TKK) vienstadijiniu būdu, eterinimo mišinys ruošiamas sumaišant NaOH tirpalą su GTAC, į tokį mišinį dedant tinklinimo agento (TA) 1-chlor-2,3-epoksipropano (EPI), orasausio gamtinio krakmolo ir viską kruopščiai išmaišant. Reagentų molių santykis heterogeniniame reakcijos mišinyje  $1 - AGL_{\text{krakmolo}} : TA : GTAC : \text{bazė} : H_2O = 1 : 0,23 : 0,04 : 13$ . Reakcija vykdoma  $45 \pm 1$  °C temperatūroje 48 val.

Gaunant TKK dvistadijiniu būdu [105], pirmiausia sintetinamas tinklinis krakmolos naudojant EPI, po to jis katijonizuojamas. Tinklinis krakmolos (TK) gaunamas į 50 proc. vandeninę bulvių krakmolo suspensiją supilant vandens ir šarmo mišinyje emulsuoto EPI ir gautą mišinį gerai išmaišant kambario temperatūroje magnetine maišykle. Reagentų molių santykis heterogeniniame mišinyje  $2 - AGL : TA : NaOH : H_2O = 1 : 0,005 : 0,006 : 10$ . Reakcija vykdoma  $45 \pm 1$  °C temperatūroje 24 val. Po to katijonizuojama eterinant tinklinį krakmolą su GTAC šarminėje terpėje. Ruošiant eterinimo mišinį, NaOH tirpalas sumaišomas su GTAC, į jį suberiamas reikiamas kiekis TK ir viskas gerai išmaišoma. Reagentų molių santykis heterogeniniame mišinyje  $3 - AGL : GTAC : NaOH : H_2O = 1 : 0,23 : 0,04 : 3$ . Reakcija vykdoma heterogeninėje terpėje  $45 \pm 1$  °C temperatūroje 48 val.

**Amfoterinio krakmolo darinių sintezė.** Amfoterinis krakmolos (AMK) gaunamas modifikuojant kambario temperatūroje žinomos sudėties KK ( $PL_{\text{kat}} = 0,29$ ) butano dirūgšties anhidridu (SA) šarminėje terpėje. Pirmiausia paruošiama KK suspensija – 1 g KK ir 4 ml tirpiklių mišinio (sotus vandeninis NaCl tirpalas: izopropilo alkoholis, santykiu 1 : 3–4,5 pagal tūrį), pašarminama iki pH = 8, tada suberiamas reikiamas SA kiekis – pagal  $KK_{AGL} : SA$  molių santykį, 1 : 0,15–0,35. Reakcijos metu mišinio pH =  $8 \pm 0,5$  palaikytas 3 proc. NaOH tirpalu. Po to reakcijos produktas neutralizuojamas ir plaunamas vandens ir izopropilo alkoholio mišiniu (santykiu 1 : 3 pagal tūrį) ir galutinai acetonu, po to AMK džiovinamas kambario temperatūroje.

Anijoninis krakmolos ( $AK_{0,19}$ ) gautas analogiškai, tik vietoj KK naudojant gamtinį krakmolą, o vietoj sotaus NaCl tirpalo – distiliuotą vandenį.

**Nestechiometrinių joninių kompleksų gavimas.** Nestechiometrinis joninis kompleksas (NJK) gaunamas į 50 ml 0,02 proc. disperguotą KK ( $PL_{\text{kat}} = 0,47$ ) kleisterį (žr. 3.2.1. skyr.) pridėjus tam tikrą kiekį 0,4 g/l 4-sulfoftalio rūgšties (SPH), gautas mišinys 10 min. maišomas magnetine maišykle kambario temperatūroje ir tada

praskiedžiamas iki 100 ml – galutinė  $KK_{0,47}$  koncentracija gauta 0,01 proc. Pridėtas SPH kiekis priklausė nuo  $KK PL_{kat}$ , atitinkamai 5 mol proc., 10 mol proc. arba 25 mol proc. nuo tirpale esančio  $KK_{0,47}$  ketvirtinių amoniogrūpių kiekio.

Jonizuotos formos  $NJK_{0,47/25+NaOH}$  gautas prieš sumaišant  $KK$  su SPH, į rūgšties tirpalą įpylus atitinkamą kiekį 0,1 M NaOH tirpalo.

## 2.2.2. Jonogeninio krakmolo charakterizavimas

### 2.2.2.1. Katijoninių ir anijoninių grupių įvertinimas

**Katijoninių grupių kiekio nustatymas.** Prieš analizę katijoninių grupių turintys krakmolo dariniai 24 val. ekstrahuojami metilo alkoholiu Soksleto aparatu. Azoto kiekis ( $N$ , proc.) bandinyje nustatomas Kjeldalio metodu. Ketvirtinių amoniogrūpių kiekį modifikuotame krakmole rodo pakeitimo laipsnis ( $PL_{kat}$ ), kuris apskaičiuojamas pagal formulę:

$$PL_{kat} = \frac{162 \cdot N}{1400 - 151,5 \cdot N}; \quad (2.1)$$

čia:  $N$  – azoto kiekis bandinyje, proc.; 162 – krakmolo anhidroglukozidinio likučio (AGL) masė, g/mol.

**Anijoninių grupių kiekio nustatymas.** Natrio druskos formos AMK darinys buvo pakeičiamas į rūgštinę formą, tada užpilamas NaOH perteklinis kiekis ir titruojamas 0,1 M HCl, kaip indikatorius naudotas 0,1 proc. fenolftaleino tirpalas [106]. Anijoninių grupių kiekis ( $PL_{an}$ ) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$PL_{an} = \frac{M \cdot n_{COOH}}{m - 100 \cdot n_{COOH}}; \quad (2.2)$$

čia:  $M$  – AMK AGL masė, g/mol;  $n_{COOH}$  – nustatytas karboksigrūpių kiekis, mol;  $m$  – bandinio kiekis, g.

**Gamtinio krakmolo ir jonogeninio krakmolo darinių Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija.** Krakmolo,  $KK$ , AMK mikrogranulių ir  $NJK$  išdžiovintos plėvelės FT-IR visiško vidinio atspindžio (ATR) spektrai užrašyti FRONTIER spektrofotometru („Perkin Elmer“, JAV). Nedidelis kiekis bandinio prispaudžiamas prie deimanto kristalo plokštelės ir užrašomas spektras bangų srities intervalu nuo  $4000 \text{ cm}^{-1}$  iki  $655 \text{ cm}^{-1}$ , skenavimų skaičius 5, skiriamoji geba  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.2.2.2. Gamtinio ir katijoninio krakmolo kristalinės srities įvertinimas

Gamtinio krakmolo ir katijoninio krakmolo darinių rentgeno spinduliuotės difrakcinė (XRD) analizė atlikta difraktometru DRON-6 (Rusija), naudojant vario anodą ir  $K\alpha$  spinduliuotę. Matavimų metu įtampa buvo 30 kV, srovės stipris –  $20 \mu\text{A}$ , intensyvumo žingsnis  $S = 0,02^\circ 2\theta$ . Gautoms difraktogramoms pritaikius Gauso skirstinį, bandinių kristališkumo laipsnis [107] (proc.) buvo apskaičiuotas kaip kristalinės dalies ir bendro difraktogramos (kristalinės ir amorfinės dalies) ploto santykis.

### **2.2.2.3. Gamtinio ir katijoninio krakmolo kleisterizacijos rodiklių nustatymas**

Gamtinio krakmolo ir jo katijoninių darinių viskoamilogramos užrašytos mikroviskoamilografu „Brabender“ (Vokietija). Paruoštos 2 proc. ar 3 proc. suspensijos šildomos nuo 1 °C iki 95 °C temperatūros 3 °C/min. greičiu, klampos rodikliai įvertinti santykiniais Brabenderio vienetais (BU).

### **2.2.2.4. Gamtinio ir jonogeninio krakmolo optinės mikroskopiniai tyrimai**

Jonogeninio krakmolo darinių granulių, kaolino ir destabilizuotų kaolino flokulių nuotraukos gautos naudojant optinį mikroskopą OLYMPUS Cx31 (Filipinai) ir fotografuojant skaitmeniniu fotoaparatu OLYMPUS. Gamtinio ir jonogeninio krakmolo darinių granulių ir liofilizuotų kleisterių ar suspensijų SEM nuotraukos gautos didelės skiriamosios gebos skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu su „Šotki“ tipo elektronų patranka FEI Quanta 200 FEG.

Liofilizuoti jonogeninio krakmolo bandiniai ruošti sublimacinio džiovavimo būdu, naudojant liofilizatorių Sentry 2.0 („Virtis SP Industries“).

### **2.2.2.5. Gamtinio ir jonogeninio krakmolo brinkumo ir tirpiosios dalies nustatymas**

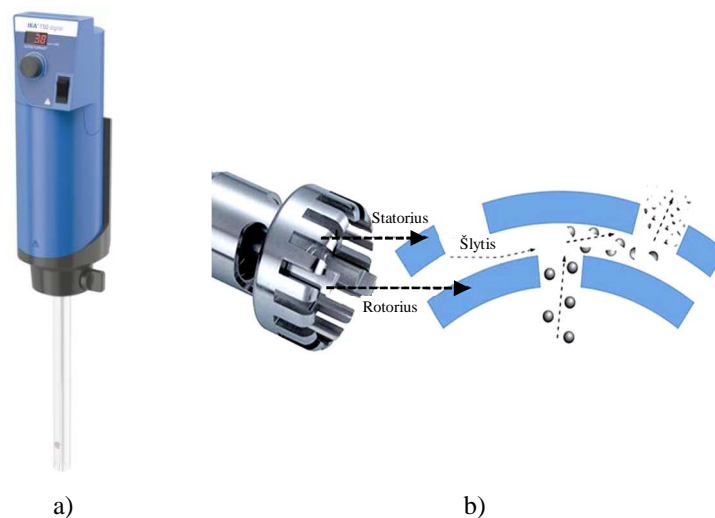
Krakmolo, katijoninio ir tinklinio katijoninio krakmolo darinių brinkumas ir / ar tirpioji dalis nustatyti naudojant modifikuotą metodą pagal Chaisawangą ir Uphanthariką (2004) [108] ir Mandalą ir Bayasą (2004) [109]. Gamtinio ir jonogeninio krakmolo suspensijos, atitinkamai 0,1–1 proc. ir 0,05–0,1 proc. koncentracijos, centrifuginuose indeliuose laikomos 5, 20 ir 75 °C temperatūros vandens vonelėje 30 min., palaikant minimalų maišymą. Po to bandiniai staigiai vėsunami iki 5 °C temperatūros naudojant ledo vonelę ir centrifuguojami 30 min. 8000 aps./min. greičiu 5 ± 1 °C temperatūroje. Atskirtos bandinio frakcijos, apatinė ir viršutinė (skaidri frakcija), pasveriamos, išdžiovinamos iki sausos masės 105 ± 1 °C temperatūros konvekciniame džiovavimo spintoje ir vėl pasveriamos. Atliekami 3 kiekvieno bandinio matavimai. Brinkumas apskaičiuojamas kaip drėgnos ir sausos apatinės frakcijos masių santykis (g/g), o tirpioji dalis išreiškiama procentais sausos viršutinės frakcijos masės nuo viso sausos bandinio masės.

## **2.2.3. Jonogeninio krakmolo flokuliantų gavimas ir charakterizavimas**

### **2.2.3.1. Jonogeninio krakmolo flokuliantų gavimas**

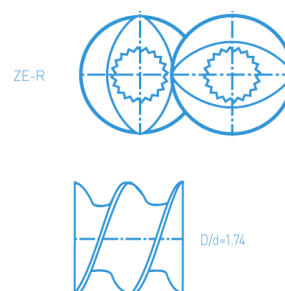
Ruošiant „skystos“ formos jonogeninio krakmolo flokuliantą, pirmiausia jo granulėms leidžiama išbrinkti vandenyje iki pusiausvyros. Tada gautas 1 proc. kleisteris ar suspensija smulkinama dispergatoriumi – homogenizatoriumi Ultra Turrax T25 („IKA“, Vokietija) (2.1 pav., a) 15000 aps./min. greičiu nuo 10 iki 30 min. kambario temperatūroje. 2.1 pav., b, pateikta dispergavimo elemento veikimo schema, iš kurios matyti, kad dispergavimo metu išbrinkusios iki pusiausvyros modifikuoto krakmolo mikrogranulės patenka tarp statoriaus ir rotoriaus elementų ir, veikiant šlyties jėgomis, yra susmulkinamos. Gaunama koloidinė jonogeninio krakmolo flokulianto dispersinė sistema.





2.1 pav. Dispergatorius Ultra Turrax T50 su dispergavimo elementu S50-G45F (a) ir jo veikimo schema (b) [110]

Ruošiant „kietos“ formos jonogeninio krakmolo flokuliantą, KK ar TKK mikrogranulės apdorojamos dviejų sraigčių ekstruderiu („Kraus Maffei“, ZE25UTX, Vokietija) (2.2 pav.). Ekstrudavimo metu sekcijose temperatūra kinta nuo 20 °C iki 140 °C, granuliu dozavimo greitis 85 aps./min., ekstrudero sraigčių sukimosi greitis 65 aps./min., proceso našumas 3–3,5 kg/val. pagal gautą produktą. Gautas ekstrudatas smulkinamas Strand Pelletizer Type SP50 pure įrenginiu („Coperion Pelletizing Technology GmbH“, Vokietija).



2.2 pav. Dviejų sraigčių ekstruderis ZE25R x 40D UTXi (a) ir ZE-R tipo sraigčių sankibos schema (b)<sup>111</sup>

### 2.2.3.2. Gamtinio krakmolo ir katijoninio krakmolo kleisterių, dispersinių sistemų reologiniai tyrimai

Gamtinio krakmolo ir katijoninio krakmolo 1 proc. kleisterių ir koloidinių dispersinių sistemų dinaminė klampa nustatyta rotaciniu klampomačiu (viskozimetru)

Rheotec RC02-R („Messtechnik GmbH“, Vokietija) 20 °C temperatūroje, naudojant TR8 verpstę. Vidurkinė dinaminė klampa  $\eta$  išreikšta mPa·s.

### 2.2.3.3. Prienamų polianijonams katijoninių grupių kiekio nustatymas

Prienamų polianijonams katijoninių grupių kiekis (P, proc.) jonogeniniame krakmole nustatytas jų kleisterius ir dispersines sistemas titruojant polielektrolitiškai dekstrano sulfatu (DeSu) [97]. Analizei atlikti imamas tam tikras katijoninio krakmolo tirpalo kiekis, įpilama 1 ml 0,1 N HCl bei 1 ml indikatoriaus – 0,01 proc. rūgštinio mėlyno dažiklio (Acid Blue 25) tirpalo ir tiek distiliuoto vandens, kad bendras tirpalo tūris būtų 50 ml. Titruojama DeSu tirpalu, intensyviai maišant magnetine maišykle, kol indikatoriaus spalva iš žydros pasikeičia į violetinę. Polianijonais (DeSu) sujungtų katijoninių grupių kiekis ( $A_{DeSu}$ ), g-ekv/g, apskaičiuojamas pagal formulę:

$$A_{DeSu} = \frac{V \cdot n}{m}; \quad (2.3)$$

čia:  $V$  – titruoti sunaudoto DeSu kiekis, ml;  $n$  – DeSu koncentracija, g-ekv/ml;  $m$  – bandinio kiekis, g.

P, proc., apskaičiuojamas pagal formulę:

$$P = \left( \frac{A_{DeSu}}{A_{azoto}} \right) \cdot 100; \quad (2.4)$$

čia:  $A_{DeSu}$  – DeSu sujungtų ketvirtinių amoniogrūpių kiekis, g-ekv/g;  $A_{azoto}$  – bendras ketvirtinių amoniogrūpių kiekis, nustatytas Kjeldalio metodu, g-ekv/g.

### 2.2.3.4. Dalelių dydžio ir dzeta potencialo nustatymas

KK darinių, NJK, kaolino dalelių dydis ir  $\zeta$ -potencialas bei destabilizuotų kaolino flokulų  $\zeta$ -potencialas nustatyti DelsaNano C matuokliu (Beckman Coulter, Japonija). Bandinių suspensijos gali būti koncentruotos arba praskiestos. Dalelių dydis šviesos sklaidos metodu išmatuotas intervalu 0,6 nm – 7  $\mu$ m. Atlikti 3 matavimai po 20 skenavimų matuojant dalelių dydį ir po 10 matuojant dzeta potencialą. Prieš matavimą katijoninio krakmolo darinių koloidinės dispersinės sistemos (2.2.3.1. skyr.) buvo skiedžiamos distiliuotu vandeniu, santykiu 1 ir 19.

### 2.2.3.5. Gamtinio ir katijoninio krakmolo darinių molekulinės masės nustatymas

Krakmolo ir katijoninio krakmolo darinių vidutinė molekulinė masė nustatyta naudojant GPC sistemą (Viscotek 270 Dual Detector, „Malvern Instruments Ltd“), kurioje yra lūžio rodiklio (refrakcijos indekso,  $RI$ ) ir šviesos sklaidos (mažo ir didelio kampo, atitinkamai LALS ir RALS) detektoriai. Dimetilsulfoksidas (DMSO) naudotas kaip junginių tirpiklis ir eliuentas, jonogeninėms grupėms inaktyvuoti naudota LiBr druska (0,05 M tirpalas), eliuento srauto greitis 0,3 ml/min. Naudotos dvi Viscotek-A kolonėlės (A2500 ir A5000), kurios GPC sistemoje sujungtos nuosekliai. Kolonėlėse ir  $RI$  detektoriuje palaikyta atitinkamai 60 °C ir 50 °C

temperatūra. Kalibracija atlikta naudojant pululano standartą (PUL-110K, „Malvern“). Užrašytos chromatogramos, iš kurių apskaičiuotos vidutinės molekulinės masės vertės, naudojant Malvern OmniSec 4.7.0 programą.

#### 2.2.3.6. Karboksigrupių savitosios jonizacijos konstantos nustatymas

Amfoterinio ir anijoninio krakmolo karboksigrupių savitoji jonizacijos konstanta ( $pK_{sav}$ ) nustatyta iš potenciometrinio titravimo su 0,1 M NaOH duomenų, iš kurių nubrėžtos kreivės Hendersono ir Hazelbalcho lygties koordinatėse:

$$pH = pK_{sav} + n \cdot \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right); \quad (2.5)$$

čia:  $pK_{sav}$  – savitoji polielektrolito jonizacijos konstanta;  $n$  – koeficientas, priklausantis nuo polimero struktūros;  $\alpha$  – jonizacijos laipsnis (jonizuotų polielektrolito jonogeninių grupių dalis).

$pK_{sav}$  – tai tirpalo pH vertė, kai jonizuota pusė tos rūšies jonogeninių polielektrolito grupių. Priimta, kad visos polielektrolito anijoninės grupės buvo prieinamos NaOH.

#### 2.2.3.7. Nestechiometrinių joninių kompleksų fluorescencijos tyrimai

Nstechiometrinių joninių kompleksų ir KK<sub>0,47</sub> fluorescencijos spektrai užrašyti fluorescenciniu spektrofotometru LS 55 („Perkin Elmer“, JAV). 2-(*p*-toluidino)-6-naftaleno sulfonatas (TNS) naudotas kaip fluorescencinis zondas (sužadavimo bangos ilgis  $\lambda = 320$  nm). 10 ml  $10^{-4}$  g/l TNS buvo sumaišyta su 10 ml 0,01 proc. NJK ar KK ir praskiesta distiliuotu vandeniu iki 25 ml bendro tūrio. Emisijos spektrai užrašyti 360–620 nm bangos ilgio intervalu.

#### 2.2.4. Jonogeninio krakmolo flokuliacinio efektyvumo nustatymas

##### 2.2.4.1. Jonogeninio krakmolo flokulantų efektyvumo nustatymas, naudojant modelinę kaolino suspensiją

Jonogeninio krakmolo flokulantų flokuliacinio veiksmingumui (efektyvumui) nustatyti naudotas smulkiadispersis kaolinas. Modelinė kaolino suspensija ruošiama 1 g/l koncentracijos kaolino vandeninę suspensiją veikiant ultragarsu 15 minučių. Kaolino suspensijos destabilizavimo eksperimentas vykdomas kambario temperatūroje. Į stiklinę su 50 ml paruoštos kaolino suspensijos, maišant magnetine maišykle, pilamas reikiamas flokulianto kiekis ir maišoma 10 minučių. Po to suspensijoms leidžiama nusėsti (paliekama stovėti 10 min.), susidarius dviem frakcijoms, UNICAM UV3 UV/Vis spektrofotometru išmatuojama viršutinės frakcijos monochromatinio spindulio sugertis, esant 500 nm bangos ilgiui [95]. Likutinis drumstumas (LD, proc.) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$LD = \frac{A500_t}{A500_p} \cdot 100; \quad (2.6)$$

čia:  $A500_f$  – suspensijos viršutinės frakcijos 500 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugertis, po flokulianto įdėjimo;  $A500_p$  – pradinės modelinės suspensijos 500 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugertis.

Flokuliuojant suspensiją, kurioje, be kaolino, dar yra rūgštinio mėlyno dažiklio (Acid Blue 25), likutinis drumstumas apskaičiuojamas taip pat pagal 2.6 formulę, tik suspensijos viršutinės frakcijos monochromatinio spindulio sugertis matuojama esant 600 nm bangos ilgiui ( $LD_{600}$ ).

Flokuliantų efektyvumas charakterizuojamas minimaliu flokulianto kiekiu,  $C$  (mg/g kaolino), kuris reikalingas destabilizuoti suspensiją iki 10 proc.  $LD$ , ir flokuliacijos lango pločiu,  $W$  (mg/g kaolino).  $W$  apibrėžiamas kaip skirtumas tarp maksimalaus ir minimalaus flokulianto kiekių, kuriems esant suspensijos viršutinės frakcijos  $LD \leq 10$  proc.

#### **2.2.4.2. Jonogeninio krakmolo flokuliantų efektyvumo nustatymas, naudojant komunalinių nuotekų dumblą**

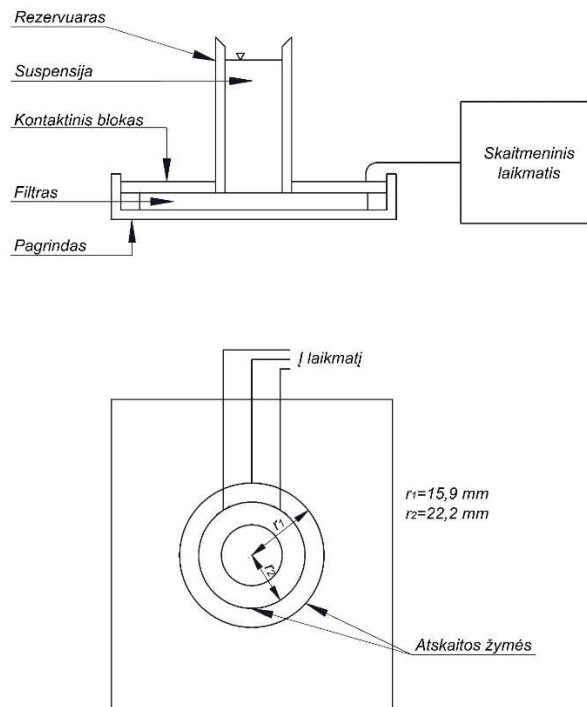
Jonogeninio krakmolo flokuliantų flokuliaciniam efektyvumui nustatyti naudotas komunalinių nuotekų dumblas (veiklusis perteklinis ir po metantanko), gautas iš UAB „Kauno vandenys“, UAB „Aukštaitijos vandenys“ ir UAB „Sudūvos vandenys“ nuotekų valyklų.

Turbidimetriniams tyrimams atlikti naudotas veiklusis perteklinis nuotekų dumblas (koncentracija 9 g/l pagal sausas medžiagas).  $LD$  nustatyti pradinė dumblo suspensija skiedžiama iki 3 g/l. Destabilizuotos dumblo suspensijos likutinis drumstumas nustatomas ir apskaičiuojamas taip pat, kaip ir naudojant modelinę kaolino suspensiją (2.2.4.1. skyr.).

Destabilizuoto nuotekų dumblo filtrato filtravimo greitis nustatomas naudojant neskiestas pradines dumblo suspensijas (koncentracija 8–12 g/l). Nuotekų dumblo suspensijos destabilizavimo eksperimentas vykdomas kambario temperatūroje. Į 600 ml tūrio stiklinę supilama 400 ml suspensijos, po to dozuojamas reikiamas flokulianto kiekis ir gauta dispersinė sistema maišoma, 10 kartų perpilant stiklinės turinį į kitą tokią pat stiklinę. Po to destabilizuotas dumblas filtruojamas ir matuojama 200 ml filtrato ištekėjimo trukmė. Filtravimo greitis išreiškiamas ml/s.

#### **2.2.4.3. Destabilizuotų dispersinių sistemų filtravimo efektyvumo nustatymas**

Destabilizuotų dispersinių sistemų (kaolino, nuotekų dumblo) filtravimo efektyvumas nustatytas standartiniu 304M CST aparatu („Triton Electronics Ltd“, Anglija), kuris kapiliariniu principu matuoja vandens įsiurbimo trukmę, filtruojant dispersinę sistemą per standartinį chromatografinį popierinį filtrą. CST aparato schema pavaizduota 2.3 pav. Fiksuojama trukmė (0,1 s tikslumu), kai filtruojamas skystis prasiskverbia nuo spindulio  $r_1$  iki  $r_2$  ribos (atskaitos žymės pažymėtos).



**2.3 pav.** CST aparato schema [112]

Filtravimo efektyvumas (FE) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$FE = \frac{t_k - t_d}{t_k} \cdot 100 ; \quad (2.7)$$

čia:  $t_k$  – dispersinės sistemos be flokulianto, kontrolinio bandinio, nuvandeninimo trukmė, s;  
 $t_d$  – destabilizuotos dispersinės sistemos nuvandeninimo trukmė, s.

## 2.2.5. Gamtinio, katijoninio ir tinklinio krakmolo bioskaidumo tyrimas

### 2.2.5.1. Fermentinė krakmolo ir jo darinių hidrolizė ir gautų darinių charakterizavimas

Gamtinio krakmolo ir jo darinių hidrolizė atlikta naudojant  $\alpha$ -amilazės fermentą (Liquozyme® Supra, „Novozymes“). Į 3 proc. vandeninės suspensijas pridėti įvairūs  $\alpha$ -amilazės kiekiai (0,2–20 mg/g polisacharido). Fermentinė hidrolizė atlikta viskoamilografu (2.2.2.3. skyr.) palaikant temperatūros režimą: 3 °C/min. greičiu keliama temperatūra nuo 20 °C iki 80 °C, išlaikoma 80 °C temperatūroje 10 min., po to temperatūra keliama iki 95 °C ir išlaikoma 5 min., galiausiai aušinama iki 50 °C. Fermento aktyvumas nustatytas naudojant kolorimetrinį metodą [113]. Hidrolizės laipsnis įvertinamas pagal klampos rodiklius, dekstrozės ekvivalentą (DE, proc.) ir ribinį klampos skaičių  $[\eta]$ . DE nustatomas Schoorl metodu [114].

Po fermentinės destrukcijos gautų darinių ribinis klamos skaičius įvertintas išmatavus 0,13–0,14 proc. vandeninių tirpalų klampą Ostvaldo kapiliariniu viskozimetru ( $\varnothing = 0,34$  mm) 25 °C temperatūroje. Ribinis klamos skaičius  $[\eta]$  apskaičiuojamas pagal Solomon-Ciuta formulę [115]:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2 \cdot \left( \frac{\tau}{\tau_0} - 1 - \ln \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right) \right)}}{c}; \quad (2.8)$$

čia:  $[\eta]$  – klamos skaičius; dl/g;  $\tau$ ,  $\tau_0$  – tirpalo ir tirpiklio ištekėjimo trukmė, s;  $c$  – tirpalo koncentracija, g/100 ml.

### 2.2.5.2. Aerobinis krakmolo ir jo darinių skaidymas komposte

Gamtinio krakmolo ir modifikuotų jo darinių aerobinis skaidymas atliktas prietaisu MODA6 („Saida Ironworks Co., Ltd“), kurį sudaro 6 nepriklausomos kolonėlių linijos, sujungtos paeiliui. Bandiniai ir kompostas paruošti remiantis ISO 14855-2:2007 standartu [116]. Bandymas vykdomas 28 paras, palaikant  $58 \pm 1$  °C temperatūrą ir leidžiant drėgną oro srautą (be CO<sub>2</sub>) 10 ml/min. greičiu. Mikrokristalinė celiuliozė naudota kaip palyginamasis bandinys. Mikrobiologinis bandinių bioskaidumas (B, proc.) įvertinamas pagal skaidymo metu išsiskyrusio CO<sub>2</sub> kiekį (dviejų paskutinių kolonėlių masių skirtumas bandymo pradžioje ir pabaigoje) ir apskaičiuojamas pagal formulę:

$$B = \frac{CO_2}{ThCO_2} \cdot 100. \quad (2.9)$$

Teorinis CO<sub>2</sub> kiekis (ThCO<sub>2</sub>) pagal įdėto bandinio kiekį apskaičiuojamas pagal formulę:

$$ThCO_2 = m \cdot w_c \cdot \frac{44}{12}; \quad (2.10)$$

čia:  $m$  – bandinio kiekis, g;  $w_c$  – anglies kiekis bandinyje, apskaičiuotas pagal empirinę formulę.

### 2.2.5.3. Aerobinis krakmolo ir jo darinių skaidymas modelinėje skystoje terpėje

Gamtinio krakmolo ir modifikuotų jo darinių aerobinis skaidymas atliktas naudojant OxiTop® OC110 sistemą („WTW Weilheim“, Vokietija). Sistemą sudaro atskiri reaktoriai, t. y. sandarūs 510 ml talpos respirometriniai buteliai. Standartinė skysta modelinė terpė paruošta pagal ISO 14851 standartą [117]. Bandymas vykdomas 28 paras, palaikant  $20 \pm 1$  °C temperatūrą ir nuolat maišant. Bioskaidumas tirtas pagal standartinę WTW metodiką (BOD standard) [118], naudotas butelių užpildymo tūris 164 ml. Taip pat naudotas nitrifikacijos agentas (*N*-aliltiokarbamidas). Mikrokristalinė celiuliozė naudota kaip palyginamasis bandinys. Bioskaidumas įvertinamas pagal biocheminį deguonies sunaudojimą (*BDS*, mg/l),

kuris OxiTop sistemoje apskaičiuojamas automatiškai, esant slėgio pokyčiams. Bioskaidumas ( $B$ , proc.) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$B = \frac{BDS}{ThOS} \cdot 100. \quad (2.11)$$

Bandinio ( $C_cH_hCl_{cl}N_nO_o$ ) teorinis deguonies sunaudojimas (ThOS, mg/g) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$ThOS = \frac{16 \cdot (2 \cdot c + 0,5 \cdot (h - cl - 3 \cdot n) - o)}{M_s \cdot 1000}; \quad (2.12)$$

čia:  $M_s$  – santykinė molekulinė masė, g/mol.

### 2.2.6. Sutankinto perteklinio veikliojo nuotekų dumblo pūdymo proceso įvertinimas

Eksperimentiniai dumblo pūdymo tyrimai atlikti Aleksandro Stulginskio universiteto biodujų laboratorijoje. Tyrimams buvo naudoti stendai su vertikaliais laboratoriniais biodujų reaktoriais ir jų valdymo bei parametrų matavimo sistema [119]. Atliekant tyrimus buvo matuojamos  $CH_4$  ir  $H_2S$  dujų koncentracijos.  $CH_4$  dujų matavimo ribos 0–100 proc., tikslumas  $\pm 3$  proc., skiriamoji geba 0,1 proc.;  $H_2S$  dujų matavimo ribos 0–5000 ppm, tikslumas  $\pm 3$  proc., skiriamoji geba 1 ppm. Tyrimo metu palaikyta mezofilinė temperatūra –  $38 \pm 0,5$  °C.

Biodujų gamybos technologinio proceso tyrimai atlikti taikant periodines tiriamos žaliavos – tankinto SKF ar  $KK_{0,3}$  UAB „Kauno vandenys“ perteklinio dumblo ir pirminio dumblo (santykiu 1:1) įkrovas. Anaerobinio biomasės skaidymo proceso dinaminei eigai įvertinti vienos paros laikotarpis (nuo vienos įkrovos iki kitos) buvo suskaidytas į laiko atkarpas  $\Delta t$ . Lyginamasis vidutinis biodujų gamybos intensyvumas iš reaktoriaus darbinio tūrio vieneto per laikotarpį  $\Delta t$  nustatomas pagal 2.13 formulę:

$$b_{Vd} = \frac{n_d \cdot b_{dt}}{V_{rd} \cdot \Delta t}; \quad (2.13)$$

čia:  $b_{Vd}$  – lyginamasis vidutinis biodujų gamybos iš reaktoriaus darbinio tūrio vieneto intensyvumas per  $\Delta t$  laikotarpį, l/l per parą;  $n_d$  – biodujų apskaitos sistemoje užregistruotų impulsų skaičius per  $\Delta t$  laikotarpį;  $\Delta t$  – laikotarpis, per kurį nustatomas vidutinis biodujų gamybos intensyvumas iš reaktoriaus darbinio tūrio vieneto, paromis;  $V_{rd}$  – reaktoriaus darbinio tūris, l;  $b_{dt}$  – vidutinis biodujų kiekis, išsiskyręs per vieną apskaitos sistemoje užregistruotą impulsą, l.

Vidutinis vienos įkrovos biodujų gamybos iš reaktoriaus darbinio tūrio vieneto intensyvumas per parą, atlikus tam tikrą skaičių įkrovų nusistovėjusiu anaerobinio proceso režimu, nustatomas pagal formulę:

$$B_{Vn} = \frac{\sum_{i=1}^{i=k} b_{Vi}}{k}; \quad (2.14)$$

čia:  $B_{Vn}$  – vidutinis vienos įkrovos biodujų gamybos iš reaktoriaus darbinio tūrio vieneto intensyvumas po tam tikro skaičiaus įkrovų nusistovėjusio anaerobinio proceso režimu, l/l per parą;  $k$  – įkrovų skaičius nusistovėjusio anaerobinio proceso režimu;  $b_{Vi}$  – biodujų gamybos intensyvumas iš reaktoriaus darbinio tūrio vienai įkrovai, l/įkrovai.

Biodujų išeigos iš perdirbamos biomasės, sausosios medžiagos bei sausosios organinės medžiagos masės vieneto per vienos paros laikotarpį  $b_M$ ,  $b_{SM}$ ,  $b_{asom}$  apskaičiuojamos taip pat, kaip ir vienkartinės įkrovos atveju, pagal 2.15–2.17 formules.

Anaerobinio proceso dinamikai įvertinti biodujų išeigos iš perdirbamos biomasės ( $m$ ), sausosios medžiagos ( $m_{SM}$ ) bei sausosios organinės medžiagos masės ( $m_{SOM}$ ) vieneto per  $\Delta t$  laikotarpį  $b_{Md}$ ,  $b_{SMd}$ ,  $b_{SOMd}$  nustatomos pagal 2.15–2.17 formules:

$$b_{Md} = \frac{n_d \cdot b_{dt}}{m}; \quad (2.15)$$

$$b_{SMd} = \frac{n_d \cdot b_{dt}}{m_{SM}}; \quad (2.16)$$

$$b_{SOMd} = \frac{n_d \cdot b_{dt}}{m_{SOM}}. \quad (2.17)$$

Vidutinės vienos įkrovos biodujų išeigos iš perdirbamos biomasės ( $M$ ), sausosios medžiagos ( $SM$ ) bei sausosios organinės medžiagos ( $SOM$ ) masės vieneto nusistovėjusio anaerobinio proceso režimu  $B_{Mn}$ ,  $B_{SMn}$ ,  $B_{SOMn}$  apskaičiuojamas pagal 2.18–2.20 formules:

$$B_{Mn} = \frac{\sum_{i=1}^{i=k} b_{Mi}}{k}; \quad (2.18)$$

$$B_{SMn} = \frac{\sum_{i=1}^{i=k} b_{SMi}}{k}; \quad (2.19)$$

$$B_{SOMn} = \frac{\sum_{i=1}^{i=k} b_{SOMi}}{k}. \quad (2.20)$$



Periodinės įkrovos režimu biomasės energetinės konversijos į biodujas faktorius  $e_{\text{SOMn}}$  kiekvienai įkrovai apskaičiuojamas pagal formulę:

$$e_{\text{SOMn}} = b_{\text{SOM}} \cdot e_b. \quad (2.21)$$

Vidutinis vienos įkrovos biomasės energetinės konversijos į biodujas faktorius nusistovėjusio anaerobinio proceso režimu  $E_{\text{SOMn}}$  apskaičiuojamas pagal formulę:

$$E_{\text{SOMn}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=k} e_{\text{SOMni}}}{k}. \quad (2.22)$$

Biodujų energinė vertė  $e_b$  apskaičiuojama pagal formulę:

$$e_b = 0,0353 \cdot \frac{CH_4 \%}{100}. \quad (2.23)$$

Anaerobinio proceso metu išsiskiriančiose biodujose esančio metano koncentracija kinta viso tyrimo metu. Vieno tiriamojo tankinto dumblo tyrimo metu biodujų buvo užpildytos kelios biodujų surinkimo talpos, vėliau analizuojama šių biodujų sudėtis. Metano koncentracija  $CH_4$  proc. biodujose per visą tiriamą laikotarpį nustatoma apskaičiuojant biodujų surinkimo talpose išmatuotų metano dujų koncentracijos aritmetinį vidurkį ir įvertinant analizėms surinktų biodujų kiekius:

$$CH_4 \% = \frac{\sum_{i=1}^{i=z} b_i H_i}{\sum_{i=1}^{i=z} b_i}; \quad (2.24)$$

čia:  $b_i$  – surinkimo rezervuare sukauptų biodujų kiekis, l;  $H_i$  – metano koncentracija surinkimo rezervuare esančiose biodujose, proc.;  $z$  – per visą tiriamą laikotarpį pripildytų biodujų surinkimo rezervuarų skaičius.

### 2.2.7. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas

Tyrimų rezultatų patikimumo statistinė analizė atlikta remiantis Jungtinio komiteto (*angl.* JCGM) rekomendacijomis [120]. Bandymų rezultatai buvo apskaičiuojami kaip aritmetiniai vidurkiai pagal formulę:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}; \quad (2.25)$$

čia:  $\bar{X}$  – aritmetinis vidurkis;  $N$  – bandymų skaičius;  $X_i$  – vieno bandymo rezultatas.

Standartinis nuokrypis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{X} - X_i)^2}{N-1}}; \quad (2.26)$$

čia:  $\sum_{i=1}^N (\bar{X} - X_i)^2$  – nuokrypių nuo aritmetinio vidurkio kvadratų suma visų bandymų.

Nustatant tiesinę priklausomybę tarp bandymų duomenų, tiesės lygtis buvo randama mažiausių kvadratų metodu. Tiesinės koreliacijos (Pirsono) koeficientas apskaičiuojamas pagal formulę:

$$R = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{[n\sum x^2 - (\sum x)^2][n\sum y^2 - (\sum y)^2]}}; \quad (2.27)$$

čia:  $x$  – nepriklausomo kintamojo vertės;  $y$  – priklausomo kintamojo vertės;  $n$  – bandymų skaičius.

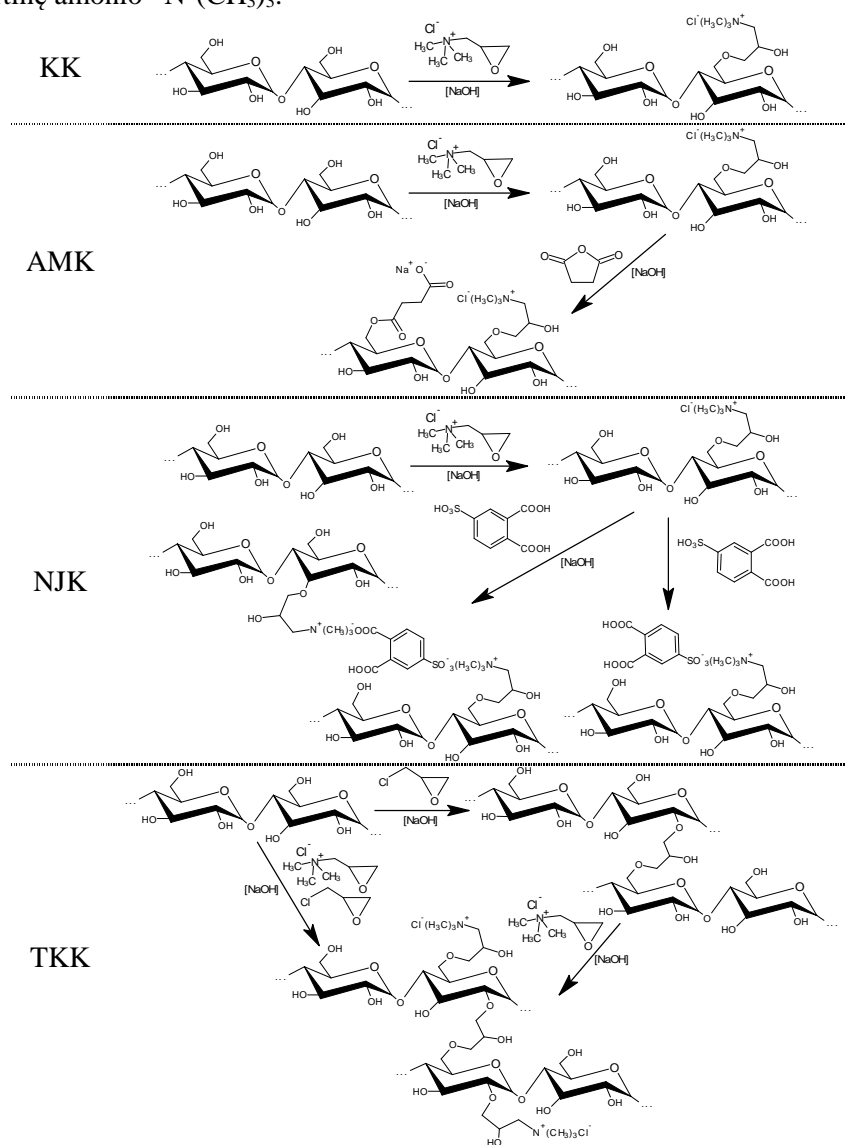
Koreliacija įvertinama remiantis šio koeficiento kvadratu  $R^2$ .

### 3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. Jonogeninis krakmolas – bioskaidžių krakmolo flokulantų žaliava

##### 3.1.1. Katijoninio krakmolo ir jo darinių cheminė sudėtis, morfologija ir struktūra

Modifikuojant gamtinį krakmolą, gauti įvairios sudėties ir skirtingų savybių jonogeninio krakmolo dariniai: katijoninis krakmolas (**KK**), amfoterinis krakmolas (**AMK**), nestechiometriniai joniniai kompleksai (**NJK**) ir tinklinis katijoninis krakmolas (**TKK**) (3.1 pav.). Visus juos vienija tai, kad turi stiprią bazinę grupę – ketvirtinę amonio  $-N^+(\text{CH}_3)_3$ .



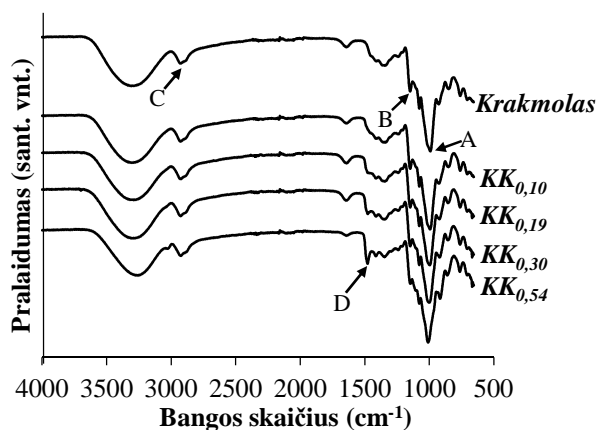
3.1 pav. Jonogeninio krakmolo darinių gavimo schemas

**Katijoninio krakmolo** dariniai gauti modifikuojant krakmolą 2,3-epoksi-propiltrimetilamonio chloridu (GTAC) šarminėje terpėje, taip prie krakmolo prijungiant katijonines ketvirtines amoniogrupes. Prijungtų katijoninių grupių kiekį parodo pakeitimo laipsnis  $PL_{kat}$ , dariniai žymimi  $KK_{PL_{kat}}$ . **Amfoterinio krakmolo dariniai**, turintys bazinių ir rūgštinių grupių, gauti dviem etapais – pirma aukščiau aprašytu būdu gautas  $KK$ , o po to, modifikuojant  $KK$  butano dirūgšties anhidridu, šarminėje terpėje prijungtos anijoninės karboksigrupės.  $AMK$  dariniai, charakterizuoti pagal prijungtų katijoninių ir anijoninių grupių kiekį, žymimi  $AMK_{PL_{kat}/PL_{an}}$ . **Nestechiometriniai joniniai kompleksai** gauti trimis etapais – pirmame etape gautas  $KK$ , kitame etape paruošta 1 proc. vandeninė  $KK$  koloidinė dispersinė sistema, o trečiame etape įvykdyta reakcija tarp disperguoto katijoninio krakmolo ir 4-sulfoftalio rūgšties ( $SPH$ ). Kadangi sąveikoje dalyvauja stiprios bazinės amonio ir sulfo- bei silpnos karboksigrupės, todėl, priklausomai nuo pasirinktos terpės  $pH$ , gauti skirtingos stochiometrijos joniniai polimero – mažamolekulio junginio kompleksai (3.1 pav.).  $NJK$  charakterizuoti pagal prijungtų katijoninių grupių kiekį  $PL_{kat}$  ir pagal pridėtos rūgšties kiekį (5 mol proc., 10 mol proc., 25 mol proc. nuo bazinių grupių kiekio), žymimi  $NJK_{PL_{kat}/SPH}$ . Šiuos krakmolo darinius galima vertinti kaip amfoterinius junginius, kurie turi bazinių ir rūgštinių grupių, tačiau tokių junginių privalumas – paprasta sintezė, susidaranti dėl  $NJK$  joninės sąveikos. **Tinklinio katijoninio krakmolo** dariniai gali būti gauti vienstadijiniu būdu – vienu metu katijonizuojant GTAC ir tinklinant 1-chlor-2,3-epoksi-propanu (EPI) krakmolą šarminėje terpėje, arba dvistadijiniu būdu – pirma atlikus krakmolo tinklinimą ir tik tada katijonizavimą.  $TKK$  dariniai atitinkamai pažymėti – pagal prijungtų katijoninių grupių ir pagal įdėto tinklinimo agento ( $TA$ ) kiekį žymimi  $TKK_{PL_{kat}/TA}$ . 3.1 lentelėje pateikta įvairių jonogeninio krakmolo darinių modifikacijos laipsnis.

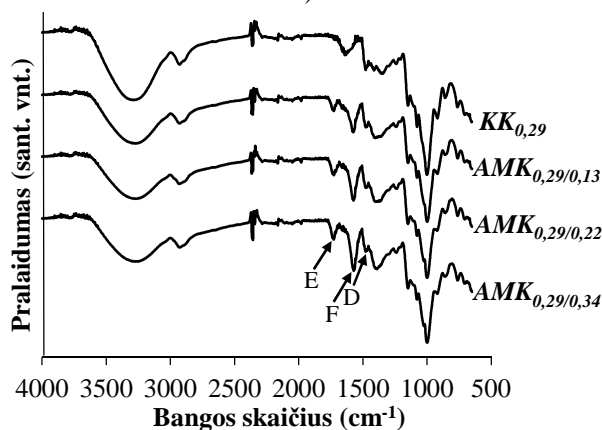
**3.1 lentelė.** Jonogeninio krakmolo darinių modifikacijos laipsnis

Pavadinimas	$PL_{kat}$	$PL_{an}$	$TA$ kiekis, mol/mol <sub>AGL</sub>	$SPH$ , mol proc.
$KK_{0,10}$	0,10	-	-	-
$KK_{0,14}$	0,14	-	-	-
$KK_{0,19}$	0,19	-	-	-
$KK_{0,30}$	0,30	-	-	-
$KK_{0,54}$	0,54	-	-	-
$AMK_{0,29/0,13}$	0,29	0,13	-	-
$AMK_{0,29/0,22}$	0,29	0,22	-	-
$AMK_{0,29/0,34}$	0,29	0,22	-	-
$NJK_{0,47/5}$	0,47	-	-	5
$NJK_{0,47/10}$	0,47	-	-	10
$NJK_{0,47/25}$	0,47	-	-	25
$TKK_{0,19/0,0005}$	0,19	-	0,0005	-
$TKK_{0,28/0,0005}$	0,28	-	0,0005	-
$TKK_{0,39/0,0005}$	0,39	-	0,0005	-
$TKK_{0,19/0,0001}$	0,19	-	0,001	-
$TKK_{0,19/0,001}$	0,19	-	0,002	-
$TKK_{0,19/0,002}$	0,19	-	0,005	-
$TKK_{0,19/0,01}$	0,19	-	0,01	-

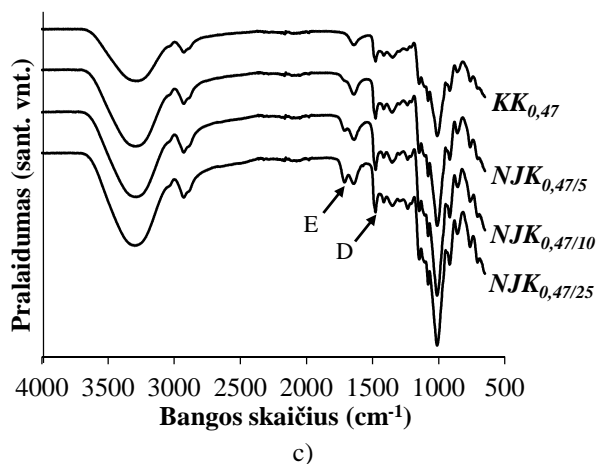
Gautų jonogeninio krakmolo darinių sudėtis įrodyta cheminiais ir FT-IR spektrometrijos metodais. 3.2 pav. pateikti krakmolo ir jo darinių FT-IR atspindžio spektrai, iš jų matyti visos krakmolui būdingos absorbcijos smailės: A ties  $1004\text{ cm}^{-1}$  (C–O–C valentiniai virpesiai), B ties  $1154\text{ cm}^{-1}$  (C–O valentiniai virpesiai), C ties  $2928\text{ cm}^{-1}$  (C–H valentiniai virpesiai) ir plati absorbcijos smailė ties  $3300\text{ cm}^{-1}$  (O–H valentiniai virpesiai). Jos matomos gamtinio ir jonogeninio krakmolo dariniuose, tai rodo, kad polisacharido cheminė struktūra yra išlaikoma, o, prijungus jonogenines grupes, išryškėja papildomos absorbcijos smailės. Katijoninė ketvirtinė amoniogrupė [85] yra visuose jonogeninio krakmolo dariniuose, jai būdinga absorbcijos smailė D ties  $1477\text{ cm}^{-1}$  (C–N valentiniai virpesiai) matoma visuose jonogeninio krakmolo spektruose. Tiek AMK, tiek NJK turi anijonines karboksigrupes [121], kurioms būdinga absorbcijos smailė E ties  $1716\text{ cm}^{-1}$  (C=O valentiniai virpesiai), AMK atveju matoma dar viena karboksilatinei grupei būdinga absorbcijos smailė F ties  $1560\text{ cm}^{-1}$  (O–C=O valentiniai virpesiai). Funkcinių grupių ryšių absorbcijos smailių intensyvumai didėja atitinkamai didinant katijoninių ar anijoninių grupių kieki.



a)

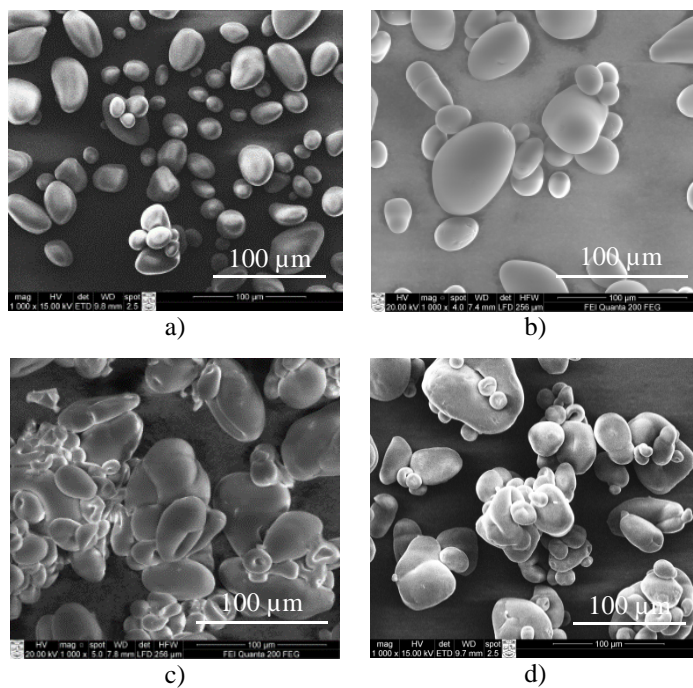


b)



**3.2 pav.** Gamtinio krakmolo ir jonogeninio krakmolo darinių FT-IR atspindžio spektrai: a) – gamtinio krakmolo ir KK darinių; b) – KK<sub>0,29</sub> ir AMK darinių; c) – KK<sub>0,47</sub> ir NJK

Po cheminio modifikavimo katijoninio, amfoterinio ir tinklinio katijoninio krakmolo dariniai išlaiko gamtiniam krakmolui būdingą ovalią granulių formą [122] (3.3 pav.). Pagal Vihervaara ir kt. [123], katijonizavimas granulių formai įtakos neturi.



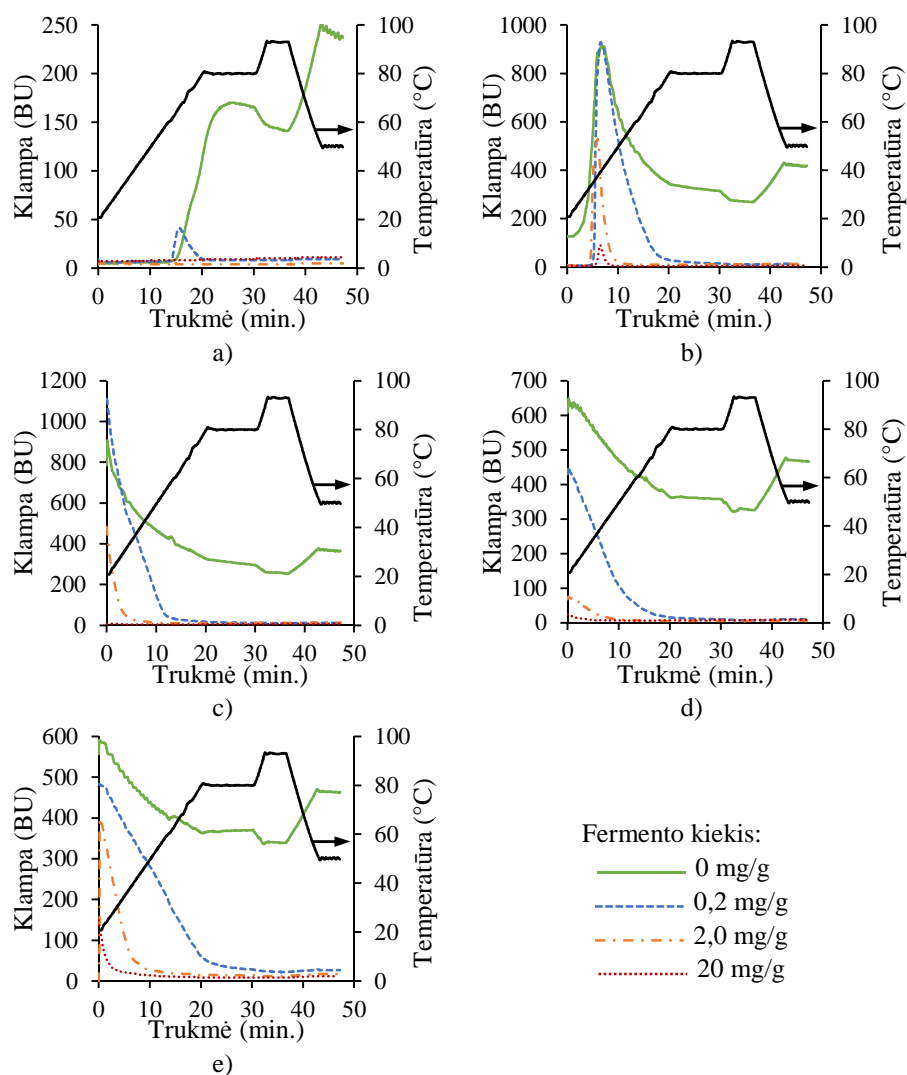
**3.3 pav.** Gamtinio krakmolo (a), KK<sub>0,30</sub> (b), AMK<sub>0,29/0,22</sub> (c) ir TTK<sub>0,28/0,0005</sub> (d) SEM nuotraukos

### 3.1.2. Katijoninio krakmolo bioskaidumas

Literatūroje nerasta daug duomenų apie modifikuoto krakmolo bioskaidumą, todėl šio skyrelio tikslas – aptarti ir įvertinti cheminio modifikavimo –  $PL_{kat}$  ir  $TA$  kiekio – įtaką krakmolo bioskaidumui. Krakmolo ir jo modifikuotų darinių bioskaidumas nustatytas atlikus fermentinę hidrolizę ir aerobinį bioskaidymą skystoje modelinėje terpėje ir komposte.

**Katijoninio krakmolo ir tinklinio krakmolo fermentinė hidrolizė.** Tyrimams pasirinkta  $\alpha$ -amilazė, nes tai fermentas, plačiausiai naudojamas krakmolo fermentinės hidrolizės procesuose, vykstančiuose pramonėje ir gamtoje. KK dariniai buvo analizuoti tiriant jų klampą, redukuotų cukrų kiekį pagal dekstrozės ekvivalentą ( $DE$ , proc.) ir molekulinę masę ( $M_w$ , kDa). Analizuojant tinklinio krakmolo (TK) bandinius, nustatytas tik  $DE$  kitimas, nes tokie dariniai nesudaro kleisterių. Kaip matyti iš 3.4 pav. pateiktų KK kleisterizacijos duomenų, giminiškumas vandeniui, o kartu kleisterizacijos pradžios temperatūra priklauso nuo  $PL_{kat}$ : kuo jis didesnis, tuo dariniai hidrofiliškesni ir kleisterizuojasi žemesnėje temperatūroje (žr. 3.1.3. skyr., 3.4 lent.). Gamtinio krakmolo 3 proc. kleisterių klampa yra apie 240 BU, o KK kleisterių klampa dėl papildomų hidrofiliųjų katijoninių grupių yra didesnė, siekia daugiau nei 400 BU. Į KK kleisterį pridėjus  $\alpha$ -amilazės, visais atvejais matomas staigus klamos sumažėjimas. Net naudojant mažą 0,2 mg/g fermento dozę, įvyko stipri  $KK_{0,10-0,30}$  polisacharido makromolekulių destrukcija – kleisterių galutinė klampa  $[\eta_g]$  nesiekia daugiau negu 5 BU. Šiek tiek mažesnis fermento poveikis  $KK_{0,54}$  dariniui,  $\eta_g = 15$  BU. Siekiant tiksliau įvertinti destrukcijos laipsnį, nustatytas  $DE$  krakmolo ir KK kleisterizuotuose dariniuose (3.2 lent.). Didinant  $\alpha$ -amilazės kiekį, krakmolo ir jo modifikuotų darinių destrukcijos laipsnis didėja, tačiau matyti tolygus  $DE$  mažėjimas didėjant krakmolo  $PL_{kat}$ . Naudojant mažą fermento kiekį, KK dariniai turi pastebimai mažesnes  $DE$  vertes, palyginti su gamtiniu krakmolu. Kai fermento kiekis yra 0,2 mg/g,  $KK_{0,10-0,30}$  darinių  $DE$  atitinkamai mažesnis 3–6 kartus, o kai  $KK_{PL_{kat} = 0,54}$ , destrukcijos laipsnis visai mažas,  $DE \leq 1$  proc. Net 100 kartų padidinus fermento kiekį, iki 20 mg/g,  $KK_{0,54}$   $DE$  vertė mažai pasikeičia.

Nustačius, kad katijoninės grupės trukdo fermentinei hidrolizei, toliau aiškintasi, ar krakmolo tinklinimas, nejonogeninių alkilinių tiltelių įjungimas į polisacharido struktūrą, daro įtaką  $\alpha$ -amilazės veikimui (3.2 lent.). Pastebėta analogiška priklausomybė: didėjant  $\alpha$ -amilazės kiekiui,  $DE$  vertė didėja, t. y. didėja destrukcijos laipsnis, kuris atitinkamai mažėja, didėjant tinklinimo laipsniui. Kai modifikuoto krakmolo tinklo tankis nedidelis ( $TK_{0,005}$ ), hidrolizė vyksta labai panašiai, kaip ir gamtinio krakmolo, tačiau, esant didesniai tinklo tankiui ( $TK_{0,1}$ ),  $TK$  hidrolizė vyksta sunkiau. Palyginus  $KK_{0,10}$  ir  $TK_{0,1}$  bandinių  $DE$  vertes, atitinkamai 12 proc. ir 15 proc. esant tam pačiam fermento kiekiui (2 mg/g), matyti, kad katijoninės grupės šiek tiek labiau veikia fermentinę hidrolizę negu nejonogeniniai alkiliniai tilteliai. Tačiau lemiamas faktorius yra ne krakmolo modifikatoriaus prigimtis, o jo kiekis, kuris ir nulemia pasunkėjusį fermento priėjimą prie pagrindinės polisacharido grandinės.



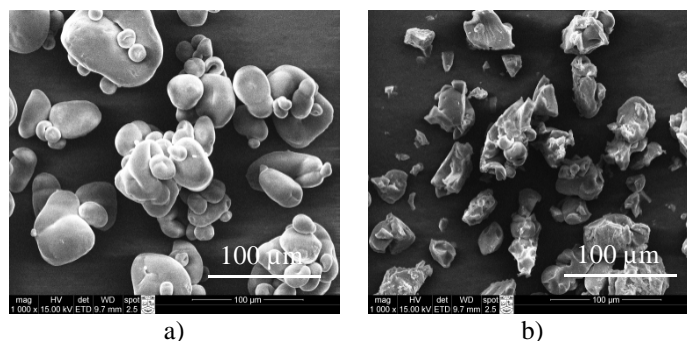
**3.4 pav.** 3 proc. gamtinio krakmolo (a) ir KK darinių viskoamilogramos, kleisterių klamos priklausomybė nuo  $\alpha$ -amilazės kiekio: b – KK<sub>0,10</sub>; c – KK<sub>0,19</sub>; d – KK<sub>0,30</sub>; e – KK<sub>0,54</sub>

**3.2 lentelė.** Gamtinio ir modifikuoto krakmolo dekstrozės ekvivalentas, esant skirtingiems  $\alpha$ -amilazės kiekiams

Bandinys	$PL_{kat}$	TA kiekis, mol/mol <sub>AGL</sub>	$DE$ , proc., kai pridėta $\alpha$ -amilazės:		
			0,2 mg/g	2 mg/g	20 mg/g
Krakmolas	-	-	13	27	30,8
KK <sub>0,10</sub>	0,10	-	2,4	11,8	17,9
KK <sub>0,19</sub>	0,19	-	3,5	9,5	10,4
KK <sub>0,30</sub>	0,30	-	2,1	5,3	6,2
KK <sub>0,54</sub>	0,54	-	0,4	0,8	1,2
TK <sub>0,005</sub>	-	0,005	12,3	25,3	-
TK <sub>0,1</sub>	-	0,1	5,5	14,6	-



3.5 pav. pateikiamos  $TKK_{0,30/0,005}$  granulių SEM nuotraukos prieš ir po fermentinės hidrolizės. Iš jų matyti, kad, paveikus  $\alpha$ -amilaze, tinklinio katijoninio krakmolo granulės suardomos, yra stipriai pažeistos ir susmulkėjusios.



**3.5 pav.**  $TKK_{0,30/0,005}$  SEM nuotraukos prieš (a) ir po (b) fermentinės hidrolizės

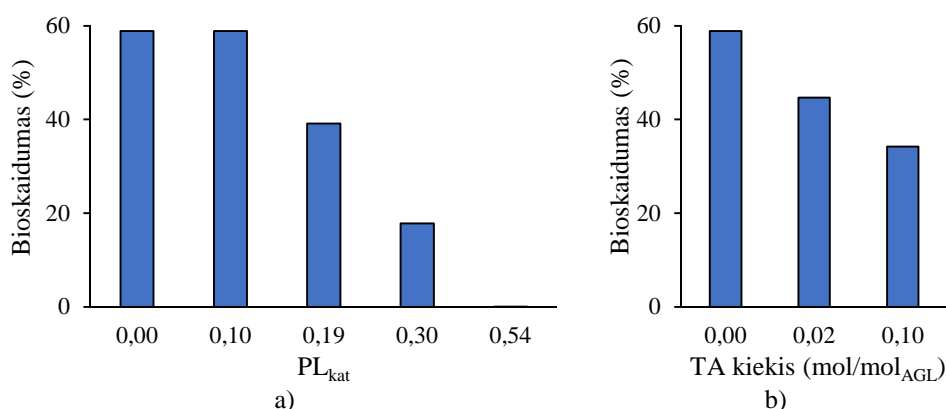
Krakmolo ir katijoninio krakmolo fermentinės destrukcijos priklausomybę patvirtina molekulinės masės ir ribinio klampos skaičiaus vertės (3.3 lent.). Reikia paminėti, kad gamtinio ir katijoninio krakmolo vidutinė masinė molekulinė masė ( $M_w$ ) yra 1000–10 000 kDa eilės dydis. Kaip matyti iš 3.3 lentelėje pateiktų duomenų, net esant mažam fermento kiekiui (0,2 mg/g), krakmolo ir  $KK_{0,10}$  molekulinė masė drastiškai sumažėja, atitinkamai iki 3 kDa ir 9 kDa. Kai  $PL_{kat}$  didesnis ( $KK_{0,19-0,30}$ ), šis pokytis mažesnis, bet taip pat ryškus:  $M_w$  atitinkamai siekia nuo 43 kDa iki 80 kDa. Tačiau  $KK_{0,54}$   $M_w$  vertė siekia iki 528 kDa, fermento katalizinis poveikis labai stipriai sumažėja, tai dar kartą įrodo, kad katijoninės grupės trukdo prisitarti fermentams. Šie rezultatai koreliuoja su  $KK$  destrukcijos produktų tirpalų klampos skaičiaus duomenimis,  $[\eta]$  laipsniškai didėja, didėjant  $KK$   $PL_{kat}$ .  $KK_{0,54}$   $[\eta]$  yra pats didžiausias, net 30 kartų didesnis nei gamtinio krakmolo.

**3.3 lentelė.** Gamtinio krakmolo ir katijoninio krakmolo darinių vidutinė masinė molekulinė masė ir klampos skaičius po fermentinės hidrolizės, kai  $\alpha$ -amilazės kiekis 0,2 mg/g

$PL_{kat}$	$M_w$ , kDa	Klampos skaičius $[\eta]$ , dl/g
0	3,2	0,117
0,10	8,7	0,194
0,19	42,8	0,277
0,30	79,7	0,575
0,54	528,0	3,473

**Katijoninio krakmolo ir tinklinio krakmolo aerobinis skilimas skystoje modelinėje terpėje ir komposte.** Krakmolo ir modifikuotų jo darinių – katijoninio ir tinklinio krakmolo – bioskaidumas tirtas dviem metodais, remiantis ISO standartais: ISO 14851 ir ISO 14855-2. Pirmu metodu bioskaidumas nustatytas skystoje modelinėje terpėje. Šis metodas yra pakankamai paprastas ir patikimas būdas stebėti ir įvertinti įvairių medžiagų bioskaidumą. Metodo esmė yra biocheminio deguonies sunaudojimo matavimas pagal slėgio pokytį uždarame respirometriniame butelyje.

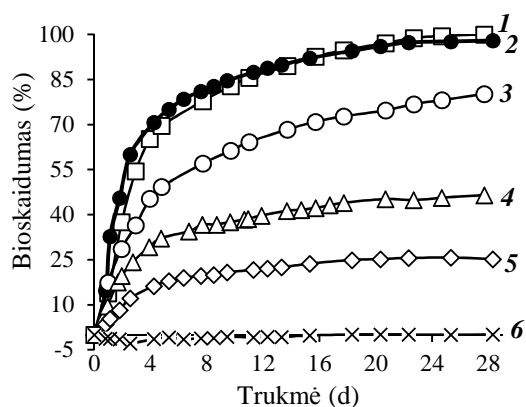
Gamtinio krakmolo bioskaidumo priklausomybė nuo  $PL_{kat}$  ir tinklinimo laipsnio ( $TA$  kiekio) pateikta 3.6 paveiksle. Iš pateiktų duomenų matyti, kad chemiškai modifikuoti krakmolo dariniai yra mažiau bioskaldūs, palyginti su gamtiniu krakmolu: bioskaidumas laipsniškai mažėja, didėjant krakmolo pakeitimo laipsniui. Krakmolas ir  $KK_{0,10}$  per 28 paras suiro apie 59 proc., vadinasi, ir natūraliomis aerobinėmis sąlygomis, veikiant gamtoje paplitusiems mikroorganizmams, mažai modifikuotas  $KK_{0,10}$  bus visiškai bioskaidus. O  $KK_{0,19}$  ir  $KK_{0,30}$  bioskaidumo vertės siekė 39 proc. ir 18 proc.;  $KK_{0,54}$  – tik iki 1 proc. Mažiau bioskaidūs yra netirpūs tinklinio krakmolo dariniai. Palyginus  $KK_{0,10}$  ir  $TK_{0,1}$  bandinių bioskaidumo vertes, matyti, kad tinklinimas turi didesnę neigiamą poveikį krakmolo bioskaidumui negu katijoninių grupių prijungimas –  $TK_{0,1}$  bioskaidumo vertė siekia tik 34 proc.



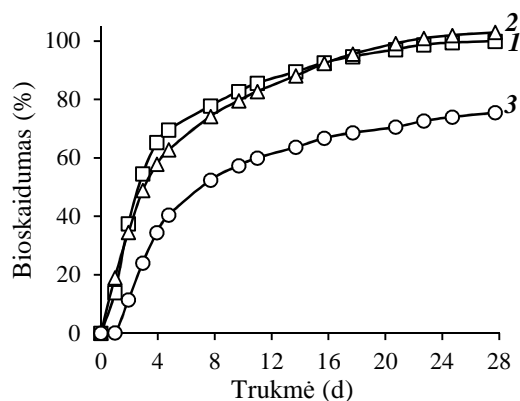
**3.6 pav.** Gamtinio krakmolo bioskaidumo po 28 parų skystoje modelinėje terpėje priklausomybė nuo katijoninių grupių kiekio (a) ir nuo tinklinimo agento kiekio (b)

Antru metodu bioskaidumo tyrimas atliktas komposte, jo esmė – išsiskyrusio  $CO_2$  kiekio matavimas. Tiriamos gamtinio krakmolo, įvairaus  $PL_{kat}$  katijoninio krakmolo ir tinklo tankio tinklinio krakmolo granulės komposte buvo išlaikomos 28 paras (3.7 pav. ir 3.8 pav.). Pūdymo pradžioje, per pirmas 5 paras, vyko intensyviausias skilimas, užfiksuotas didžiausias išsiskyrusio  $CO_2$  pokytis. Kaip matyti, gamtinis krakmolas ir  $KK_{0,10}$  visiškai suyra per 20 parų. Šie duomenys patvirtina ankstesnių tyrimų rezultatus – gamtinio krakmolo ir  $KK_{0,10}$  bioskaidumas yra panašus, vadinasi, mažo pakeitimo laipsnio katijoninio krakmolo dariniai, kai  $PL_{kat} \leq 0,10$ , gamtoje suirs pakankamai greitai, ir tokius darinius pagrįstai galima vadinti visiškai bioskaidžiais, nepaisant to, kad fermentinė  $KK_{0,10}$  hidrolizė laboratorinėmis sąlygomis su grynu fermentu  $\alpha$ -amilaze vyksta sunkiau (3.2 lent.). Didescio  $PL_{kat}$  ( $0,10 < PL_{kat} \leq 0,30$ ) katijoninio krakmolo darinių bioskaidumas, juos kompostuojant, priklauso nuo ketvirtinių amoniogrūpių kiekio: kai  $PL_{kat}$  kinta 0,14–0,19–0,30 seka, bioskaidumas po 28 parų atitinkamai yra 82 proc.–47 proc.–26 proc. Pastebima tendencija, kad, didėjant krakmolo pakeitimo laipsniui, chemiškai modifikuoto krakmolo darinio bioskaidumas mažėja. Tokio pakeitimo laipsnio  $KK$  darinius galima vadinti dalinai bioskaidžiais.  $KK_{0,14}$  ir  $KK_{0,19}$  bioskaidumo kreivių pobūdis leidžia manyti, kad jų bioskaidumas pasirinktomis sąlygomis per ilgesnį laiką

dar padidės. Tikėtina, kad kai  $PL_{kat} > 0,30$ , katijoninio krakmolo bioskaidumo vertė bus mažesnė nei 26 proc., o KK darinio su  $PL_{kat} \geq 0,54$  bioskaidumu prilygsta sintetiniam flokuliantui, t. y. nebioskaidiems polimerams. Matyti, kad  $KK_{0,54}$  bioskaidumo procesas pradžioje net slopinamas – gautos neigiamos bioskaidumo vertės pirmomis tyrimų paromis liudija, kad vyksta dalinis komposto konservavimas. Nustačius tinklinimo įtaką krakmolo bioskaidumui (3.8 pav.), matyti, kad kai tinklinimo laipsnis mažas,  $TK_{0,02}$  per 28 paras visiškai suyra. Šie duomenys skiriasi nuo anksčiau pateiktų rezultatų, gautų tiriant skystą modelinę terpę (3.6 pav., b). Tai gali būti dėl tyrimų terpės skirtumo (tinklinis krakmolas netirpus, todėl tirpale jis sunkiau yra) ir dėl komposte esančio didesnio mikroorganizmų kiekio (dėl aktyvesnės terpės sparčiau vyksta tinklinio krakmolo aerobinis skilimas). Tačiau, palyginus  $KK_{0,10}$  ir  $TK_{0,10}$  bandinių bioskaidumo vertes,  $KK_{0,10}$  bioskaidumas siekia 98 proc., o  $TK_{0,10}$  bioskaidumas 1,3 karto mažesnis, siekia tik 77 proc. Tai dar kartą patvirtina, kad tinklinimo įtaka krakmolo bioskaidumui yra didesnė.



**3.7 pav.** Krakmolo bioskaidumo komposte priklausomybė nuo trukmės ir katijoninių grupių skaičiaus: 1 – 0; 2 – 0,10; 3 – 0,14; 4 – 0,19; 5 – 0,30; 6 – 0,54



**3.8 pav.** Krakmolo bioskaidumo komposte priklausomybė nuo trukmės ir TA kiekio, mol/mol<sub>AGL</sub>: 1 – 0; 2 – 0,02; 3 – 0,10

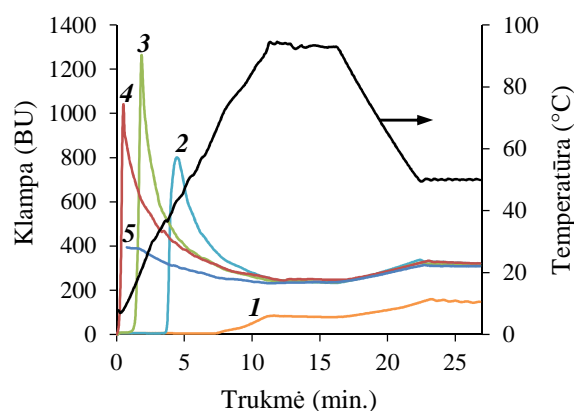
Bioskaidumo rezultatai, gauti dviem metodais skirtingose terpėse, koreliuoja tarpusavyje, todėl galima teigti, kad abu metodai yra tinkami krakmolo ir jo darinių bioskaidumui įvertinti. Tačiau to negalima pasakyti iš tyrimų duomenų, gautų skaidant krakmolo darinius su  $\alpha$ -amilazės fermentu:  $KK_{0,54}$  kleisterio klampa po fermentinės hidrolizės stipriai sumažėja (3.4 pav., e). Vadinasi, tyrimai su  $\alpha$ -amilaze iki galo neatspindi modifikuoto krakmolo bioirimo, vykstančio gamtoje. Todėl iš fermentinės hidrolizės rezultatų nevertėtų daryti reikšmingų išvadų apie krakmolo ir jo modifikuotų darinių bioskaidumą.

Prieš apibendrinant gautus rezultatus buvo galima numanyti, kad prijungtos katijoninės ketvirtinės amoniogrupės gali sumažinti krakmolo darinių bioskaidumą, tačiau netikėta buvo tai, kad tinklinimas, sudarant alkilinius tiltelius tarp polisacharido makromolekulių, turės didesnę įtaką modifikuoto krakmolo darinių bioskaidumui negu prijungtos katijoninės grupės ( $KK_{0,1}$  ir  $TK_{0,1}$  bandiniams).

### 3.1.3. Katijoninio krakmolo giminiškumas vandeniui

Ruošiant flokuliantą svarbu išsiaiškinti krakmolo darinių sąveiką su plačiausiai vartojamu tirpikliu – vandeniu. Ši sąveika daro įtaką ir flokuliantų savybėms bei jų paruošimui. Krakmolo darinių giminiškumas vandeniui priklauso nuo jonogeninių grupių prigimties ir jų kiekio. Nustatytos katijoninio krakmolo kleisterizacijos, tirpios dalies ir brinkimo vandenyje priklausomybės nuo  $PL_{kat}$  ir TA kiekio.

Užrašius krakmolo ir katijoninio krakmolo kleisterių viskoamilogramas (3.9 pav.) ir nustačius jų klampos rodiklius – kleisterizacijos pradžios temperatūrą ( $T_p$ ) ir galutinę klampą  $[\eta_g]$  esant 50 °C temperatūrai (3.4 lent.), matomi akivaizdūs skirtumai. Net esant nedideliame katijoninio krakmolo  $PL_{kat}$ ,  $T_p$  sumažėja du kartus, palyginti su gamtinio krakmolo  $T_p$  vertėmis.  $KK_{0,10}$  granulės pradeda kleisterizuotis, kai dispersinės sistemos temperatūra pasiekia 37 °C, o gamtinio krakmolo – tik esant 73 °C temperatūrai. Didėjant  $PL_{kat}$ ,  $T_p$  vertės mažėja. Tai galima būtų paaiškinti didesniu  $KK$  giminiškumu vandeniui, esant didesniam hidrofilinių jonogeninių grupių kiekiui. Vandenyje jos disocijuoja, hidratuojasi, ir dėl elektrostatinės stūmos polimeras lengviau brinksta, todėl reikia mažiau energijos žemesnės temperatūros  $KK$  granulėms kleisterizuotis. Dėl minėtų priežasčių katijoninio krakmolo makromolekulės užima didesnę hidrodinaminę tūrį, o tai nulemia didesnę  $KK$  darinių  $[\eta_g]$  – klampa du kartus didesnė negu gamtinio krakmolo. Katijoniniai krakmolo dariniai, kurių  $PL_{kat} \geq 0,19$ , kleisterizuojasi jau kambario temperatūros (šaltame) vandenyje.



**3.9 pav.** Gamtinio krakmolo ir katijoninio krakmolo 2 proc. kleisterių viskoamilogramos: 1 – krakmolas; 2 – KK<sub>0,10</sub>; 3 – KK<sub>0,19</sub>; 4 – KK<sub>0,30</sub>; 5 – KK<sub>0,54</sub>

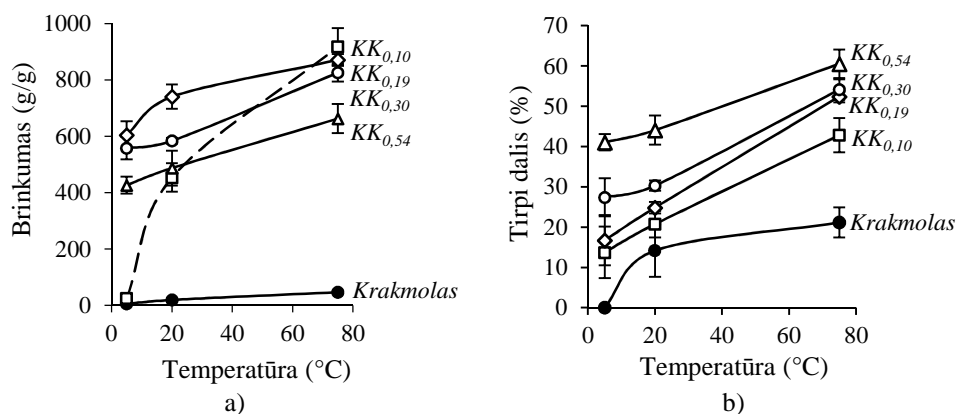
**3.4 lentelė.** Krakmolo ir katijoninio krakmolo charakteristikos

Krakmolo darinys	Kristališkumo laipsnis, proc.	Kleisterio klamos rodikliai		Brinkumas*, g/g	Tirpi dalis*, proc.
		$T_p$ , °C	$[\eta_g]$ , BU		
<i>Gamtinis krakmolas</i>	23 ± 1,2	73	147 ± 7	47 ± 4	21 ± 4
KK <sub>0,10</sub>	19 ± 0,9	37	320 ± 16	918 ± 66	43 ± 4
KK <sub>0,19</sub>	18 ± 0,9	11	312 ± 16	871 ± 21	52 ± 1
KK <sub>0,30</sub>	16 ± 0,8	7	320 ± 16	826 ± 31	54 ± 3
KK <sub>0,54</sub>	8 ± 0,5	<3	308 ± 15	663 ± 52	61 ± 4

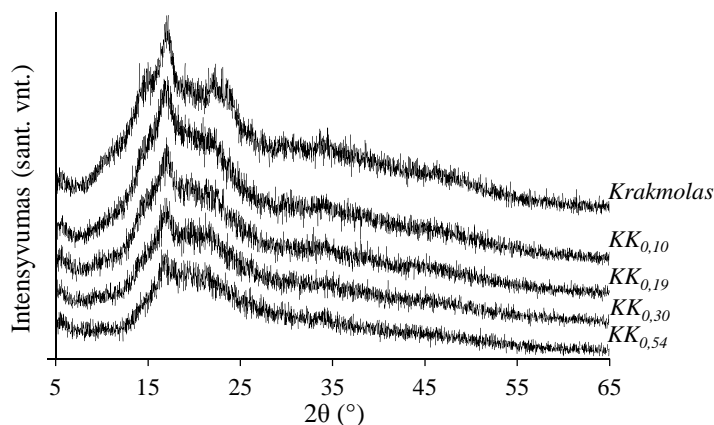
\* 75 °C temperatūroje.

Norint detaliau išsiaiškinti, kaip katijoninio krakmolo mikrogranulių savybės kinta vandenyje, buvo nustatytas jų brinkimo ir tirpios dalies priklausomybė nuo temperatūros (3.10 pav., a ir b). Iš literatūros duomenų [14] žinoma, kad gamtinis krakmolas nepasižymi dideliu brinkumu, jis siekia vos 47 g/g, esant net 75 °C temperatūrai, kai mikrogranulės kleisterizavusios vandenyje (3.9 pav.). Katijoniniame krakmole galima išskirti KK<sub>0,10</sub>, kurio brinkumas, esant 5 °C temperatūrai, nėra didelis, bet jau 20 °C temperatūroje siekia daugiau nei 400 g/g, o 75 °C temperatūroje padidėja net iki 918 g/g. Šis bandinys pasižymi didžiausiu brinkumu iš visų tirtų katijoninio krakmolo darinių. Katijoninis krakmolas, kurio  $PL_{kat} = 0,19-0,54$ , brinkumo kreivės temperatūrų intervalu 5 °C < T < 75 °C neturi tokio staigaus šuolio, ir brinkumo vertės kinta nuo 400 g/g iki 900 g/g. O štai tirpi dalis didėja, didėjant  $PL_{kat}$ , ir didžiausia tirpios dalies vertė yra KK<sub>0,54</sub>, esant 75 °C temperatūrai, ji siekia net 61 proc. Tokius brinkumo ir tirpios dalies pokyčius katijoninio krakmolo dariniuose galima susieti su kristališkumo laipsniu ir jo kitimu didėjant  $PL_{kat}$  (3.4 lent., 3.11 pav.). Kristalinės srities pokytis KK dariniuose yra vienas iš labiausiai cheminio modifikavimo įtaką krakmolo struktūrai ir savybėms atspindinčių veiksnių. Krakmolo ir katijoninio krakmolo rentgeno spindulių difraktogramas lyginant tarpusavyje, matyti, kad smailių, būdingų gamtiniam krakmolui [124], intensyvumus mažėja, ir, esant katijoninio krakmolo  $PL_{kat} = 0,54$ , kristališkumas siekia tik 8 proc., t. y. 2,9 karto

mažesnis negu gamtinio krakmo. Tai rodo, kad eterinimo metu krakmo granulėse vyksta struktūros pokyčiai, veikiami tarpmolekulinės sąveikos dėl vandenilinio ryšio irimo amorfinėje srityje, krakmo kristalitų paviršiuje ir galiausiai kristalinėje srityje. Kuo labiau pažeistos kristalinės sritys, t. y. kuo modifikavimo laipsnis yra didesnis, tuo vandens molekulės lengviau įsiterpia į krakmo granulės vidų ir taip atskiria polisacharido makromolekules, granulė brinksta ir galiausiai pradeda tirpti. Kaip matyti iš 3.4 lentelėje pateiktų duomenų, KK brinkimas dėl padidėjusios tirpios dalies kiekio atitinkamai mažėja, mažėjant kristališkumo laipsnio vertei.



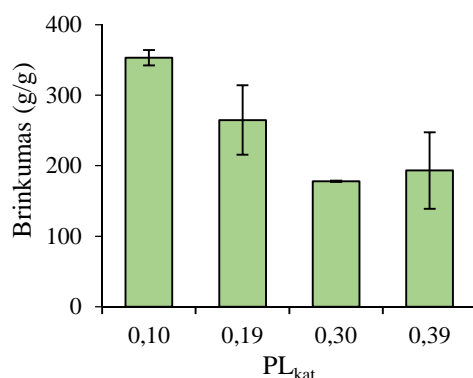
**3.10 pav.** Gamtinio krakmo ir katijoninio krakmo brinkumo (a) ir tirpios dalies (b) priklausomybė nuo temperatūros ir  $PL_{kat}$



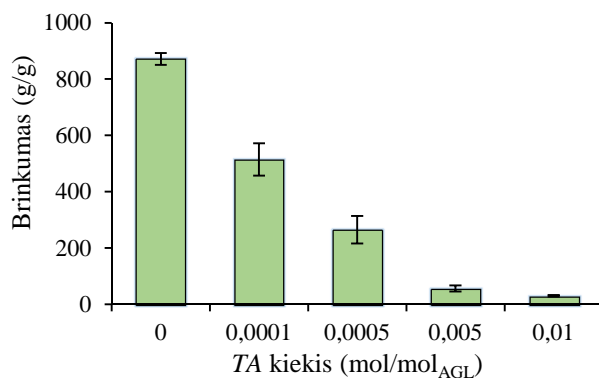
**3.11 pav.** Gamtinio krakmo ir KK darinių rentgeno spindulių difraktogramos

Tinklinant krakmolą sudaryti skersiniai kovalentiniai ryšiai tarp katijoninio krakmo makromolekulių. Tokių skersinių ryšių tankis ir jonogeninių grupių kiekis gali paveikti mikrogranulių brinkimo procesus, nes tinklinės makromolekulės yra netirpios, o jų brinkimas ribotas. Buvo įvertinta tinklinio katijoninio krakmo brinkimo priklausomybė nuo  $PL_{kat}$  (3.12 pav.) ir  $TA$  kiekio (3.13 pav.). Kaip matyti, TKK brinkimas kinta panašiai, kaip ir KK, t. y. kuo didesnė  $PL_{kat}$  vertė, tuo brinkimas mažesnis. Didėjant  $TA$  kiekiui,  $TKK_{0,19}$  brinkimas tolygiai mažėja, brinkumo vertė

kinta nuo 514 g/g iki 30 g/g, o kai  $TA = 0,01 \text{ mol/mol}_{AGL}$ , TKK brinkumo vertė siekia tik 30 g/g, esant  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai (3.13 pav.).  $TKK_{0,19/0,01}$  brinkumo vertė mažesnė negu gamtinio krakmolo (3.4 lent.). Tai rodo, kad TKK tinklo tankis yra toks didelis, kad visos makromolekulės yra sujungtos skersiniais ryšiais, kurie užfiksuoja pradinę makromolekulių struktūrą, todėl granulė yra sunkiau suardoma terminio apdorojimo metu. Kaip ir reikėjo tikėtis, esant tam pačiam katijoninių grupių kiekiui,  $PL_{kat} = 0,19$ , tinklinis katijoninis krakmolas pasižymi daug mažesniu brinkumu negu katijoninis krakmolas, atitinkamai 514 g/g ir 871 g/g (3.10 pav., 3.12 pav.).



**3.12 pav.** TKK, kurio  $[TA] = 0,0005 \text{ mol/mol}_{AGL}$ , brinkumo priklausomybė nuo katijoninių grupių kiekio, esant  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai



**3.13 pav.**  $KK_{0,19}$  ir  $TKK_{0,19}$  brinkumo priklausomybė nuo tinklinimo agento kiekio, esant  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai

Kaip matyti iš pateiktų duomenų, katijoninio krakmolo darinių giminiškumas vandeniui, kuris išreikštas kleisterizacijos pradžios temperatūra, brinkumu ir tirpia dalimi, priklauso nuo jonogeninių grupių kiekio ir tinklinimo laipsnio. Modifikuojant gamtinį krakmolą, prijungtos ketvirtinės amoniogrupės labai padidina katijoninio krakmolo darinių giminiškumą vandeniui, jų tirpumą ir sumažina granulėlių kleisterizacijos temperatūrą. Tinkliniai KK dariniai yra netirpūs, nesikleisterizuoja, todėl mažiau brinkūs.

## 3.2. Jonogeninio krakmolo flokuliantai

Tinkamo flokulianto pasirinkimas yra labai svarbu flokuliacijos procese. Jonogeniniai krakmolo flokuliantai turi aktyvias grupes, kurios sudaro joninius ryšius ir / arba dalyvauja elektrostatinėje sąveikoje (Van der Valso jėgomis) su kitais priešingo krūvio grupes turinčiais junginiais. Todėl cheminė flokulianto prigimtis, molekulinė masė ir jonogeninių grupių krūvio tankis yra reikšmingi, pasirenkant tinkamą flokuliantą. Flokulianto efektyvumas gali priklausyti ne tik nuo šių kų tik paminėtų rodiklių, bet ir nuo jo paruošimo būdo. Teršalams sujungti paprastai naudojami vandeniniai flokuliantų darbiniai tirpalai ar dispersinės sistemos (suspensijos ar emulsijos), kurie ruošiami iš stambiamolekulių junginių. Dažniausiai polimerinės medžiagos disperguojamos vandenyje ir vėliau dozuojamos į užterštą vandenį ar dumblą. Flokulianto forma, sudėtis ir struktūra yra labai svarbi, ypač svarbus prienamų jonogeninių grupių kiekis, kuris tiesiogiai dalyvauja sudarant asociatus ir flokules.

### 3.2.1. Naujas hidromechaninis krakmolo flokuliantų gavimo būdas

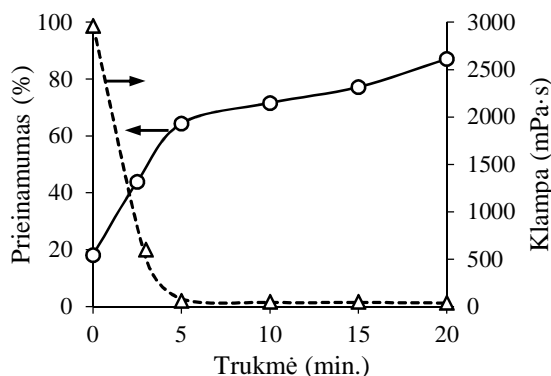
Šis skyrius skirtas parinkti jonogeninių krakmolo flokuliantų (modifikuoto krakmolo ir vandens mišinių) paruošimo būdą, įvertinant jonogeninių grupių prienamumą. Gauti jonogeniniai krakmolo dariniai nėra visiškai tirpūs, jie vandenyje sudaro kleisterius ar suspensijas, kuriuose tirpi dalis gali svyruoti nuo 0 proc. (TKK atveju) iki 61 proc. (KK atveju). Todėl galima manyti, kad jonogenines grupes netirpiuose mikrogeliuose bus sunkiau pasiekti teršalų molekulėms ir dalelėms. Veikiant šlyties jėgomis  $\vec{F}_x$ , mikrogeliai buvo smulkinami, taip didinant jų paviršiaus plotą. Ruošiant vandeninę jonogeninio krakmolo flokulianto suspensiją („skystos“ formos flokuliantą), svarbu parinkti optimalias jonogeninio krakmolo fizikinio modifikavimo sąlygas. Dispergatoriumi (Ultra Turrax T25) apdorojus jonogeninio krakmolo ir vandens mišinius, nustatytos gautų dispersinių sistemų charakteristikos (katijoninių grupių prienamumas DeSu polianijonams, klampa, dalelių dydis, dzeta potencialas, molekulinė masė).

#### 3.2.1.1. Hidromechaninio poveikio trukmės įtaka katijoninio krakmolo ir tinklinio katijoninio krakmolo katijoninių grupių prienamumui

Fizikinio modifikavimo metu nuspręsta keisti tik dispergavimo trukmę, o kitus parametrus – dispergatoriaus rotoriaus apsisukimo greitį, suspensijos koncentraciją bei disperguojamą tūrį – priimti kaip konstantą. Optimaliai dispergavimo trukmei nustatyti buvo pasirinktas vidutinio  $PL_{kat}$  katijoninio krakmolo darinys ir nustatyta 1 proc.  $KK_{0,19}$  kleisterio dinaminės klampos bei katijoninių grupių prienamumo polianijonams priklausomybės (3.14 pav.). Kaip matyti,  $KK_{0,19}$  kleisteris pasižymi didele klampa, apie 3000 mPa·s, ir nedideliu katijoninių grupių prienamumu polianijonams (P), kuris siekia vos 18 proc. Jau po pirmų 5 dispergavimo minučių  $KK_{0,19}$  kleisterio klampa smarkiai pasikeičia, ji sumažėja net 50 kartų, o  $P$  vertė padidėja 3,55 karto. Toliau didinant dispergavimo trukmę,  $KK_{0,19}$  kleisterio klampa labiau nebekinta, o  $P$  nedaug, bet laipsniškai didėja – nuo 64 proc. iki 87 proc.



Remiantis gautais duomenimis pasirinkta KK kleisterio dispergavimo trukmė 10–15 min., optimaliai 15 min., kai klampa pastovi, o  $P$  pakankamai didelis.



**3.14 pav.** KK<sub>0,19</sub> kleisterio dinaminės klamos ir katijoninių grupių prieinamumo polianijonams priklausomybė nuo dispergavimo trukmės

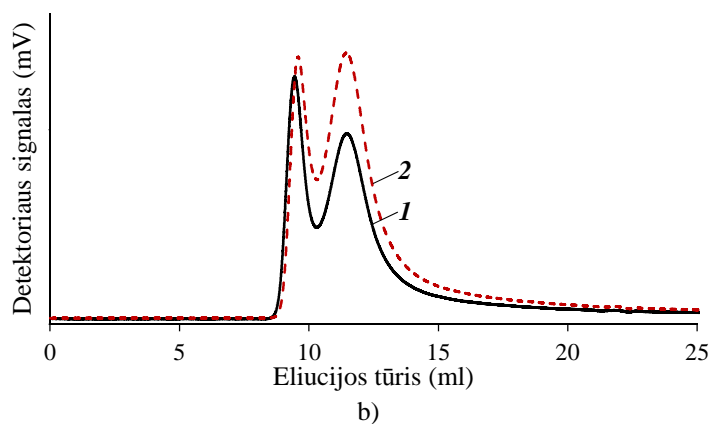
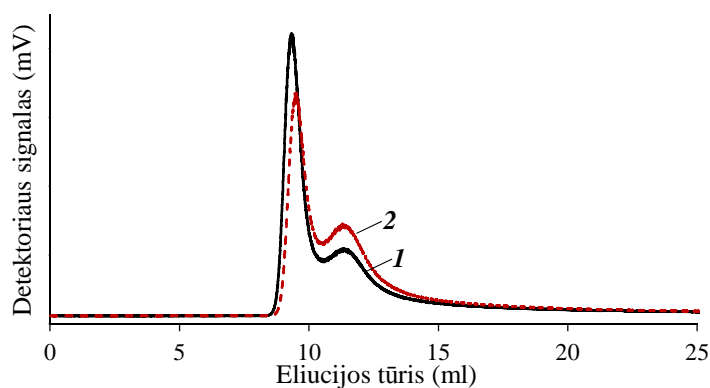
Nustatyta ir įvertinta šlyties jėgų įtaka katijoninio krakmolo molekulinei masei prieš ir po dispergavimo. Žinoma, kad, veikiant šlyties jėgoms, išbrinkusios granulės ne tik susmulkinamos, bet ir jų molekulinė masė smarkiai sumažėja [125], o, pasak Heitmano, Wenzigo ir Mersmanno (1997) [126], net 1 minutė intensyvaus krakmolo kleisterio dispergavimo smarkiai sumažina krakmolo  $M_w$  vertę. Kadangi žinoma, kad  $PL_{kat}$  didelės įtakos molekulinei masei neturi [127], todėl dispergavimo įtakai KK molekulinei masei įvertinti pasirinktas vienas vidutinio  $PL_{kat}$  KK darinys. Užrašytos KK<sub>0,19</sub> chromatogramos (3.15 pav.) gelchromatografijos metodu ir apskaičiuotos vidutinės molekulinės masės vertės (3.5 lent.). Katijoninis krakmolas, kaip ir gamtinis krakmolas, yra didelės molekulinės masės junginys, todėl molekulinės masės nustatymas yra pakankamai sudėtingas procesas, kadangi KK sunkiai tirpsta, reikalauja agresyvių tirpiklių (šiuo atveju DMSO), LiBr ar kitų druskų priedų jonogeninėms grupėms ekranuoti [128] ir aukštos temperatūros [129,130].

Iš 3.5 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad dispergavimo metu vyksta mechaninė makromolekulių destrukcija: po dispergavimo gautos KK<sub>0,19</sub> vidutinės molekulinės masės vertės yra daug mažesnės:  $M_n$  (skaitinė) vertė sumažėjo 1,4 karto,  $M_w$  (masinė) – 2 kartus, o  $M_z$  (z-vidutinė) – net 2,9 karto. Iš  $M_w$  ir  $M_n$  santykio – polidispersiškumo rodiklio, kuris po mechaninio KK apdorojimo taip pat mažėja, matyti, kad gaunamos vienodesnės makromolekulės. Tokie rezultatai gauti todėl, kad, veikiant šlyties jėgoms, ilgos KK makromolekulės sudraskomos labiau nei trumpos, tai patvirtina ir literatūroje rasti duomenys [126]. Tai galima matyti ir iš mažo (LALS) bei didelio (RALS) kampo šviesos sklaidos detektoriaus signalo intensyvumo pokyčio KK<sub>0,19</sub> chromatogramose prieš ir po dispergavimo. Žinoma, kad RALS fiksuoja mažas makromolekules, kurių sukimo spindulys mažesnis nei 15 nm, o LALS – dideles, tai matyti chromatogramose: 3.15 pav. (a) 2 kreivės aukščiausio piko intensyvumo sumažėjimas, o 3.15 pav. (b) 2 kreivės piko intensyvumo padidėjimas. Chromatogramose išskiriami du persidengiantys pikai, kurie gali būti priskirti

amilopektinui ir amilozei [129,131], žiūrint iš kairės pusės, atitinkamai pirmasis ir antrasis.

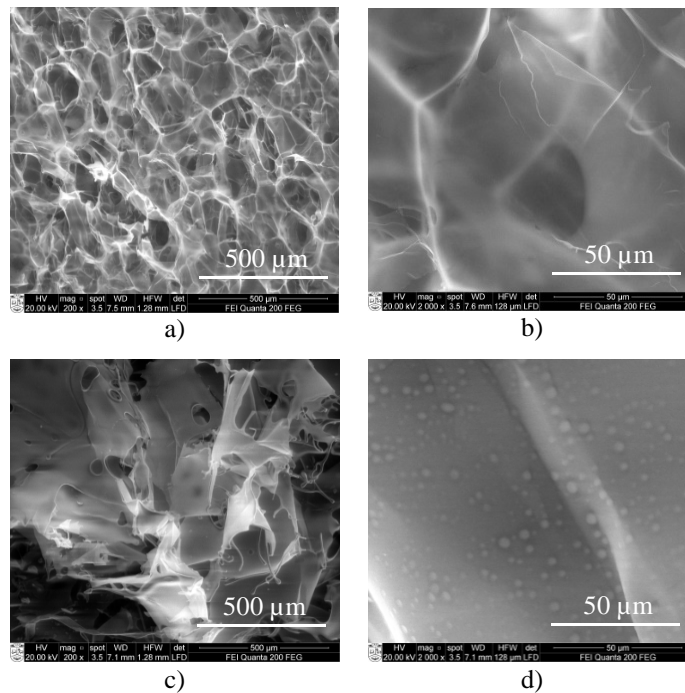
**3.5 lentelė.** KK<sub>0,19</sub> vidutinės molekulinės masės ir polidispersiškumas prieš (1) ir po dispergavimo (2)

KK <sub>0,19</sub>	Vidutinė molekulinė masė, kDa			$M_w/M_n$
	$M_n$	$M_w$	$M_z$	
1	4932	15288	66716	3,10
2	3521	7493	23243	2,13



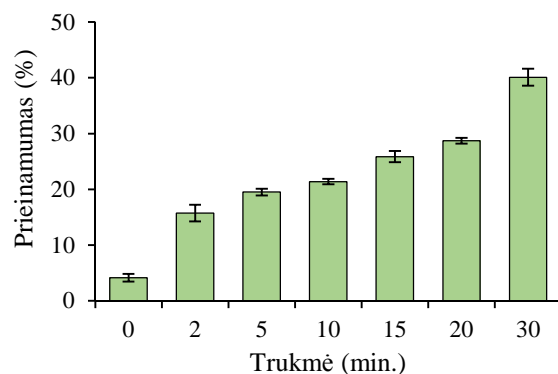
**3.15 pav.** KK<sub>0,19</sub> gelchromatogramos prieš (1) ir po dispergavimo (2): a) – LALS detektoriaus signalas; b) – RALS detektoriaus signalas

Katijoninio krakmolo pokyčiai ruošiant flokuliantus matomi ir KK<sub>0,19</sub> liofilizuoto kleisterio SEM nuotraukose (3.16 pav.). Po dispergavimo pakitusi kleisterio struktūra – ji nevientisa, matyti atplaišos, o didesnio didinimo nuotraukoje matomos nano- ir submikroninio dydžio dalelės (3.16 pav., c ir d).

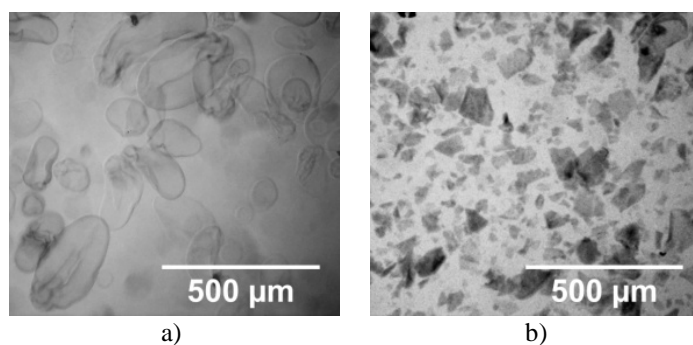


**3.16 pav.** Liofilizuoto  $KK_{0,19}$  kleisterio SEM nuotraukos: a, b – šaltai kleisterizuoto; c, d – disperguoto

Sutinklinus katijoninį krakmolą, flokulianto paruošimo sąlygos pasikeičia, t. y. didesnėms katijoninių grupių  $P$  vertėms pasiekti reikia didesnės dispergavimo trukmės (3.17 pav.). Optimalus TKK flokulianto tinklo tankis parinktas remiantis flokuliacinio efektyvumo duomenimis (žr. 3.2.2.1. skyr., 3.11 lent.). Kaip ir KK, TKK prieinamumas polianijonams didėja, didėjant dispergavimo trukmei. Matyti, kad  $TKK_{0,19/0,0005}$   $P$  vertė siekia vos 4 proc., o po 30 min. dispergavimo – net 40 proc., padidėja 10 kartų. Palyginus  $KK_{0,19}$  ir  $TKK_{0,19/0,0005}$   $P$  vertes prieš ir po 20 min. dispergavimo, kur  $P$  vertės kinta atitinkamai nuo 18 proc. iki 87 proc. (3.14 pav.) ir nuo 4 proc. iki 29 proc. (3.17 pav.), galima padaryti išvadą, kad šlyties jėgų poveikis yra didesnis tinklinio katijoninio krakmolo atveju, kadangi  $P$  padidėja net 7,2 karto, o katijoninio krakmolo – tik 4,8 karto. Tai matyti ir optiniu mikroskopu padarytose nuotraukose (3.18 pav.), išbrinkusios vandenyje tinklinio katijoninio krakmolo granulės po dispergavimo sudraskomos iki submikroninio dydžio dalelių.



**3.17 pav.** TTK<sub>0,19/0,0005</sub> katjoninių grupių prieinamumo polianijonams priklausomybė nuo dispergavimo trukmės



**3.18 pav.** TTK<sub>0,19/0,0005</sub> išbrinkusių granuliu nuotraukos prieš (a) ir po (b) dispergavimo (didinimas 100 kartų)

Ruošiant tinklinio katjoninio krakmolo flokulantą optimali dispergavimo trukmė parinkta 20 min., pasirenkant remtasi eksperimentiniais flokuliacijos efektyvumo duomenimis (žr. 3.2.2.1. skyr., 3.10 lent., 3.25 pav.). Išbrinkusios TTK<sub>0,19/0,0005</sub> dalelės sudraskytos optimaliai, ir tolimesnis dispergavimo trukmės didinimas reikšmingos įtakos neturi, tačiau jeigu ji bus mažesnė, flokulianto suspensijoje bus likę per dideli jonogeninio krakmolo hidrogeliai, ir tai mažins flokulianto efektyvumą.

Didinant disperguojamo flokulianto tūrį ar koncentraciją, toks pats smulkinimo laipsnis bus pasiektas tik po ilgesnės dispergavimo trukmės. Todėl, keičiant flokulianto paruošimo sąlygas, kiekvieną kartą reikia eksperimentiškai parinkti optimalų dispergavimo režimą.

### 3.2.1.2. Jonogeninio krakmolo sandaros įtaka jo flokulantų funkcinių grupių aktyvumui

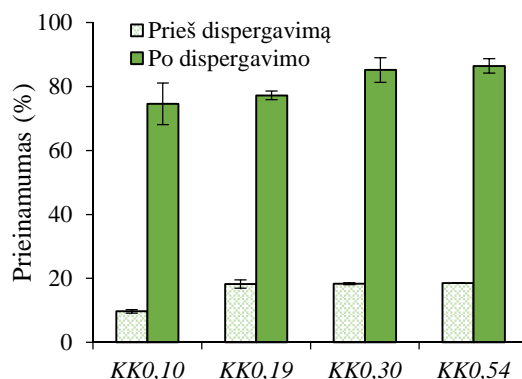
Išmatuotas praskiestų disperguotų katjoninio krakmolo darinių kleisterių dalelių dydis, jų polidispersiškumo indeksas bei  $\zeta$ -potencialas ir nustatyta jų priklausomybė nuo katjoninio krakmolo  $PL_{kat}$  (3.6 lent.). Iš gautų duomenų matyti, kad po dispergavimo KK dalelių dydis yra apie 1  $\mu$ m ir mažesnis, o žinoma, kad

išbrinkusių KK dalelių dydis vandenyje siekia 100  $\mu\text{m}$  ir daugiau [132], tai rodo, kad dispergavimo metu šios dalelės yra susmulkinamos, kaip ir TKK atveju (3.18 pav.). Be to, didėjant katijoninio krakmolo  $PL_{\text{kat}}$ , dalelių dydis mažėja, siekia net 531 nm, – tai gali būti siejama su kristališkumo laipsnio mažėjimu, didėjant katijoninių grupių kiekiui modifikuotame krakmole (3.4 lent.). O  $\zeta$ -potencialo vertė didėja, didėjant  $PL_{\text{kat}}$ , ir siekia net +51 mV, kai  $PL_{\text{kat}} = 0,54$ . To ir buvo galima tikėtis, nes teorinis katijoninių grupių krūvio tankis yra didžiausias (3.6 lent.). Iš polidispersiškumo indekso verčių, kurios kinta nuo 0,3 iki 0,4, galima spręsti, kad KK flokuliantas yra polidispersiškas.

**3.6 lentelė.** KK katijoninių grupių krūvio tankis ir disperguotų KK dalelių charakteristikos

KK darinys	Katijoninių grupių krūvio tankis, mg-ekv/g			Disperguotų KK dalelių charakteristikos		
	Teorinis pagal PL	Eksperimentinis pagal $P$		Dydis, nm	$PI$	$\zeta$ -potencialas, mV
	Kleisteryje	Disperguotame kleisteryje				
KK <sub>0,10</sub>	0,564	0,055	0,421	1119 $\pm$ 31	0,41	+34 $\pm$ 2
KK <sub>0,19</sub>	1,040	0,190	0,803	747 $\pm$ 20	0,34	+41 $\pm$ 1
KK <sub>0,30</sub>	1,446	0,265	1,232	563 $\pm$ 7	0,36	+46 $\pm$ 1
KK <sub>0,54</sub>	2,215	0,411	1,915	534 $\pm$ 21	0,33	+51 $\pm$ 1

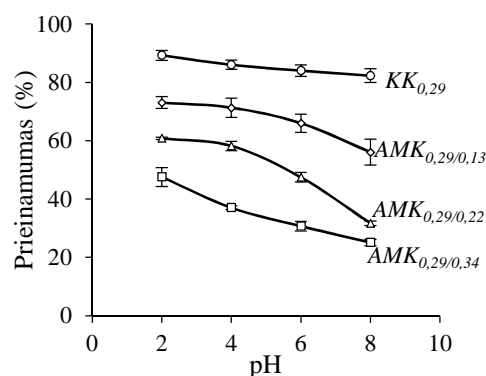
Katijoninio krakmolo dalelių dydžio pokytis padarė įtaką ir katijoninių grupių prieinamumui. Nustatytas KK kleisterio katijoninių grupių prieinamumas polianijonams prieš ir po dispergavimo (3.19 pav.). Iš paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad KK kleisterių  $P$  vertės neviršija 20 proc., o štai disperguotų darinių  $P$  siekia 70 proc. ir daugiau. Matoma tendencija, kad  $P$  didėja, didėjant  $PL_{\text{kat}}$  ir mažėjant dalelių dydžiui. Tai būtų galima paaiškinti didesniu katijoninių grupių krūvio tankiu (3.6 lent.) ir didesniu KK dalelių paviršiaus plotu, dėl ko katijoninės grupės tampa lengviau prieinamos priešingo krūvio polijonams.



**3.19 pav.** Įvairaus  $PL_{\text{kat}}$  KK darinių katijoninių grupių prieinamumas polianijonams prieš ir po dispergavimo

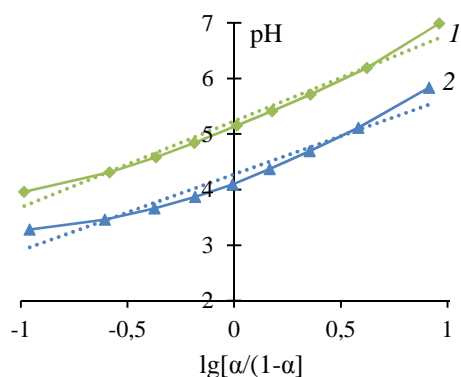
Disperguoto katijoninio krakmolo flokulianto savybėms įtakos turi ne tik šlyties jėgų poveikis, bet ir cheminės sudėties pasikeitimas. Pavyzdžiui, amfoterinių

krakmolo flokuliantų katijoninių grupių prieinamumas polianijonams po dispergavimo yra pastebimai mažesnis nei  $KK_{0,29}$  ir atitinkamai mažėja, didėjant anijoninių grupių kiekiui (3.20 pav.). Tai galima paaiškinti tuo, kad elektrostatinė sąveika tarp fiksuotų priešingo krūvio ženklų grupių AMK vyksta netoli jo izoelektrinio taško ir dėl vidinės bei tarpmolekulinės sąveikos, joninių ryšių AMK grandinės sudaro kompaktišką gniužulą [134,135]. AMK grandinių konformacija, matyt, priklauso nuo  $PL_{an}$ , didėjant anijoninių grupių kiekiui, sąveika tarp katijoninių ir anijoninių grupių stiprėja, ir gniužulas dar labiau kompaktizuojasi, todėl ir AMK katijoninės grupės DeSu polianijonams tampa sunkiau pasiekiamos. Rūgštinėje terpėje joninių ryšių tinklas praretėja dėl anijoninių grupių disociacijos slopinimo, todėl katijoninių grupių prieinamumas gali būti didesnis (3.20 pav.).



**3.20 pav.**  $KK_{0,29}$  ir AMK darinių katijoninių grupių prieinamumo polianijonams priklausomybė nuo terpės pH

Polielektrolitų jonogeninių grupių jonizacijai įtakos turi šalia esančių kitų jonogeninių grupių būseną – amfolitams būdinga jonogeninių grupių disociacijos indukcija dėl kaimyninių priešingo krūvio centrų [135]. Karboksigrupių disociacijos laipsnio indukcija amfolituose įvertinta pagal savitąją disociacijos konstantą ( $pK_{sav}$ ). Ji apskaičiuota iš potenciometrinio titravimo NaOH duomenų naudojant Hendersono ir Hazelbalcho lygtį (3.21 pav.) ir nustatyta savitoji karboksigrupės jonizacijos konstanta (3.7 lent.). Apskaičiuojant  $pK_{sav}$  vertes, padaryta prielaida, kad visos anijoninės grupės  $AK_{0,19}$  (anijoniniame krakmolo darinyje) ir  $AMK_{0,29/0,22}$  buvo prieinamos NaOH. Kaip matyti,  $AK_{0,19}$  karboksigrupės rūgštinės savybės yra silpnesnės, nes pH vertė didesnė. O  $AMK_{0,29/0,22}$  karboksigrupė pasižymi stipresnėmis rūgštinėmis savybėmis: silpna karboksigrupė, dėl šalia esančių ketvirtinių amoniogrubių ir galimybės sudaryti polielektrolitinius kompleksus elgiasi kaip stipri rūgštis.



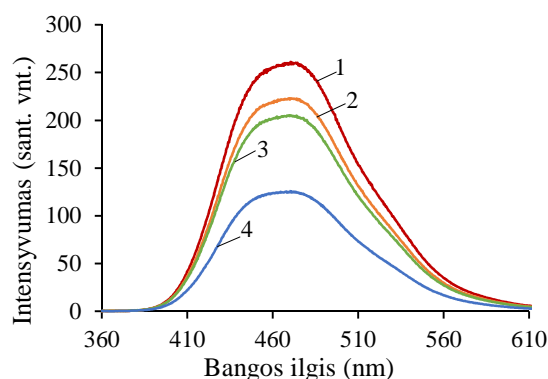
**3.21 pav.** Anijoninių grupių turinčio polielektrolito potenciometrinio titravimo duomenys koordinatėse pH– $\lg[\alpha/(1-\alpha)]$ : 1 –  $AK_{0,19}$ ; 2 –  $AMK_{0,29/0,22}$

**3.7 lentelė.** Polielektrolitų karboksigrupės savitoji jonizacijos konstanta ( $pK_{sav}$ )<sub>VV</sub>

Bandinys	$pK_{sav}$	$R^2$
$AK_{0,19}$	5,23	0,98
$AMK_{0,29/0,22}$	4,27	0,96

Ketvirtines amoniogrupes turintys krakmolo dariniai gali adsorbuoti iš tirpalų įvairių anijonų turinčius junginius, tarp jų organines, sulfo- ar karboksigrupių turinčias rūgštis ar jų druskas. Sulfogrupės yra jonizuotos plačiu terpės pH verčių intervalu, todėl tikėtina, kad jų turinčių junginių adsorbcija katijoniniu krakmolu vyks lengvai. Kai katijoninis krakmolai ( $KK_{0,47}$ ) adsorbuoja iš tirpalo daugiabazės aromatinės rūgštis, turinčias tiek sulfo-, tiek karboksigrupių, sulfogrupės visada dalyvauja elektrostatinėje sąveikoje su katijoninėmis modifikuoto krakmolo grupėmis. Nejonizuotos karboksigrupės tokioje sąveikoje nedalyvauja ir po adsorbcijos lieka laisvos. Taip gautas molekulinis polimero kompleksas gali būti pakankamai patvarus ir įgauti amfolito savybių. Tokių kompleksų formavimąsi galima stebėti naudojant fluorescencinį zondą (TNS) [136]. TNS, kaip anijoninis junginys, reaguoja su katijoninėmis katijoninio krakmolo grupėmis –  $KK$  grandinės sudaro specifinę nepolinę aplinką, todėl fluorescencijos emisija gali būti pastebima 450–550 nm bangos ilgių intervalu [137] (3.22 pav.). Kaip matoma fluorescencijos spektruose, TNS fluorescencijos intensyvumas priklausė nuo NJK kompozicijos: didėjant anijoninių grupių kiekiui, intensyvumas mažėjo. Šis fluorescencijos intensyvumo mažėjimas negali būti siejamas su SPH ir TNS anijoninių grupių konkurencija, kadangi visais atvejais yra katijoninių grupių perteklius.

Kai karboksigrupės nejonizuotos, SPH yra adsorbuojamas tik dėl elektrostatinės sąveikos tarp modifikuoto krakmolo katijoninių ir rūgšties sulfogrupių. Nedalyvavusios sąveikoje su adsorbentu karboksigrupės lieka laisvos ir sumažina polisacharido dalelių paviršiaus teigiamo ženklo krūvį. Susidariusių nestechiometrinių joninių kompleksų dydis mažėja, didėjant SPH kiekiui, t. y. kompaktizuoja (3.8 lent.).



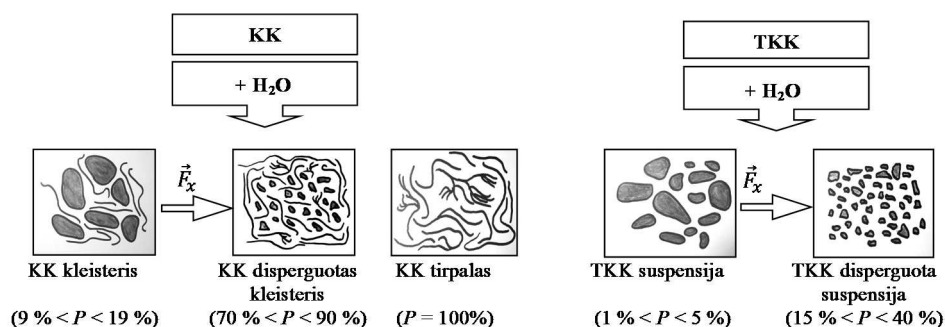
3.22 pav. KK<sub>0,47</sub> ir NJK fluorescencijos spektrai: 1 – KK<sub>0,47</sub>; 2 – NJK<sub>0,47/5</sub>; 3 – NJK<sub>0,47/10</sub>; 4 – NJK<sub>0,47/25</sub>

3.8 lentelė. Disperguotų KK<sub>0,47</sub> dalelių ir NJK charakteristikos

Pavyzdys	Dydis, nm	PI	ζ-potencialas, mV
KK <sub>0,47</sub>	1302 ± 39	0,46	+39 ± 0,4
NJK <sub>0,47/5</sub>	1087 ± 58	0,42	+36 ± 0,9
NJK <sub>0,47/10</sub>	889 ± 42	0,37	+34 ± 1,0
NJK <sub>0,47/25</sub>	575 ± 10	0,39	+27 ± 0,7

Apibendrinant jonogeninio krakmolo flokulantus, galima išskirti du modifikuoto krakmolo darinius – katijoninį ir tinklinį katijoninį krakmolą, kurių paruošimo būdai bei krakmolo ir vandens mišinių sudėtis pateikti 3.23 paveiksle. Katijoninio krakmolo granulės vandenyje sudaro kleisterius, kuriuose yra išbrinkusių granulių ir tirpių makromolekulių, tokiuose mišiniuose katijoninių grupių *P* siekia iki 18 proc. Veikiant KK kleisterį šlyties jėgomis, padidėja tirpios dalies kiekis, mikrogeliai susmulkinami – katijoninių grupių *P* padidėja keletą kartų ir daugiau, įvyksta ir makromolekulių destrukcija. Kai kuriais atvejais galima gauti KK tirpalus, tirpalus sudaro atskiros makromolekulės, mikrogelių nėra, o *P* vertės siekia 100 proc. TKK granulės vandenyje sudaro mikrogelius, o tirpios frakcijos nėra, *P* siekia iki 5 proc. Mikrogelių dydis priklauso nuo tinklinimo laipsnio: kuo TA kiekis didesnis, tuo mikrogeliai tankesni ir užima mažesnę hidrodinaminę tūrį. Išbrinkusias tinklinio katijoninio krakmolo granules paveikus šlyties jėgomis, jos susmulkinamos, skirtingai negu KK flokulantų atveju, tirpios dalies kiekis nepadidėja, *P* vertės dėl didesnio smulkių mikrogelių paviršiaus ploto išauga. NJK ir AMK dariniai užima tarpinę būseną tarp KK ir TKK flokulantų mišinių, nes šių polisacharidų makromolekulės turi priešingo krūvio jonogeninių grupių (3.1 pav.). Jos dalyvauja intramolekulinėje ir intermolekulinėje sąveikose, todėl sumažėja hidrogelių ir makromolekulių hidrodinaminis tūris bei tirpumas. Kai kuriais atvejais SPH sudaro skersinius joninius ryšius tarp katijonizuoto polisacharido makromolekulių (3.1 pav., NJK). Priešionių buvimas NJK ir AMK dariniuose ruošiant flokulantus gali veikti panašiai, kaip makromolekulių tinklinimas, reikėtų nepamiršti, kad papildomai išnaudojamos aktyvios grupės intramolekuliniams ir intermolekuliniams joniniams ryšiams sudaryti.





**3.23 pav.** KK ir TKK mikrogranulių sąveikos su vandeniu ir veikiant šlyties jėgoms ( $\vec{F}_x$ ) schema bei katijoninių grupių prieinamumas polianijonams ( $P$ ) gautuose jonogeninio krakmolo ir vandens mišiniuose

Jonogeninio krakmolo flokulantų paruošimo būdas – kleisterių ir suspensijų dispergavimas ruošiant efektyvius flokulantus – turi vieną trūkumą – skystos formos jonogeninio krakmolo mišiniai dėl didelės klampos gali būti paruošiami iki 8 proc. koncentracijos pagal sausų medžiagų kiekį. Jonogeninio krakmolo ir vandens mišinyje prieš dispergavimą turi būti pakankamai vandens, kad granulės išbrinktų, ir jų klampa turi būti nedidelė. Tik tokiomis sąlygomis dispergatorius gali optimaliai susmulkinti mikrogranules. Kitas galimas mikrogranulių smulkinimo būdas, kuris technologiškai būtų priimtinesnis, yra jonogeninio krakmolo darinių apdorojimas ekstruderyje. Veikiant didelėms šlyties jėgoms ir temperatūrai, jonogeninio krakmolo mikrogranulės, parinkus tinkamas proceso sąlygas, susmulkinamos iki optimalaus dydžio. Taip gaunamas kietos formos produktas – jonogeninio krakmolo flokuliantas, kuris technologiniu požiūriu būtų patogesnis naudoti.

### 3.2.2. Jonogeninio krakmolo flokulantų flokuliacinės savybės

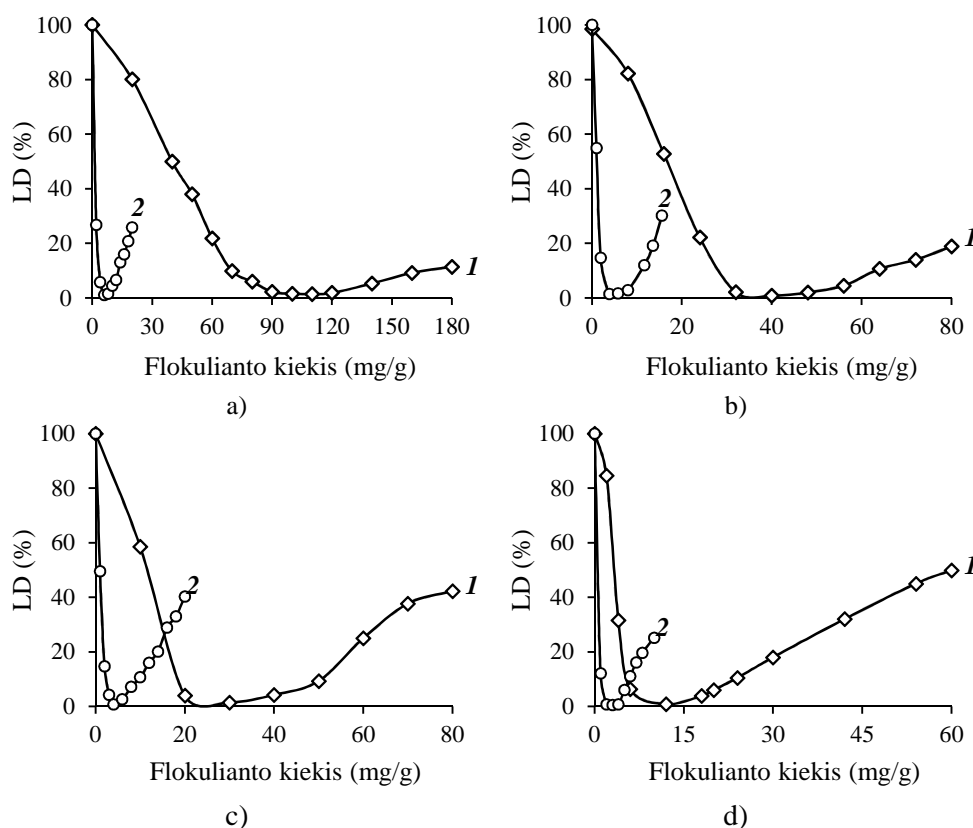
Dispersinių sistemų atskyrimo procesuose svarbu, kad nedidelis flokulianto kiekis ( $C$ ) sukeltų spartų ir visišką suspensijos destabilizavimą, t. y.  $C$  būtų minimalus. Efektyvus flokuliantas kartu turi turėti ir platų flokuliacijos langą ( $W$ ). Kuo  $W$  didesnis, tuo mažesnis yra kietų dalelių, tarp jų ir teršalų, restabilizacijos pavojus, ir užtikrinamas saugesnis teršalų atskyrimo procesas. Naudojant tokiomis savybėmis pasižymintį flokulantą, galima būtų valyti įvairios koncentracijos (pagal sausas medžiagas) užterštą vandenį ar dumblą (pvz., uosto, nuotekų ir kt.), užtikrinant išvalymo kokybę, net esant jonogeninio krakmolo darinio pertekliui. Jei naudojami flokuliantai, turintys platų  $W$ , gali būti sumažinama tokių proceso faktorių, kaip suspensijos pH, joninės jėgos, kietų medžiagų koncentracijos ir jų dalelių dydžio pokyčiai, įtaka, o pats flokuliacijos procesas vyktų stabiliai plačiu koncentracijų intervalu. Be to, išplečiant flokulantų taikymo galimybes, reikia tokių flokulantų, kurie sugeba ne tik nusodinti kietas teršalų daleles, bet ir sujungti vandenyje tirpias anijonines medžiagas (detergentus, dažiklius, stabilizatorius, kt.).

Šiame poskyryje įvertintas jonogeninio krakmolo flokulantų efektyvumas destabilizuojant modelines kaolino suspensijas.

### 3.2.2.1. Modelinių kaolino suspensijų destabilizavimo krakmolo flokulantais efektyvumas ir flokuliacijos proceso dėsningumai

Modelinei suspensijai paruošti naudotas smulkiadispersis kaolinas, kurio vidurkinis dalelių dydis apie 0,9  $\mu\text{m}$ . Kaolinas yra įprastas modelinėms sistemoms ruošti, kadangi jo vandeninės suspensijos stabilios, o dalelių dzeta potencialas yra neigiamas,  $\zeta = -31 \pm 1 \text{ mV}$ , todėl tinkamas naudoti flokulantų, turinčių teigiamo krūvio ženklo grupių, efektyvumui tirti. Nustatyta dispergavimo trukmės, flokulianto botaninės kilmės, cheminės sudėties ir molekulinės masės bei kitų tirpių mažamolekulinių junginių priedų įtaka jonogeninio krakmolo flokuliacinėms savybėms. Jonogeninio krakmolo darinių flokuliacinis efektyvumas nustatytas turbidimetriniu metodu, matuojant destabilizuotos kaolino suspensijos viršutinės frakcijos likutinį drumstumą ( $LD$ , proc.). Flokulantų efektyvumas įvertintas pagal du parametrus: minimalų reikalingą flokulianto kiekį ( $C$ , mg/g), kai  $LD \leq 10$  proc., ir flokuliacijos lango plotį ( $W$ , mg/g) – tai intervalas, kuris nusako skirtumą tarp maksimalaus ir minimalaus flokulianto kiekio, kuriam esant  $LD \leq 10$  proc.

**Katijoninių grupių kiekio ir dispergavimo trukmės įtaka flokuliaciniam efektyvumui.** Pirmiausia nustatyta katijoninio krakmolo  $PL_{\text{kat}}$  įtaka flokuliaciniam efektyvumui prieš ir po jo kleisterio dispergavimo. 3.24 pav. pateikta destabilizuotos kaolino suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo flokulianto kiekio, naudojant skirtingo  $PL_{\text{kat}}$  KK. Visais atvejais KK gali visiškai nuskaidrinti kaolino suspensiją. Iš literatūros [95,97] žinoma, kad, didėjant KK katijoninių grupių kiekiui, reikia mažiau flokulianto. Šiuo atveju matyti, kad, didėjant  $PL_{\text{kat}}$  nuo 0,10 iki 0,54, minimalus efektyvus flokulianto kiekis mažėja, tačiau kartu siaurėja flokuliacijos lango plotis. Ši tendencija išlieka prieš ir po dispergavimo, tačiau disperguoto KK  $C$  ir  $W$  vertės yra daug mažesnės. Didžiausia dispergavimo įtaka pastebima KK<sub>0,10</sub> bandiniui: kleisterio  $C$  vertė siekia net 70 mg/g, o disperguoto kleisterio  $C$  yra 20 kartų mažesnis – 3,5 mg/g,  $W$  taip pat sumažėja 10 kartų: nuo 96 mg/g iki 9,5 mg/g (3.9 lent.). Kitais atvejais tokio didelio pokyčio nėra: kintant katijoninio krakmolo  $PL_{\text{kat}}$  nuo 0,19 iki 0,54,  $C$  vertės atitinkamai sumažėja nuo 11 iki 5 kartų, o  $W$  – apie 4 kartus, palyginti su pradine verte. Tai galima paaiškinti didesniu disperguoto KK katijoninių grupių prieinamumu (3.13 pav.), todėl daugiau katijoninių grupių gali dalyvauti sąveikoje su anijoninėmis kaolino dalelėmis, taip pat didesniu katijoninių grupių tankiu (3.3 lent.), kuris nulemia flokuliuojamos sistemos restabilizaciją, esant mažesniai flokulianto kiekiui.



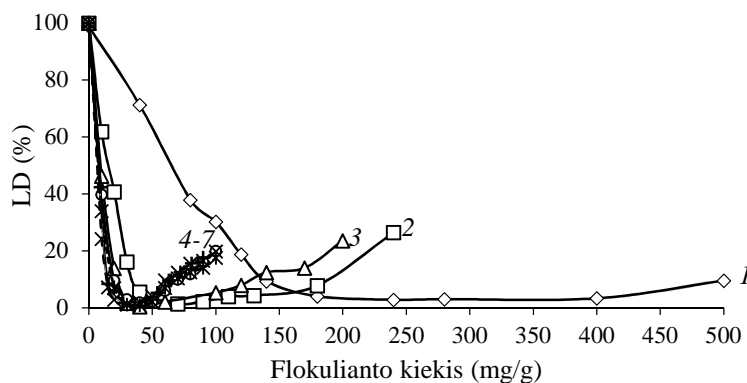
**3.24 pav.** Kaolino suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo flokuliavimo kiekio, naudojant KK kleisterį prieš (1) ir po dispergavimo (2): a – KK<sub>0,10</sub>; b – KK<sub>0,19</sub>; c – KK<sub>0,30</sub>; d – KK<sub>0,54</sub>

**3.9 lentelė.** KK kleisterio prieš (1) ir po dispergavimo (2), flokuliacinis efektyvumas

Bandinys	Flokuliavimo efektyvumas			
	C, mg/g		W, mg/g	
	1	2	1	2
KK <sub>0,10</sub>	70	3,5	96	9,5
KK <sub>0,19</sub>	28	2,5	35	8,5
KK <sub>0,30</sub>	18,5	2,3	32	7,4
KK <sub>0,54</sub>	5,3	1,1	18,2	4,7

Pateikti duomenys patvirtina didelę dispergavimo įtaką katijoninio krakmolo flokuliavimo efektyvumui. Todėl buvo atliktas išsamesnis tyrimas nustatant TKK<sub>0,19/0,0005</sub> suspensijos flokuliacinio efektyvumo priklausomybę nuo šlyties jėgų veikimo trukmės. Gauti rezultatai pateikti 3.25 pav. ir 3.10 lentelėje. Iš jų matyti, kad net ir 2 min. dispergavimo stipriai pakeičia flokuliacijos rezultatus: C pakinta nuo 137 mg/g iki 34 mg/g, o W susiaurėja nuo 363 mg/g iki 155 mg/g. Toliau didinant trukmę iki 30 min., C sumažėja 10, o W – 7,7 karto, palyginti su pradine verte. Šie duomenys koreliuoja su 3.10 pav. pateiktais duomenimis: didėjant katijoninių grupių

prieinamumui,  $C$  reikia mažesnio. Mažesnė  $W$  vertė rodo mažą flokuliavimo efektyvumą, tačiau tuo pat metu maža  $C$  vertė yra pageidautina. Todėl, norint išlaikyti optimalų santykį tarp  $C$  ir  $W$  verčių, remiantis flokuliacijos tyrimų rezultatais, pasirinkta  $TKK$  darinių dispergavimo trukmė yra 20 min.



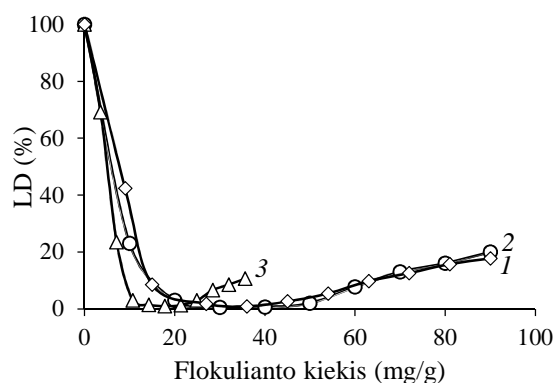
**3.25 pav.** Kaolino suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo flokuliavimo kiekio, naudojant  $TKK_{0,19/0,0005}$  suspensiją prieš dispergavimą (1) ir po dispergavimo: 2 – 2 min.; 3 – 5 min.; 4 – 10 min.; 5 – 15 min.; 6 – 20 min.; 7 – 30 min.

**3.10 lentelė.**  $TKK_{0,19/0,0005}$  flokuliavimo efektyvumas, esant skirtingai dispergavimo trukmei

Dispergavimo trukmė, min.	Flokuliavimo efektyvumas	
	$C$ , mg/g	$W$ , mg/g
0	137	363
2	34	155
5	22	106
10	20	50
15	18	50
20	14,5	49,5
30	13,5	47

**Tinklinio katijoninio krakmolo cheminės sudėties įtaka flokuliaciniam efektyvumui.** Didinant tinklinio katijoninio krakmolo  $PL_{kat}$  nuo 0,19 iki 0,28, didesnių pokyčių nėra, tačiau, padidinus iki 0,39, minimalus flokuliavimo kiekis sumažėja nuo 14,5 mg/g iki 9 mg/g (3.26 pav.). Ši  $C$  vertės sumažėjimą galima būtų priimti kaip privalumą, jei nebūtų neigiamos įtakos – flokuliacijos lango plotis sumažėja dvigubai. Nustatyta  $C$  verčių priklausomybė nuo  $TKK$  TA kiekio, kuris kinta nuo 0,01 mol/mol<sub>AGL</sub> iki 0,0001 mol/mol<sub>AGL</sub> (3.11 lent.). Kaip matyti,  $C$  mažėja, mažėjant  $TA$  kiekiui: atitinkamai nuo 383 mg/g iki 5 mg/g.  $TKK_{0,19/0,0001}$  tinklo tankis toks mažas, kad jis, flokuliuojant kaolino suspensiją, elgiasi beveik kaip  $KK_{0,19}$  darinys (3.9 lent.). Kai  $[TA] > 0,0005$  mol/mol<sub>AGL</sub>,  $TKK$  mikrogranulės išbrinksta nepakankamai (3.13 pav.), jų tankis didelis, nesudaro pakankamai išbrinkusių hidrogelių, todėl atsparesnės mechaniniam poveikiui, t. y. jos nesusmulkinamos veikiant šlyties jėgomis. Tai labai sumažina flokuliavimo efektyvumą,  $C$  vertės labai didelės, o  $W$  sudėtinga įvertinti, todėl ji nebuvo nustatyta. Iš pateiktų duomenų matyti,

kad optimalus  $TA$  kiekis yra  $0,0005 \text{ mol/mol}_{AGL}$ , todėl jis buvo pasirinktas visuose flokuliacijos tyrimams naudotuose  $TKK$  dariniuose.

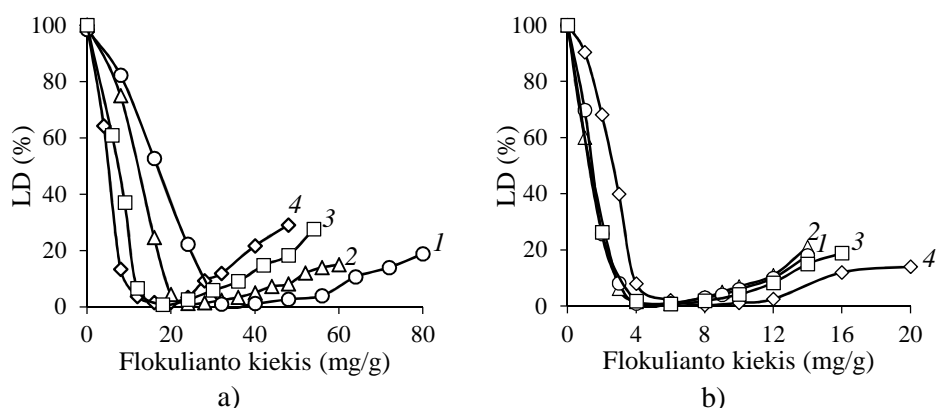


**3.26 pav.** Kaolino suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo flokulianto kiekio, naudojant disperguotą  $TKK$  suspensiją: 1 –  $TKK_{0,19/0,0005}$ ; 2 –  $TKK_{0,28/0,0005}$ ; 3 –  $TKK_{0,39/0,0005}$

**3.11 lentelė.**  $TKK$  flokulianto efektyvumas nuo  $PL_{kat}$  ir  $TA$  kiekio

Bandinys	Flokulianto efektyvumas	
	$C$ , mg/g	$W$ , mg/g
$TKK_{0,19/0,0005}$	14,5	49,5
$TKK_{0,28/0,0005}$	14	49
$TKK_{0,39/0,0005}$	9	25
$TKK_{0,19/0,01}$	383	-
$TKK_{0,19/0,002}$	87	-
$TKK_{0,19/0,001}$	62	-
$TKK_{0,19/0,0001}$	5	8,5

**Kraskmolo botaninės kilmės įtaka flokuliaciniam efektyvumui.** 3.27 pav. pateiktos priklausomybės, kurios atspindi įvairios botaninės kilmės – bulvių, kviečių, kukurūzų ir ryžių –  $KK_{0,19}$  kleisterio flokuliacinį efektyvumą prieš ir po dispergavimo. Skirtumas tarp botaninės kilmės matomas tik  $KK$  kleisterio atveju, kuris, tikėtina, priklauso nuo kraskmolo granulių dydžio [10]: bulvių  $\leq 110 \mu\text{m}$ , kviečių  $\leq 30 \mu\text{m}$ , kukurūzų  $\leq 25 \mu\text{m}$  ir ryžių  $\leq 20 \mu\text{m}$ ,  $C$  atitinkamai mažėja nuo  $28 \text{ mg/g}$  iki  $9 \text{ mg/g}$  (3.12 lent.). Po  $KK$  dispergavimo skirtumų tarp botaninės kilmės nelieka, tiek  $C$ , tiek  $W$  vertės yra panašios, o  $P$  visais atvejais didesnis nei 80 proc.



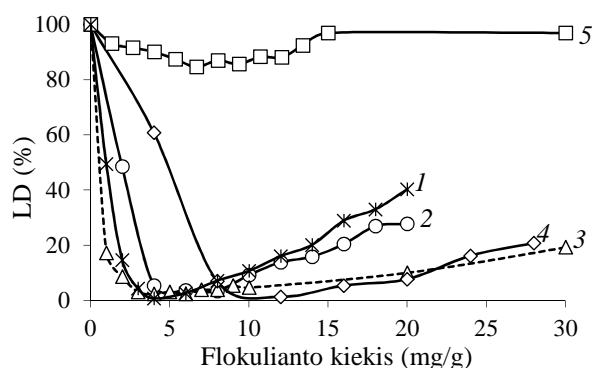
**3.27 pav.** Kaolino suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo flokuliavimo kiekio, naudojant  $KK_{0,19}$  kleisterį prieš (a) ir po dispergavimo (b), kai  $KK$  sintetinti naudotas skirtingos botaninės kilmės krakmolai: 1 – bulvių; 2 – kviečių; 3 – kukurūzų; 4 – ryžių

**3.12 lentelė.** Įvairios botaninės kilmės  $KK_{0,19}$  kleisterio prieš (1) ir po dispergavimo (2) flokuliacinis efektyvumas ir katijoninių grupių prieinamumas

$KK_{0,19}$ botaninė kilmė	Flokuliavimo efektyvumas				$P$ , proc.	
	$C$ , mg/g		$W$ , mg/g		1	2
	1	2	1	2		
Bulvių	28	3	35	10	$18 \pm 2,2$	$80 \pm 2,5$
Kviečių	19	3	32	10	$22 \pm 2,3$	$83 \pm 1,4$
Kukurūzų	11	3	26	9	$27 \pm 1,2$	$87 \pm 1,6$
Ryžių	9	4	21	12	$28 \pm 0,8$	$88 \pm 1,1$

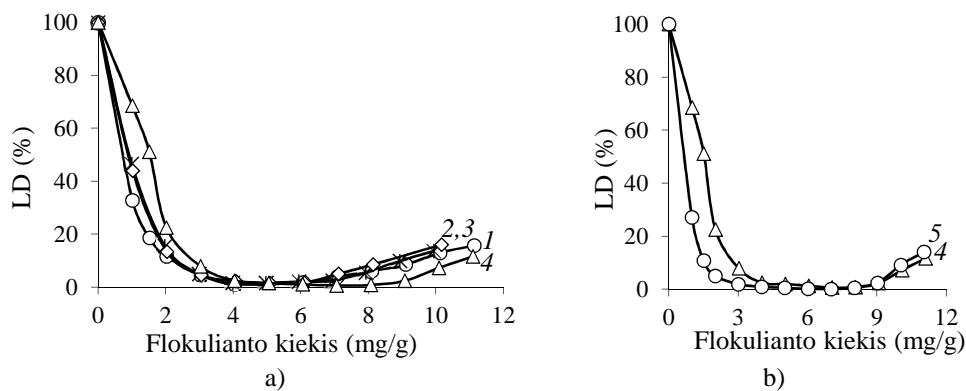
Pastaba: dispergavimo trukmė 10 min.

**Anijoninių grupių įtaka amfoterinio krakmolo flokuliaciniam efektyvumui.** Prijungiant anijonines grupes, buvo tikimasi pagerinti  $KK$  flokuliacinį efektyvumą, t. y. sumažinti  $C$  ir padidinti  $W$  vertes. 3.28 pav. pateikta AMK destabilizuotų kaolino suspensijų  $LD$  priklausomybė nuo flokuliavimo kiekio, esant skirtingam  $PL_{an}$ , ir palyginta su  $KK_{0,30}$  ir anijoninio krakmolo darinio ( $AK_{0,19}$ ) flokuliacinio efektyvumu. Kaip matyti,  $AK_{0,19}$  netinka kaolino suspensijai nuskaidrinti, o didesni jo kiekiai stabilizuoja suspensiją dėl elektrostatinės stūmos jėgų. Amfolitų ( $AMK_{0,29/0,22}$  ir  $AMK_{0,29/0,34}$ ) flokuliacijos langas yra pastebimai platesnis. Stebėtina tai, kad  $AMK_{0,29/0,22}$  pasižymėjo geriausiu flokuliaciniu efektyvumu, nepaisant to, kad jo katijoninių grupių prieinamumas daug mažesnis nei  $KK_{0,30}$  (3.20 pav.), jo  $C$  yra 1,35 kartus mažesnis – tik 1,7 mg/g (3.13 lent.). Daugiau anijoninių grupių turintis amfolitas  $AMK_{0,29/0,34}$  pasižymi jau blogesnėmis flokuliacinėmis savybėmis,  $C$  siekia net 7,7 mg/g, o  $W$  – 1,35 karto siauresnis.  $AMK_{0,29/0,13}$  anijoninių grupių kiekis nepakankamas geresniems rezultatams pasiekti, atvirkščiai – net pablogėja:  $C$  vertė didesnė, o  $W$  siauresnis negu  $KK_{0,30}$ . Todėl galima daryti išvadą, kad didesniai AMK flokuliaciniam efektyvumui pasiekti, palyginti su  $KK$ , iš kurio jis gautas, reikia išlaikyti optimalų katijoninių ir anijoninių grupių santykį.



**3.28 pav.** Kaolino suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo flokuliavimo kiekio, naudojant disperguotą  $KK_{0,30}$  (1),  $AMK_{0,29/0,13}$  (2),  $AMK_{0,29/0,22}$  (3),  $AMK_{0,29/0,34}$  (4) ir  $AK_{0,19}$  (5)

Amfolitų, gautų veikiant joninėms jėgoms (NJK dariniai), flokuliacinės savybės taip pat palygintos su nemodifikuotu to paties  $PL_{kat}$   $KK$  (3.29 pav., a). NJK, turintis 5 mol proc. ir 10 mol proc. SPH nuo katijoninių grupių kiekio, efektyviai destabilizavo kaolino suspensiją esant panašiam flokuliavimo kiekiui, kaip disperguoto  $KK_{0,47}$  atveju, tačiau  $W$  siauresnis (3.14 lent.). O NJK, turintis 25 mol proc. SPH, efektyviau destabilizavo kaolino suspensiją, nepaisant to, kad  $C$  reikia didesnio, bet  $W$  yra platesnis – 7,9 mg/g. Tolimesnis SPH kiekio NJK didinimas mažina flokuliacinę efektyvumą. Matyti, kad, kaip ir AMK, NJK dariniams reikia išlaikyti optimalų katijoninių ir anijoninių grupių santykį. Galima tikėtis, kad, prieš formuojant NJK į aromatinės rūgšties tirpalą įdėjus tam tikrą NaOH kiekį, flokuliacinės savybės keisis. SPH tiek sulfo-, tiek abi karboksigrupės yra protonizuotos, todėl, priklausomai nuo įdėto NaOH kiekio, galima gauti įvairių sąveikoje su  $KK$  galinčių dalyvauti rūgštinių grupių kiekį. Tai pasiteisino:  $NJK_{0,47/25+NaOH}$ , ruošto su NaOH priedu, flokuliacinis efektyvumas daug geresnis negu  $NJK_{0,47/25}$  (3.29 pav., b). Minimalus flokuliavimo kiekis sumažėjo 1,87 karto, o  $W$  taip pat platesnis (3.14 lent.). NJK, sudarytame iš  $KK$ , kurio  $PL_{kat} = 0,47$ , ir 25 mol proc. rūgšties, išreikštas per  $PL$ , būtų toks:  $PL_{kat} = 0,35$ , o  $PL_{an} = 0,24$ . Gautas panašus katijoninių ir anijoninių grupių santykis, kaip ir naudojant AMK, kuriam esant pasiekta geriausių flokuliacijos rezultatų.



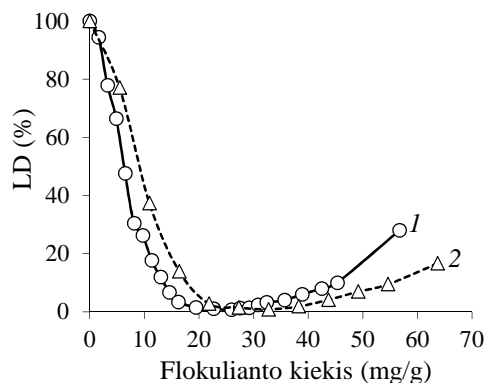
**3.29 pav.** Kaolino suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo flokuliavimo kiekio naudojant: 1 –  $KK_{0,47}$ ; 2 –  $NJK_{0,47/5}$ ; 3 –  $NJK_{0,47/10}$ ; 4 –  $NJK_{0,47/25}$ ; 5 –  $NJK_{0,47/25+NaOH}$

**3.14 lentelė.** Amfolitinių krakmolo flokuliavimų flokuliacinis efektyvumas

Bandinys	Flokuliavimo efektyvumas	
	C, mg/g	W, mg/g
$AMK_{0,29/0,13}$	3,7	6,6
$AMK_{0,29/0,22}$	1,7	18,3
$AMK_{0,29/0,34}$	7,7	13,6
$NJK_{0,47/5}$	2,3	6,7
$NJK_{0,47/10}$	2,3	6,2
$NJK_{0,47/25}$	2,8	7,9
$NJK_{0,47/25+NaOH}$	1,5	8,7

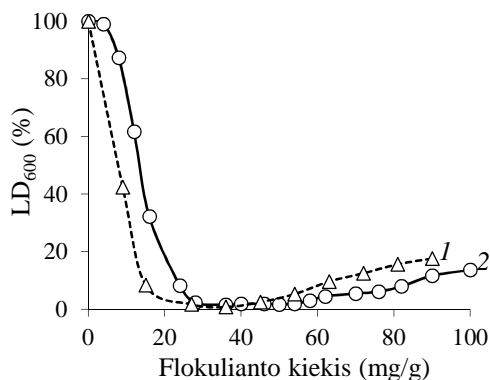
**Mažamolekulių junginių įtaka flokuliaciniam efektyvumui.** Efektyvi flokuliacija priklauso ne tik nuo biologinės krakmolo flokuliavimo kilmės ar cheminės sudėties, bet ir nuo flokuliavimo proceso sąlygų, tokių kaip temperatūra, maišymo intensyvumas, bei pačios kaolino suspensijos parametrai: pH, mažamolekulių junginių skaičius ir kt. Pasak Li ir kt. (2013)[74], labai didelę įtaką turi terpės pH, pvz., kai  $pH = 3$ , suspensija destabilizuojasi savaime net iki 10 proc. LD. Autorius taip pat teigia, kad vandens prigimtis – naudojamas dejonizuotas ar vandentiekio vanduo – irgi svarbu: druskos, esančios vandentiekio vandenyje, sumažina flokuliavimo efektyvumą. Pateikiamos gryninto ir negryninto TKK flokuliavimo flokuliacijos kreivės (3.30 pav.). Negrynintame TKK mišinyje yra įvairių druskų, mažamolekulių šalutinių produktų, todėl jo C turi būti net 30 proc. didesnis (pagal sausų medžiagų kiekį) negu gryninto flokuliavimo.





**3.30 pav.** Kaolino suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo flokulianto kiekio, destabilizuojant kaolino suspensiją grynintu (1) ir negrynintu  $TKK_{0,19/0,0005}$  (2)

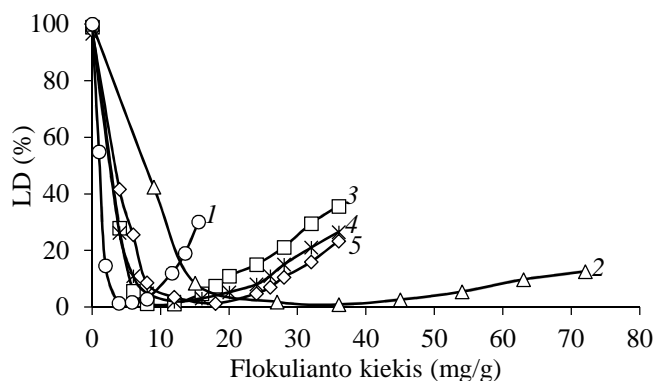
Praktiniu požiūriu įdomesni rezultatai gauti dėl įvairių tirpių anijoninių teršalų pvz., dažiklių, suspensijose buvimo ir jų sujungimo katijoniniais flokulantais, pvz., tokiu polimeru, kaip chitozanas [138]. Katijonines ketvirtines amoniogrupes turintys jonogeninio krakmolo flokulantai taip pat gali prijungti anijoninius dažiklius. Riauka (2006) [93] nustatė, kad efektyviausiai anijoninius dažiklius sujungia katijoninis krakmolai, kurio  $PL_{kat}$  yra iki 0,32. 3.31 pav. pateikta destabilizuotos kaolino suspensijos be dažiklio ir su dažikliu (Acid Blue 25) likutinio drumstumo ( $LD_{600}$ , proc.) priklausomybė nuo disperguoto  $TKK_{0,19/0,0005}$  kiekio. Nepaisant to, kad kaolino suspensijai su dažikliu destabilizuoti reikia 1,6 karto didesnio flokulianto kiekio, tinklinis katijoninis krakmolai efektyviai sujungia dažiklį ir destabilizuoja suspensiją platesniu flokuliacijos lango intervalu –  $W$  nuo 49,5 mg/g padidėja iki 62,5 mg/g. Tai rodo, kad jonogeninio krakmolo flokulantai gali efektyviai sujungti ne tik kietas suspensijos daleles, bet ir tirpius anijoninius teršalus.



**3.31 pav.** Kaolino suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo flokulianto kiekio ir dažiklio įtaka  $TKK_{0,19/0,0005}$  flokuliaciniam efektyvumui, destabilizuojant kaolino suspensiją be dažiklio (1) ir su dažikliu (2)

**Katijoninio krakmolo ir tinklinio katijoninio krakmolo mišinių flokuliacinis efektyvumas.** Siekiant sumažinti  $TKK$  flokulianto kiekį efektyviai destabilizuojant kaolino suspensiją, kaip flokulantai buvo išbandyti disperguotų

KK<sub>0,19</sub> ir TKK<sub>0,19/0,0005</sub> mišiniai. Jau anksčiau nustatyta, kad disperguotų katijoninio krakmolo darinių privalumas – mažos *C* vertės, o tinklinio katijoninio krakmolo – didelės *W* vertės. Todėl ištirtos disperguotų KK<sub>0,19</sub> ir TKK<sub>0,19/0,0005</sub> mišinių flokuliacinės savybės, keičiant KK/TKK santykį nuo 1 : 1 iki 1 : 3. *LD* priklausomybė nuo tokių mišinių kiekio pateikta 3.32 pav. Kaip flokulantus naudojant mišinius, *C* pavyko sumažinti nuo 14,5 mg/g iki 5,5 mg/g, bet kartu flokuliacijos lango plotis smarkiai sumažėjo – net 3,67 karto (3.15 lent.). Didinant TKK kiekį mišinyje (santykis 1 : 2), reikšmingo *C* pokyčio nėra, o *W* platesnis – vertė siekia 19,5 mg/g. Tolimesnis TKK kiekio didinimas didelės reikšmės neturi. Iš pateiktų duomenų galima padaryti išvadą, kad, siekiant pagerinti disperguoto TKK flokuliavimo efektyvumą ir norint sumažinti jo dozę, galima pridėti disperguotų KK darinių, tačiau KK/TKK santykis neturėtų būti didesnis negu 1 : 2.



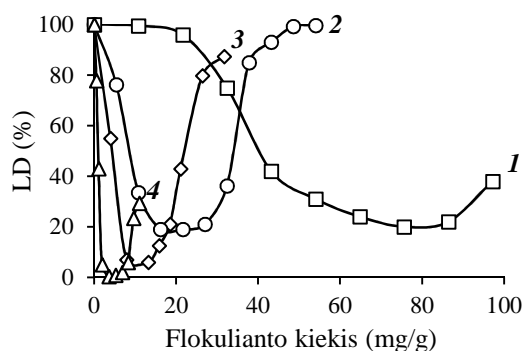
**3.32 pav.** Kaolino suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo flokuliavimo kiekio, naudojant disperguotus KK<sub>0,19</sub> (1) ir TKK<sub>0,19/0,0005</sub> (2) bei jų mišinius, santykiu: 3 – 1:1; 4 – 1:2; 5 – 1:3

**3.15 lentelė.** Disperguotų KK<sub>0,19</sub> ir TKK<sub>0,19/0,0005</sub> mišinių flokuliacinis efektyvumas

KK/TKK santykis	Flokuliavimo efektyvumas	
	<i>C</i> , mg/g	<i>W</i> , mg/g
1 : 1	5,5	13,5
1 : 2	6	19,5
1 : 3	7,5	20,5

**Katijoninio krakmolo molekulinės masės įtaka flokuliaciniam efektyvumui.** Būtina paminėti, kad flokuliavimo molekulinė masė yra vienas iš reikšmingiausių veiksnių, darančių įtaką flokuliavimo efektyvumui. Pasak Razali ir kt. (2011) [139], esant didesnei molekulinėi masei, reikia mažesnių flokuliavimo kiekių. Tačiau šiuo atveju, ruošiant jonogeninio krakmolo flokuliavimą, t. y. jį veikiant šlyties jėgomis, molekulinė masė sumažėja. Anksčiau pateikti duomenys tą patvirtina – po dispergavimo KK<sub>0,19</sub> molekulinė masė sumažėja du kartus (3.5 lent.). Nepaisant to, kad disperguoto katijoninio krakmolo *M<sub>w</sub>* sumažėja, reikia mažesnės efektyvios KK<sub>0,19</sub> flokuliavimo dozės (3.9 lent.). Taigi šis dėsnius tinkamas tik flokuliavimui tirpalams, o ne disperguotoms KK dispersinėms sistemoms, kai flokuliavimas sudarytas iš įvairaus

dydžio dalelių (hidrogelių) ir tirpios frakcijos. Molekulinės masės įtaka flokuliaciniam efektyvumui taip pat tirta stipriai destruguojant įvairaus  $PL_{kat}$  katijoninį krakmolą. Tirti pasirinktas fermentas, kuris plačiausiai naudojamas krakmolo fermentinės hidrolizės procesuose –  $\alpha$ -amilazė. Veikiant KK fermentu, vyksta cheminė makromolekulių destrukcija, pridėjus 0,2 mg/g  $\alpha$ -amilazės, KK<sub>0,10</sub>, KK<sub>0,19</sub>, KK<sub>0,30</sub> ir KK<sub>0,54</sub> darinių molekulinė masė  $M_w$  daug sumažėja, atitinkamai iki 9 kDa, 43 kDa, 80 kDa ir 528 kDa (3.2 lent.), o pradinė  $M_w$  vertė siekia daugiau nei 15000 kDa. Nustačius destruguotų KK bandinių flokuliacinį efektyvumą (3.33 pav.), KK<sub>0,10</sub> ir KK<sub>0,19</sub> dėl pernelyg mažos  $M_w$  flokuliuoja neefektyviai, nesugeba nuskaidrinti kaolino suspensijos –  $LD$  nesiekia net 20 proc. KK<sub>0,30</sub>  $M_w$  jau yra pakankama efektyviai destabilizuoti kaolino suspensiją, bet ir čia matoma, kad dar nepasiekiamas visiškas suspensijos nuskaidrinimas,  $LD$  vertės siekia daugiau nei 5 proc., o KK<sub>0,54</sub> flokuliacinis efektyvumas beveik prilygsta disperguoto KK<sub>0,54</sub> efektyvumui:  $C = 1,8$  mg/g, o  $W = 6,8$  mg/g. Aptariant šiuos rezultatus reikia paminėti, kad visi tirti bandiniai dėl didelio destrukcijos laipsnio buvo tirpūs.



3.33 pav. Kaolino suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo flokulianto kiekio, naudojant  $\alpha$ -amilazę (0,2 mg/g) destruguotą KK: 1 – KK<sub>0,10</sub>; 2 – KK<sub>0,19</sub>; 3 – KK<sub>0,30</sub>; 4 – KK<sub>0,54</sub>

#### Efektyviausių jonogeninio krakmolo flokulantų palyginimas.

Apibendrinant galima išskirti kelis efektyviausius jonogeninio krakmolo flokuliantus ir palyginti juos su plačiai naudojamais sintetiniiais katijoniniais flokuliantais (SKF) poliakrilamido pagrindu (SKF<sub>1</sub> – Praestol 859 ir SKF<sub>2</sub> – Unafloc 4963). Iš 3.16 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad efektyviai sujungti teršalus reikia labai mažų SKF kiekių, tačiau  $W$  vertė taip pat maža – tokie flokuliantai lengvai perdozuojami ir dispersinės sistemos greitai restabilizuojamos. Optimalios sudėties jonogeninių krakmolo flokulantų  $W$  vertės daug didesnės. Tai yra vienas iš pagrindinių šių flokulantų privalumų, o  $C$  vertės panašios arba iki 10 kartų didesnės.

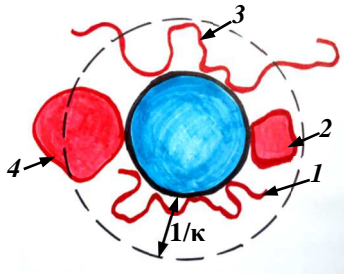
**3.16 lentelė.** Įvairių flokuliantų efektyvumo destabilizuojant kaolino suspensiją palyginimas

Bandinys	Flokulianto efektyvumas	
	C, mg/g	W, mg/g
SKF <sub>1</sub>	1,7	3,1
SKF <sub>2</sub>	1,2	7,8
KK <sub>0,19</sub>	2,5	8,5
AMK <sub>0,29/0,22</sub>	1,7	18,3
TKK <sub>0,19/0,0005</sub>	14,5	49,5

### 3.2.2.2. Jonogeninio krakmolo darinių flokuliacijos mechanizmas

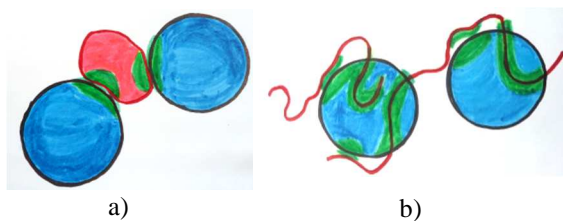
Jonogeninio krakmolo flokulantai sudaryti iš trumpesnių linijinės ir ilgesnių šakotos struktūros makromolekulių ir įvairaus dydžio hidrogelių, kurie turi prijungtų katijoninių ir / arba anijoninių grupių. Jonogeninės grupės dalyvauja elektrostatinėje sąveikoje ir sudaro joninius ryšius su priešingo krūvio ženklą turinčiais junginiais ar kietomis dalelėmis, pvz., kaolino. Kaolino dalelės turi neigiamo ženklo potencialą ( $\zeta = -31 \pm 1$  mV), todėl lengvai sąveikauja su turinčiais katijonines ketvirtines amoniogrupes jonogeninio krakmolo flokuliantais. Sąveikos mechanizmas ir sąveikoje dalyvaujančių kaolino ir flokulianto struktūrinių elementų santykis priklauso nuo flokulianto sudedamųjų dalių, t. y. ar jis sudarytas iš tirpių makromolekulių ir / ar hidrogelių.

Katijoninių grupių turintys junginiai adsorbuojasi ant kaolino dalelės paviršiaus. 3.34 pav. pateikta flokulianto ir kaolino dalelės sąveika. Trumpos makromolekulės ir maži hidrogeliai dalyvauja artimoje sąveikoje su neigiamą krūvį turinčia kaolino dalele (3.34 pav., 1 ir 2). Adsorbuotų makromolekulių ir dalelių sluoksnio storis mažesnis už kaolino dalelės Debajaus spindulį  $1/\kappa$ , t. y. neišeina iš difuzinio sluoksnio ribų, todėl dėl didelio atostūmio potencialo negali dalyvauti „tiltelio“ sudaryme su kitomis dalelėmis [140]. Susidaro teigiamo krūvio ženklo „dėmės“, kurios sumažina pirminį kaolino dalelės krūvį ir toliau elektrostatiskai sąveikauja tik su neuždengtomis dalelės paviršiaus dalimis – sudaro asociatus, o vėliau agregatus. Flokuliacija vyksta pagal mozaikinį („krūvio dėmių“) mechanizmą. Kai flokulianto makromolekulės pakankamai ilgos (didelės molekulinės masės), o hidrogeliai didesnių matmenų, išėina už kaolino dalelės difuzinio sluoksnio ir nutolsta toliau nuo kaolino dalelės negu Debajaus spindulys (3.34 pav., 3 ir 4), dalelių tarpusavio stūmos jėgos mažos, todėl flokulianto makromolekulė ar hidrogelis gali sudaryti „tiltelį“ tarp dviejų ar daugiau priešingo krūvio dalelių – jos agreguoja, sudaro flokules ir dėl padidėjusios flokulių masės išsėda. Flokuliacija vyksta pagal „tiltelių“, kurie susidaro tarp kaolino dalelių, mechanizmą.



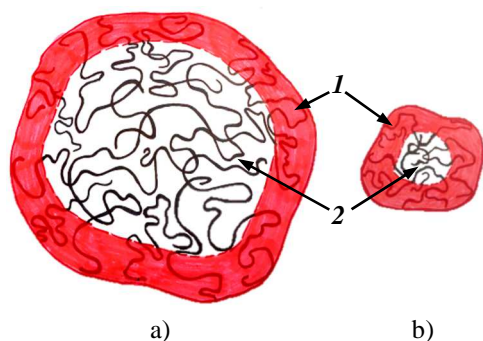
**3.34 pav.** Flokulianto sąveika su kaolino dalele: 1, 3 – flokulianto makromolekulė; 2, 4 – flokulianto hidrogelis. Mėlyna spalva pažymėti neigiamą krūvį turintys paviršiai, raudona – teigiamą krūvį turinčios makromolekulės ar dalelės

Svarbu paminėti, kad efektyvi flokuliacija pagal „tiltelių“ mechanizmą gali vykti tik tada, kai didelė dalis destabilizuojamos kaolino dalelės paviršiaus yra neužimta, pasak Besra ir kt. (2004) [141], optimaliai apie 50 proc. paviršiaus. Kitaip tariant, adsorbcijos tankis turėtų būti nedidelis [140], todėl katijoniniai krakmolo flokulantai turi būti optimalaus krūvio tankio. Tam gerai tinka hidrogeliai, kurie, sąveikaudami su kaolino dalelėmis, neutralizuoja labai nedidelį dalelės paviršiaus plotą, palyginti su tirpaus polielektrolito makromolekulėmis (3.35 pav.).



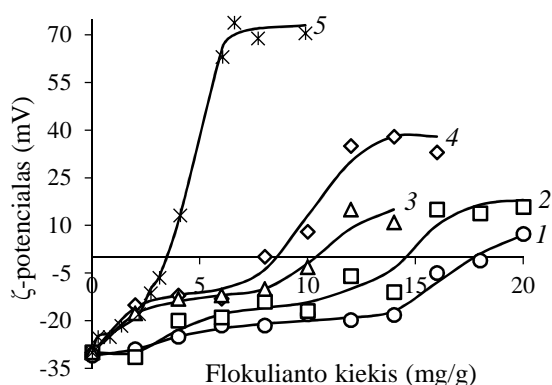
**3.35 pav.** Jonogeninio krakmolo hidrogelio (a) ir tirpių jo makromolekulių sąveika su kaolino dalelėmis. Mėlyna spalva pažymėti neigiamą krūvį turintys paviršiai, raudona – teigiamą krūvį turinčios makromolekulės ar dalelės, žalia – sąveikos vieta

Aiškinantis vyraujančius flokuliacijos modelius ir remiantis anksčiau pateiktais tyrimų rezultatais, galima pateikti jonogeninio krakmolo hidrogelių struktūros modelį, įvertinant jonogeninių grupių, galinčių dalyvauti sudarant flokules, skaičių. Kaip matyti iš 3.36 pav. pateiktos schemos, didelių matmenų jonogeninio krakmolo hidrogeliai turi didelį kiekį polianijonams nepasiekiamų grupių, tačiau, tokius darinius susmulkinus, padidinamas dalelių paviršiaus plotas, ir  $P$  vertės atitinkamai didėja. Akivaizdu, kad tada efektyviai flokuliacijai pasiekti reikės mažesnės disperguotų KK ir TKK darinių dozės. Smulkinant hidrogelius reikia atkreipti dėmesį į tai, kad susmulkintų hidrogelių dydis nebūtų per mažas, nes tai gali sumažinti flokuliacijos efektyvumą dėl bendros agregatų masės sumažėjimo (tai tiesiogiai siejama su atskyrimo procesais ir flokuliacijos lango pločio mažėjimu) ir adsorbuoto sluoksnio storį žemiau kritinio (3.34 pav., 2) – prarandant galimybę flokuliuoti pagal „tiltelių“ mechanizmą.



**3.36 pav.** Katijoninio krakmolo hidrogelių (KK ar TKK) skerspjūvio plokštės struktūrinis vaizdas pagal makromolekulių prieinamumą polianijonams prieš (a) ir po dispergavimo (b): 1 – hidrogelio dalis, prieinama polianijonams; 2 – hidrogelio dalis, neprieinama polianijonams

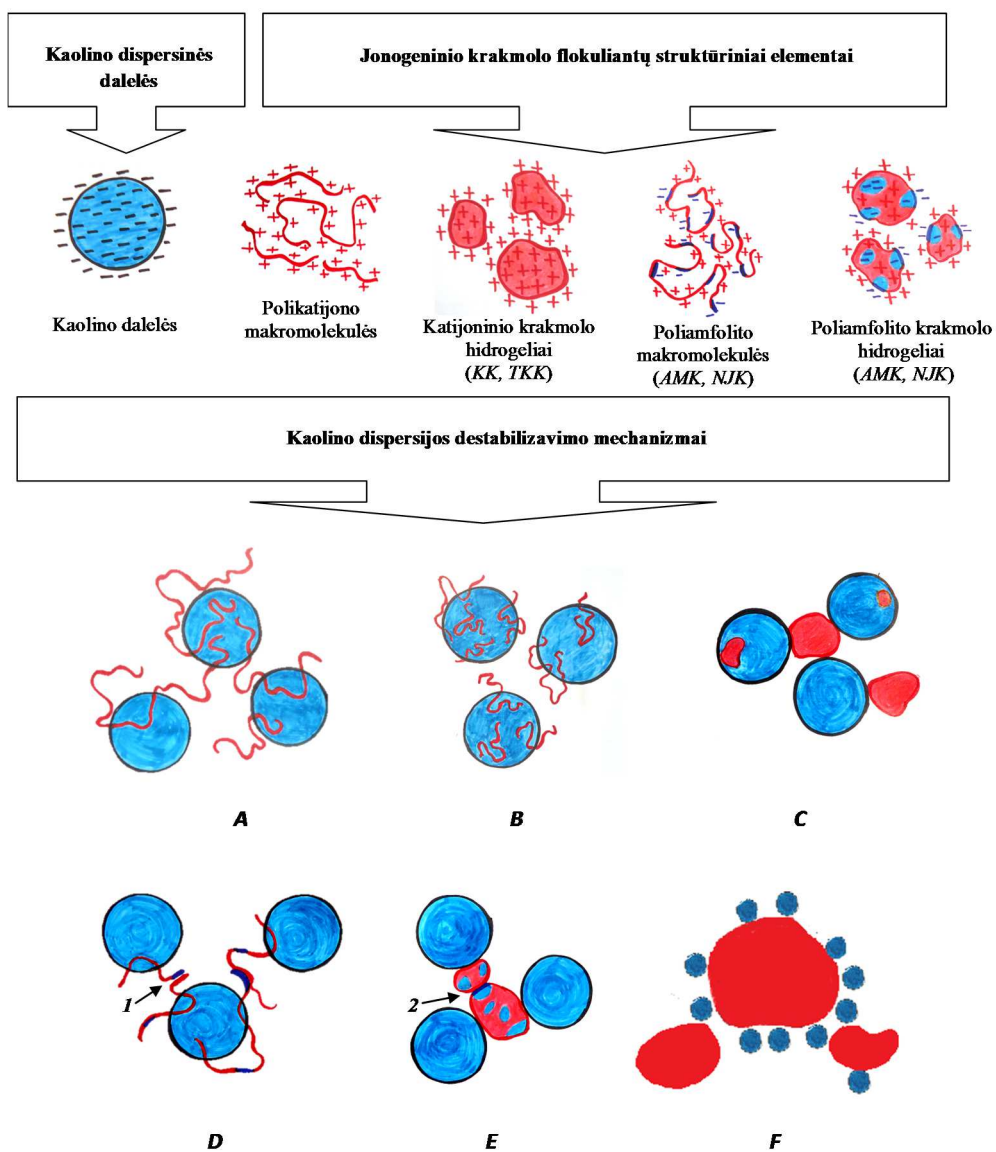
Visa tai galima susieti su flokuliacijos metu susidariusių flokulių  $\zeta$ -potencialu. Destabilizuojant kaolino suspensiją įvairaus  $PL_{kat}$  disperguoto KK dariniais ir SKF, nustatyta flokulių  $\zeta$ -potencialo priklausomybė nuo flokulianto kiekio (3.37 pav.). Iš kreivių pobūdžio matyti, kad didesnio  $PL_{kat}$  KK greičiau visiškai pakeičia kaolino dalelės paviršiaus krūvį. Plokščią kreivių segmentą galima susieti su flokuliacijos lango plokščiu – efektyvi flokuliacija prasideda jau minimaliai pasikeitus flokulių  $\zeta$ -potencialui: kai flokulių  $\zeta$ -potencialas tampa teigiamas, prasideda restabilizacijos procesas. Kaip jau minėta, disperguotą katijoninio krakmolo sistemą sudaro įvairaus ilgio makromolekulės ir įvairaus dydžio hidrogeliai, kurių santykis ir nulemia KK flokuliacines savybes. Didėjant katijoninio krakmolo tirpumui (3.4 lent.), t. y. didėjant tirpių makromolekulių kiekiui, katijoninių grupių tankiui ir mažėjant dalelių dydžiui (3.5 lent.), flokuliacijos metu ant kaolino dalelės paviršiaus KK adsorbuojasi tankiau ir užima didesnę paviršiaus plotą. Todėl kaolino, destabilizuoto naudojant  $KK_{0,54}$ , suspensijos flokulių  $\zeta$ -potencialo vertės staigiau pakrypsta į teigiamą pusę. Kaip flokuliantą naudojant  $SKF_1$ , sudarytą vien tik iš tirpių makromolekulių, taip pat matomas staigus flokulių  $\zeta$ -potencialo pokytis, nėra horizontalaus segmento, dozuojant SKF kaolino suspensija greičiau restabilizuojama. Taip yra todėl, kad SKF veikia tik pagal „tiltelių“, sudarytų iš makromolekulių, flokuliacijos mechanizmą.



**3.37 pav.** Flokulių  $\zeta$ -potencialo priklausomybė nuo flokulianto kiekio: 1 –  $KK_{0,10}$ ; 2 –  $KK_{0,19}$ ; 3 –  $KK_{0,30}$ ; 4 –  $KK_{0,54}$ ; 5 –  $SKF_1$

Apibendrinant rezultatus, gautus tiriant kaolino suspensijos destabilizavimą jonogeniniais krakmolo flokulantais, galima pateikti schemą, kurioje pavaizduoti pagrindinės destabilizuojamos kaolino dispersinės sistemos sudedamosios dalys ir galimi flokuliacijos mechanizmai (3.38 pav.). Katijoninio krakmolo darinių mechanizmai jau aptarti pirmiau, todėl detaliau reikėtų paaiškinti amfoterinių krakmolo flokulantų flokuliacijos ypatumus. Priešjonių makromolekulėse buvimas sudaro sąlygas sudaryti daugiau sąveikos galimybių. Poliamfolitai (AMK, NJK), reaguodami tarpusavyje, gali „pailginti“ makromolekules, dalyvaudami tarpmolekulinėje sąveikoje (3.38 pav., D, 1), – taip atsiranda papildoma galimybė flokuliuoti pagal „tiltelių“ mechanizmą (3.38 pav., D). Netirpūs AMK ir NJK dariniai (esant didesniai  $PL_{an}$  kiekiui) adsorbuojasi kaolino dalelės paviršiuje, sudarydami „dėmes“, po to yra galimas „tiltelio“ sudarymas tarp kitos kaolino dalelės tiesiogiai arba per amfolitą, kuris turi priešingo krūvio paviršiaus fragmentą (3.38 pav., E, 2), kaip ir TKK atveju. Kai kaolino dispersinėms sistemoms destabilizuoti naudojami nedisperguoti jonogeninio krakmolo dariniai, jų išbrinkusių hidrogelių dydis paprastai yra didesnis negu 100  $\mu\text{m}$ , tuomet teršalų dalelės adsorbuojasi ant hidrogelio paviršiaus, sudarydamos neigiamo krūvio „dėmes“ (3.38 pav., F).

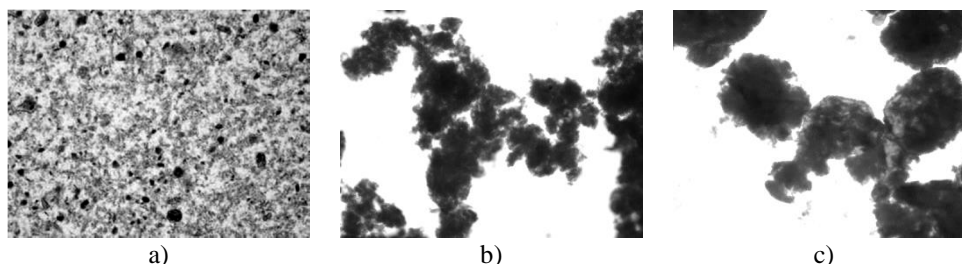
Realiose sistemose galimi įvairūs jonogeninio krakmolo flokulianto mišiniai, kuriuose yra keli struktūriniai elementai (3.23 pav.), tuomet flokuliacija vyksta pagal kelis išvardintus mechanizmus. Tai sudėtingas procesas, kuris priklauso nuo daugelio veiksnių: krūvių konkurencijos, difuzijos greičio, maišymo intensyvumo, trukmės ir t. t.



**3.38 pav.** Destabilizuojamos kaolino dispersinės fazės, flokuliavimo struktūriniai elementai ir flokuliacijos mechanizmai: A – „tiltelių“, flokuliantas – tirpios didelės  $M_w$  makromolekulės; B – „krūvio dėmių“, flokuliantas – tirpios mažos  $M_w$  makromolekulės; C – „tiltelių“, „krūvio dėmių“, flokuliantas – disperguoto hidrogelio dalelės (submikroninio dalelių dydžio); D – „tiltelių“, „krūvio dėmių“, flokuliantas – tirpios amfoterinio krakmolo makromolekulės; E – „tiltelių“, „krūvio dėmių“ mechanizmas, flokuliantas – amfoterinio krakmolo hidrogelio dalelės (submikroninio dalelių dydžio); F – „krūvio dėmių“ mechanizmas, kaolino dalelių adsorbicija ant nedisperguoto jonogeninio krakmolo hidrogelio dalelių. *Mėlyna* spalva pažymėti neigiamą krūvį turintys paviršiai, makromolekulės ar jų dalys, *raudona* – teigiamą krūvį turintys paviršiai



Flokuliacijos procesą gerai iliustruoja modelinės kaolino suspensijos nuotraukos prieš ir po flokuliacijos jonogeninio krakmolo dariniais: tirpiu – pagal „tiltelių“ ir netirpiu – pagal „krūvio dėmių“ mechanizmą (3.39 pav., atitinkamai b) ir c).



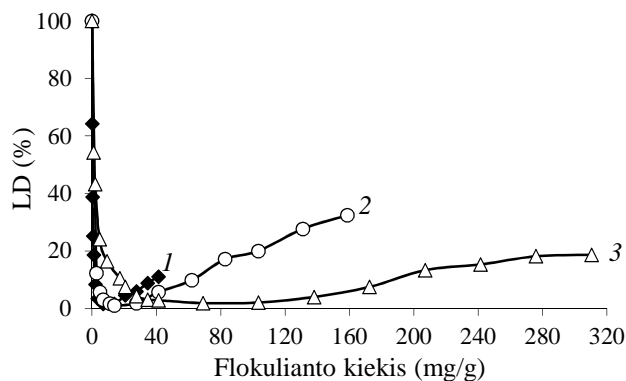
**3.39 pav.** Kaolino dispersinės sistemos nuotraukos prieš (a) ir po flokuliacijos jonogeniniu krakmolo flokuliantu pagal „tiltelių“ (b) ir „krūvio dėmių“ (c) mechanizmą. Didinimas 100 kartų

### 3.3. Bioskaidžių krakmolinių flokuliantų gamybiniai komunalinių nuotekų dumblo destabilizavimo tyrimai

Ištirtos jonogeninio krakmolo flokuliacinės savybės destabilizuojant modelinę kaolino dispersinę sistemą ir išrinkti efektyviausi flokuliantai, tačiau ne visada tai, kas tinka modelinėms sistemoms, gali tikti ir realioms. Todėl šiame skyrelyje bus aptartas optimalių pagal efektyvumą jonogeninio krakmolo flokuliantų (disperguotų  $KK_{0,19}$  ir  $TKK_{0,19/0,0005}$ ) tinkamumas komunalinių nuotekų dumblo apdorojimui atlikti ir jų efektyvumas bus palygintas su plačiai naudojamais sintetiniais katijoniniais flokuliantais. Taip pat pateikiami gamybinių išbandymų rezultatai tankinant UAB „Kauno vandenys“ perteklinį veiklųjį nuotekų dumblą.

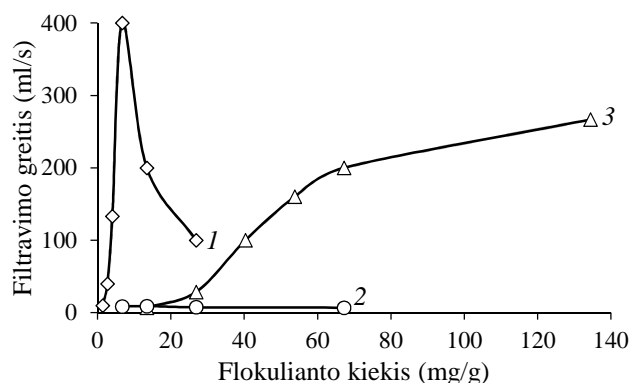
#### 3.3.1. Perteklinio veikliojo nuotekų dumblo tankinimas ir metantanke apdoroto nuotekų dumblo sausinimas

$KK_{0,19}$  ir  $TKK_{0,19/0,0005}$  tinkamumas nuotekų dumbliui tankinti įvertintas nustačius destabilizuotų dispersinių sistemų likutinį drumstumą (kaip ir modelinių sistemų atveju). 3.40 pav. pateikta praskiestos nuotekų dumblo suspensijos  $LD$  priklausomybė nuo flokulianto kiekio. Gauti rezultatai koreliuoja su modelinėmis sistemomis nustatytais duomenimis, tik minimalus flokulianto kiekis efektyviai destabilizuoti realiai suspensijai reikalingas šiek tiek didesnis:  $SKF_2$  padidėja nuo 1,2 mg/g iki 2 mg/g,  $KK_{0,19}$  – nuo 2,5 mg/g iki 3 mg/g, o  $TKK_{0,19/0,0005}$  – nuo 14,5 mg/g iki 18 mg/g, bet tendencija išlieka ta pati. Didelis skirtumas matomas tarp flokuliacijos lango verčių, kurios padidėja net iki 7 kartų:  $SKF_2$  – nuo 7,8 mg/g iki 36 mg/g,  $KK_{0,19}$  – nuo 8,5 mg/g iki 60 mg/g, o  $TKK_{0,19/0,0005}$  atveju nuo 49,5 mg/g iki 169 mg/g.  $W$  verčių padidėjimas gali būti siejamas su tuo, kad veikliojo perteklinio nuotekų dumblo dispersinė sistema sudaryta iš įvairiausio dydžio dalelių, kurių dydis gali siekti iki keliasdešimt mikrometrų, ir yra įvairių tirpių junginių. Pastarasis faktorius, remiantis anksčiau gautais duomenimis (3.31 pav.), galėjo nulemti  $C$  padidėjimą.



**3.40 pav.** UAB „Kauno vandenys“ veiklojo perteklinio nuotekų dumblo suspensijos likutinio drumstumo priklausomybė nuo flokuliavimo kiekio: 1 – SKF<sub>2</sub>; 2 – disperguotas KK<sub>0,19</sub>; 3 – disperguotas TKK<sub>0,19/0,0005</sub>

Šis metodas puikiai tinka įvertinti flokuliavimo efektyvumą, galima atrinkti tinkamiausius flokuliavimus, tačiau trūkumas yra tas, kad likutiniam drumstumui nustatyti veiklų perteklinį nuotekų dumblą reikia skiesti, o tai gali nulemti flokuliavimo kiekio ir realiai naudojamų kiekių neatitikimus. Todėl buvo pasirinktas kitas metodas, kuris imituoja realų procesą, vykstantį nuotekų valykloje. Sintetinio katijoninio flokuliavimo ir disperguotų katijoninio ir tinklinio katijoninio krakmolo efektyvumas nustatytas matuojant destabilizuotos suspensijos filtrato ištekėjimo trukmę. 3.41 pav. pateikta filtravimo greičio priklausomybė nuo flokuliavimo kiekio. Iš jos matyti, kad tankinto KK<sub>0,19</sub> nuotekų dumblo filtravimo greitis nesiekia net 10 ml/s. Tai rodo, kad disperguotas KK<sub>0,19</sub> šiuo atveju yra neefektyvus. O SKF filtravimo greitis siekia net 400 ml/s, bet, didinant flokuliavimo kiekį, filtravimo greitis staigiai mažėja. Tai rodo, kad flokuliavimo perdozuojama, vyksta suspensijos restabilizacija. TKK<sub>0,19/0,0005</sub> atveju didesnėms filtravimo greičio vertėms ( $\geq 100$  ml/s) pasiekti reikia didesnio flokuliavimo kiekio – 50 mg/g ir daugiau. Nors TKK efektyvi dozė yra daug didesnė, net 10 kartų, tačiau jo taip greitai neperdozuojama – aiškiai matomas platus flokuliavimo langas, nepaisant to, kad maksimali riba dėl didelių flokuliavimo kiekių nenumatyta.



**3.41 pav.** Filtravimo greičio priklausomybė nuo flokuliavimo kiekio tankinant UAB „Kauno vandenys“ veiklųjį perteklinį nuotekų dumblą: 1 – SKF<sub>2</sub>; 2 – disperguotu KK<sub>0,19</sub>; 3 – disperguotu TKK<sub>0,19/0,0005</sub>

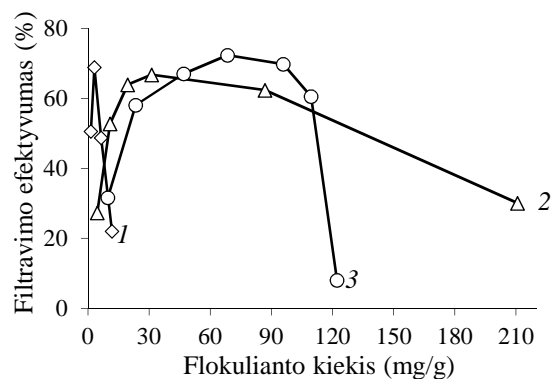
Jau pirmu momentu, tik sumaišius flokuliavimą su destabilizuojama sistema, jonogeninio krakmolo flokuliavimas, esant optimaliam jo kiekiui, efektyviai sukabina teršalų daleles į flokulus, kurios laiku bėgant sėda, kompaktizuojasi (3.42 pav., 2 ir 3). O naudojant SKF susidariusios flokulės yra stabilios ir purios (3.42 pav., 1).



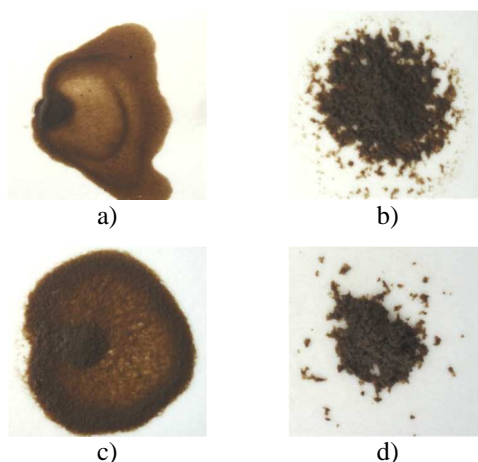
**3.42 pav.** Tankinto veikliojo perteklinio nuotekų dumblo sedimentacijos nuotrauka po 15 min. naudojant optimalias flokuliavimų dozes: 1 – SKF<sub>2</sub>; 2 – disperguotas TKK<sub>0,19/0,0005</sub>; 3 – disperguotas KK<sub>0,19</sub>

Kitas svarbus parametras yra tai, kad tankinimo metu susidariusios flokulės lengvai atiduotų vandenį, t. y. būtų lengvai ir greitai nuvandeninamos. Tai galima įvertinti pagal filtravimo efektyvumą, nustatytą naudojantis standartiniu CST aparatu, kuris kapiliariniu principu matuoja vandens įsiurbimo trukmę, filtruojant dispersinę sistemą per standartinį chromatografinį popierinį filtrą (3.43 pav., 3.44 pav.). 3.43 pav. pateikta destabilizuoto perteklinio veikliojo nuotekų dumblo filtravimo efektyvumo priklausomybė nuo flokuliavimo kiekio. Kaip matyti, SKF, KK ir TKK filtravimo efektyvumas panašus: SKF<sub>1</sub> – 69 proc., KK<sub>0,19</sub> – 67 proc., o TKK<sub>0,19/0,0005</sub> – 72 proc. Tačiau pastebimas ir flokuliavimo perdozavimas – filtravimo efektyvumas mažėja, padidėjus flokuliavimo dozei, jis ypač ryškus naudojant sintetinį flokuliavimą. 3.44 pav. galima matyti, kaip atrodo nuvandenintos flokulės. Pagal susidariusias

flokules galima spręsti ir apie flokulianto tinkamumą nuotekų dumblui tankinti. Optimaliai flokulės turi būti didelės ir tvirtos, kaip SKF<sub>1</sub> ir TKK<sub>0,19/0,0005</sub> (3.44 pav., b ir d), o tokios kaip KK<sub>0,19</sub> smulkios flokulės, nors jos lengvai ir greitai nuvandeninamos, nėra tinkamos realioms sistemoms (3.44 pav., c). Smulkios flokulės prateka pro filtrą ar užkemša jį, taip smarkiai sumažindamos filtrato filtravimo greitį (3.41 pav.).



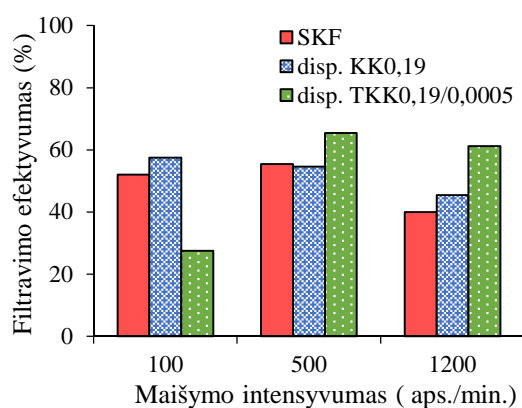
**3.43 pav.** Tankinto UAB „Kauno vandenys“ veikliojo perteklinio nuotekų dumblo nuvandeninimo efektyvumo priklausomybė nuo flokulianto kiekio: 1 – SKF<sub>1</sub>; 2 – disperguotas KK<sub>0,19</sub>; 3 – disperguotas TKK<sub>0,19/0,0005</sub>



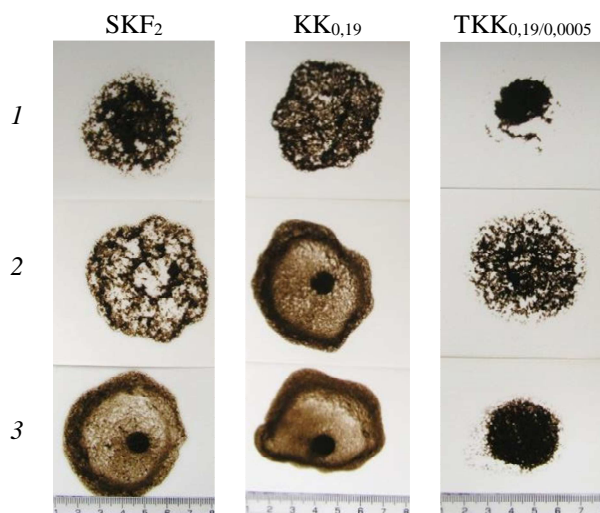
**3.44 pav.** Tankinto UAB „Kauno vandenys“ veikliojo perteklinio nuotekų dumblo nuvandenintų flokulių nuotraukos: netankinto dumblo (a) ir tankinto SKF<sub>1</sub> (b), disperguotais KK<sub>0,19</sub> (c) ir TKK<sub>0,19/0,0005</sub> (d)

Flokuliacijos metu susidariusios flokulės turi būti ne tik didelės, bet ir tvirtos, atsparios mechaniniam poveikiui. Flokulių tvirtumas nustatytas remiantis filtravimo efektyvumu esant skirtingam maišymo intensyvumui (3.45 pav., 3.46 pav.). Kai maišymo intensyvumas nedidelis ( $\leq 500$  aps./min.), flokulės nesuardomos, yra atsparios maišymui. Tačiau, maišymo intensyvumą padidinus iki 1200 aps./min., pastebimas filtravimo efektyvumo sumažėjimas. Jis išsidėsto tokia tvarka: SKF > KK

> TKK. Galima daryti išvadą, kad flokulės, susidariusios tankinant nuotekų dumblą TKK, yra atspariausios mechaniniam poveikiui. Tai matyti ir iš nuvandenintų flokulių nuotraukų (3.46 pav.). Lyginant SKF ir TKK flokulių atsparumą mechaniniam poveikiui, jį galima susieti su vyraujančiu flokuliacijos mechanizmu. Žinome, kad tirpios makromolekulės ant teršalų paviršiaus adsorbuojasi pagal „tiltelių“ mechanizmą (3.38 pav.), jie, veikiami išorinių jėgų, gali būti lengviau suardomi negu naudojant TKK, kai „tilteliai“, sudaryti iš dalelės, todėl sudarytas „tiltelis“ yra tvirtesnis dėl mažesnių atstumų ir kartu stipresnių tarpusavio sąveikos jėgų. Naudojant KK vyrauja „krūvio dėmių“ flokuliacijos mechanizmas, kurio metu susidaro smulkesnės flokulės, o sąveika tarp teršalų dalelių silpnesnė ir, mechaniškai veikiant, yra lengviau suardoma.

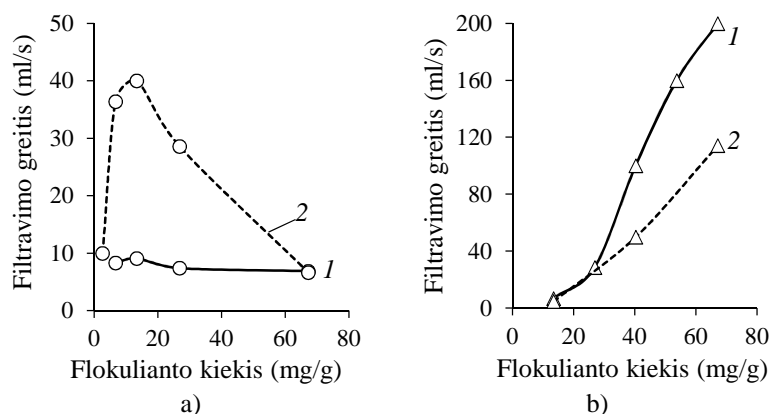


**3.45 pav.** Tankinto UAB „Kauno vandenys“ veikliojo perteklinio nuotekų dumblo filtravimo efektyvumo priklausomybė nuo maišymo intensyvumo, esant optimaliems flokulianto kiekiams

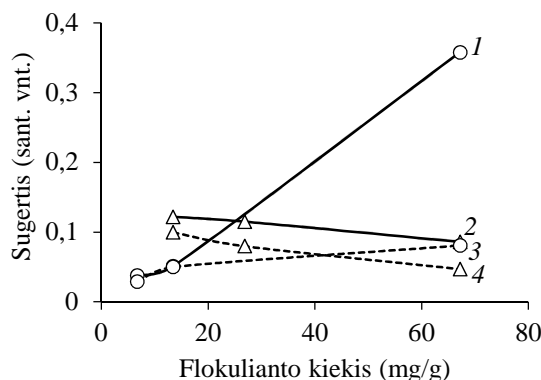


**3.46 pav.** Tankinto UAB „Kauno vandenys“ veikliojo perteklinio nuotekų dumblo, tankinto SKF<sub>2</sub>, disperguotais KK<sub>0,19</sub> ir TKK<sub>0,19/0,0005</sub>, nuvandenintų flokulių nuotraukos, esant skirtingam maišymo intensyvumui: 1 – 100 aps./min.; 2 – 500 aps./min.; 3 – 1200 aps./min.

**Perteklinio veikliojo nuotekų dumblo tankinimas naudojant dualinę flokuliantų sistemą.** Dualinė flokuliacijos sistema – tai tokia sistema, kai naudojami du priešingo krūvio ženklų flokulantai. Šiuo atveju, prieš flokuliuojant katijoniniu flokulantu, į nuotekų dumblą buvo pridėta sintetinio anijoninio flokulianto (SAF). Taip buvo tikimasi padidinti jonogeninio krakmolo flokuliantų efektyvumą – suformuojant didesnes, tankesnes flokules [142]. Kaip matyti 3.47 pav., tankinto nuotekų dumblo naudojant disperguotą  $KK_{0,19}$  filtravimo greitis padidėjo net 4 kartus, esant optimaliai flokulianto dozei – nuo 9 ml/s iki 40 ml/s. SAF priedas pagerino  $KK_{0,19}$  flokuliacinį efektyvumą, tačiau naudojant  $TKK_{0,19/0,0005}$ , priešingai – pablogino: filtravimo greitis, esant optimaliam flokulianto kiekiui, sumažėjo dukart. Išmatuotas ir destabilizuoto nuotekų dumblo filtrato drumstumas stebint šviesos sugerties priklausomybę nuo flokulianto kiekio (3.48 pav.). Naudojant  $TKK$  drumstumas tik nesmarkiai sumažėja, tačiau naudojant  $KK_{0,19}$  matomas didelis skirtumas: šviesos sugerties vertės sumažėjo nuo 0,36 iki 0,08 sant. vnt. Nepaisant to, kad tankinto nuotekų dumblo naudojant SAF ir  $KK_{0,19}$  filtravimo greitis mažas, palyginti su  $TKK_{0,19/0,0005}$  efektyvumu, dualinė flokuliantų sistema pasiteisino ir pagerino disperguoto  $KK_{0,19}$  flokuliacinį efektyvumą.

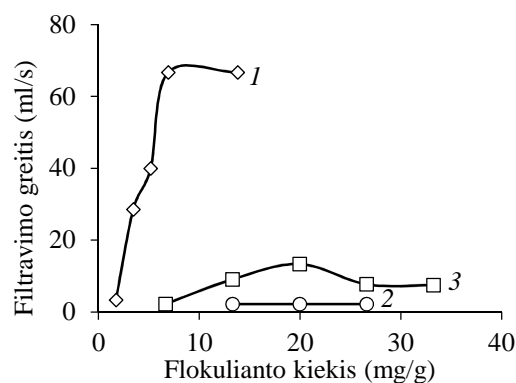


**3.47 pav.** Filtravimo greičio priklausomybė nuo flokulianto kiekio tankinant UAB „Kauno vandenys“ veiklųjį perteklinį nuotekų dumblą disperguotais  $KK_{0,19}$  (a) ir  $TKK_{0,19/0,0005}$  (b): 1 – dumblas be priedo; 2 – dumblas su SAF priedu (0,54 mg/g dumblo)

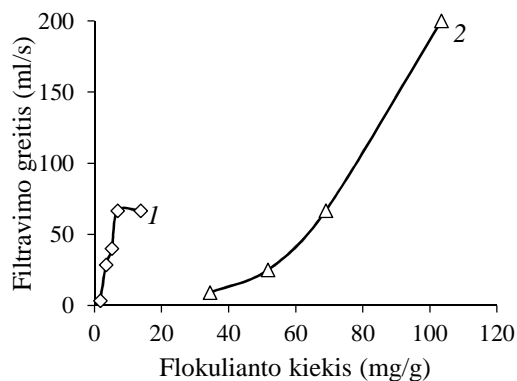


**3.48 pav.** Filtrato 500 nm bangos ilgio monochromatinio spindulio sugerties priklausomybė nuo flokuliavimo kiekio tankinant UAB „Kauno vandenys“ veiklųjį perteklinį nuotekų dumblą disperguotais  $KK_{0,19}$  (1) ir  $TKK_{0,19/0,0005}$  (2) ir atitinkamai su SAF priedu: disperguotais  $KK_{0,19}$  (3) ir  $TKK_{0,19/0,0005}$  (4)

**Jonogeninio krakmolo flokuliavimą įvertinimas destabilizuojant nuotekų dumblą po metantanko.** Disperguotų  $KK_{0,19}$  ir  $TKK_{0,19/0,0005}$  efektyvumas išbandytas ir kitokio pobūdžio nuotekų dumbliui destabilizuoti, t. y. po metantanke apdoroto nuotekų dumblo sausinimo. 3.49 ir 3.50 pav. matyti, kad, naudojant disperguotą  $KK_{0,19}$ , filtravimo greitis nedidelis, siekia vos 2 ml/s, o SKF – siekia iki 67 ml/s.  $KK_{0,19}$  efektyvumo nepagerino ir sintetinio anijoninio flokuliavimo priedas (dualinė sistema) – filtravimo greitis padidėjo tik iki 13 ml/s. O disperguotas  $TKK_{0,19/0,0005}$  flokuliavimas pasižymėjo daug didesniu filtravimo greičiu net už SKF, tačiau tik esant dideliems flokuliavimo kiekiams: palyginus tarpusavyje SKF ir TKK dozes, kai jų filtravimo greitis vienodas, SKF reikia 7 mg/g, o  $TKK_{0,19/0,0005}$  – 69 mg/g. Iš gautų rezultatų galima padaryti išvadą, kad  $KK_{0,19}$  yra netinkamas dumbliui po metantanko apdoroti, net ir naudojant dualinę flokuliavimo sistemą, o  $TKK_{0,19/0,0005}$  veikia efektyviai (3.50 pav., 2 kreivė).



**3.49 pav.** Filtravimo greičio priklausomybė nuo flokuliavimo kiekio destabilizuojant UAB „Aukštaitijos vandenys“ nuotekų dumblą po metantanko: 1 – SKF<sub>2</sub>; 2 – disperguotas  $KK_{0,19}$ ; 3 – disperguotas  $KK_{0,19}$  + SAF priedas

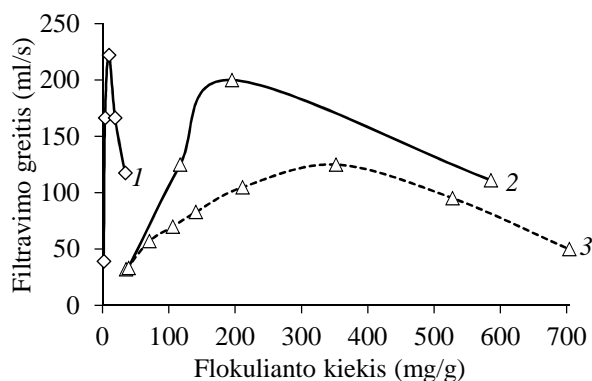


**3.50 pav.** Filtravimo greičio priklausomybė nuo flokuliavimo kiekio, destabilizuojant UAB „Kauno vandenys“ nuotekų dumblą po metantanko: 1 – SKF<sub>2</sub>; 2 – disperguotas TKK<sub>0,19/0,0005</sub>

**Tinklinio katijoninio krakmolo flokuliavimo efektyvumo priklausomybė nuo jo paruošimo būdo ir jo taikymas nuotekų valykloje.** Jau anksčiau minėta, kad nuo flokuliavimo paruošimo būdo kinta jonogeninio krakmolo katijoninių grupių prieinamumas, dalelių dydis, brinkumas, o tai daro tiesioginę įtaką flokuliaciniam efektyvumui. Flokuliantai ruošti jų vandenines suspensijas veikiant šlyties jėgomis dispergatoriumi Ultra Turrax T25, tačiau tokiu būdu paruoštų flokuliavimų koncentracija neviršija 8 proc. (pagal sausas medžiagas). Kadangi disperguoto TKK<sub>0,19/0,0005</sub> flokuliavimo optimalus kiekis efektyviai flokuliacijai pasiekti yra gana didelis (apie 60–70 mg/g), todėl naudoti „skystos“ formos flokuliavimą yra nelabai patogiu, reikia didelių paruošto flokuliavimo kiekių, išauga transportavimo kaštai. Todėl buvo pasirinktas kitas TKK flokuliavimo paruošimo būdas – naudojant dviejų sraigtų ekstruderį (Kraus Maffei, ZE25UTX). Palyginta TKK<sub>0,19/0,0005</sub> flokuliavimo paruošimo dviejuose skirtinguose įrenginiuose (dispergatoriuje ir ekstruderyje) įtaka gauto produkto flokuliaciniam efektyvumui destabilizuojant veikliojo perteklinio nuotekų dumblo suspensiją (3.51 pav.). Matyti, kad ekstruduotas TKK („kietos“ formos flokuliavimas), net esant dideliems flokuliavimo kiekams, nepasiekia tokio pat efektyvumo, kaip disperguotas TKK: filtravimo greitis, esant tam pačiai dozei (100 mg/g), yra 1,6 karto mažesnis – siekia tik 68 ml/s. Taigi ekstruduoto TKK flokuliacinis efektyvumas yra mažesnis negu „skystos“ formos TKK flokuliavimo. Flokuliacinio efektyvumo sumažėjimą galėjo nulemti tai, kad ekstrudavimo metu TKK yra veikiamas ne tik didelėmis šlyties jėgomis, bet ir aukšta temperatūra, taip pat naudojama pusiau sausa fizikinė modifikacija, todėl granulės labiau susmulkinamos, palyginti su flokuliavimu, ruoštu disperguojant TKK<sub>0,19/0,0005</sub> vandeninę suspensiją. Tai patvirtina ir išmatuotas TKK flokuliavimo dalelių dydis po fizikinio modifikavimo dispergatoriumi ir ekstruderiu, kur atitinkamai nustatytas dalelių dydis yra 3,6 μm (PI = 1,178) ir 2,9 μm (PI = 1,026). Mažesnės dalelės gali nulemti smulkesnių flokuliavimų susidarymą, dėl to ir sumažėja filtravimo greitis. Tačiau, net esant mažesniai flokuliaciniam efektyvumui, TKK<sub>0,19/0,0005</sub> yra geresnis ir patogesnis technologiniu požiūriu, kadangi tai produktas, kuris gaunamas didesnės koncentracijos (sudaro iki 80 proc. veikliosios medžiagos), yra sausas, todėl patogiau



transportuoti ir dozuoti, taip pat galima ilga laikymo trukmė, negenda, todėl jo nereikia konservuoti.



**3.51 pav.** Filtravimo greičio priklausomybė nuo flokulianto kiekio, tankinant UAB „Sudūvos vandenys“ veiklųjį perteklinį nuotekų dumblą, kai naudojama: 1 – SKF<sub>2</sub>; 2 – disperguotas TKK<sub>0,23/0,0005</sub>; 3 – ekstruduotas TKK<sub>0,23/0,0005</sub>

Skystas TKK<sub>0,19/0,0005</sub> flokuliantas išbandytas UAB „Kauno vandenys“ nuotekų valykloje, naudojant jį vietoje sintetinio katijoninio flokulianto ir nekeičiant įprasto technologinio proceso. Gamybinio bandymo aktas pateiktas prieduose (1 priedas). Bandymo metu nustatyta, kad, naudojant TKK flokuliantą, veikliojo perteklinio nuotekų dumblo tirštinimo procesas vyksta be trikdžių. Krakmolinio flokulianto efektyvumas vertintas vizualiai, stebint susidariusias flokules ant juostinio dumblo tankintuvo ir nustačius flokulių ir filtrato kokybinius rodiklius. Gauti tankinto dumblo naudojant TKK<sub>0,19/0,0005</sub> flokuliantą parametrai yra panašūs į tankinto dumblo naudojant SKF<sub>2</sub>: sutankinimo laipsnis – 2,41, sutankinto dumblo drėgmė – 96,4 proc., filtrato sausų medžiagų kiekis – 1,06 g/l. Pastebėtas tik vienas TKK flokulianto trūkumas: reikia daug didesnio jo kiekio – 52 kg/t<sub>SM</sub>, kai SKF – 2 kg/t<sub>SM</sub>. Tačiau TKK<sub>0,19/0,0005</sub> flokuliantas pasižymi kitais privalumais, tokiais kaip bioskaidumas, yra gaunamas iš atsinaujinančių gamtos išteklių, flokulianto gamyba be atliekų. Taip pat svarbu išskirti tai, kad galima naudoti toliau apdorojant tankintą TKK nuotekų dumblą metantankuose, t. y., jį pūdant anaerobinėmis sąlygomis, galimas didesnis biodujų kiekio susidarymas.

TKK<sub>0,19/0,0005</sub> flokulianto dozė galima sumažinti naudojant flokuliantų mišinius (3.15 lent.). Išbandytas TKK/KK mišinių flokuliacinis efektyvumas destabilizuojant nuotekų dumblą. Iš 3.17 lentelės matyti, kad tai nepasiteisino kaip naudojant modelines sistemas – net pablogino filtravimo greitį (TKK/KK santykis 2 : 1), kitu atveju skirtumo beveik nėra. Todėl KK priedo buvo atsisakyta ir vietoj jo bandyta pridėti sintetinio katijoninio flokulianto. SKF įdėta tik 10 proc. nuo jo efektyvios dozės (SKF<sub>10 proc.</sub>), tai atitinka 0,2 mg/g. Destabilizuoto nuotekų dumblo naudojant TKK/SKF<sub>10 proc.</sub> filtravimo greitis pagerėjo net 41 proc., esant TKK<sub>0,19/0,0005</sub> flokulianto dozei 50 mg/g. SKF priedas taip pat sumažino ir flokulianto dozę – reikia 29 proc. mažesnio flokulianto kiekio tam pačiam filtravimo greičiui (40 ml/s) pasiekti.

**3.17 lentelė.** Destabilizuoto  $TKK_{0,19/0,0005}$  flokuliantu nuotekų dumblo filtravimo greitis, esant 50 mg/g flokulianto kiekiui

Flokuliantas	Filtravimo greitis, ml/s
$TKK_{0,19/0,0005}$	29
$KK_{0,19}$	14
$TKK_{0,19/0,0005} : KK_{0,19} = 2 : 1$	24
$TKK_{0,19/0,0005} : KK_{0,19} = 3 : 1$	30
$TKK_{0,19/0,0005} : SKF_{10 \text{ proc.}}$	41

### 3.3.2. Bioskaidaus jonogeninio krakmolo flokulianto įtaka nuotekų dumblo pūdymo procesui

Jonogeninio krakmolo flokulianto sintezei atlikti buvo pasirinktas TA kiekis = 0,0005 mol/mol<sub>AGL</sub>, vadinasi, tinklinimas krakmolo bioskaidumui įtakos neturi (3.6 pav., b, 3.8 pav.), todėl reikia atsižvelgti tik į  $PL_{kat}$  (3.6 pav., a ir 3.7 pav.). Gaminant bioskaidų jonogeninio krakmolo flokuliantą,  $PL_{kat}$  turi būti  $\leq 0,30$ . Tai svarbu todėl, kad toliau perdirbant nuotekų dumblą, t. y. po tankinimo proceso, jis patenka į bioreaktorių – metantankus, kur anaerobinėmis sąlygomis vyksta dumblo pūdymo procesas. Metantanke pūdymo metu mikroorganizmams skaidant organines medžiagas, išgaunamos biodujos. Aleksandro Stulginskio universiteto biodujų tyrimo laboratorijoje atlikti su  $KK_{0,30}$  ir SKF tankinto perteklinio veikliojo nuotekų dumblo palyginamieji pūdymo bandymai anaerobinėmis sąlygomis vertikaliuose biodujų reaktoriuose. Pūdymo metu tirta biodujų išėiga ir dujų sudėtis (metano ir sieros vandenilio koncentracijos). Tyrimo metu palaikyta stabili perdirbamos žaliavos mišinio sudėtis ir proceso temperatūra ( $39 \pm 0,5$  °C). Pirmajame tyrimų etape į bioreaktorių buvo pridėti sintetiniu flokuliantu sutankinto dumblo mėginiai, nusistovėjęs biodujų išėigos režimas pasiektas 33 parą ir buvo tęsiamas iki 42 paros. Kontrolinės žaliavos (tankinto dumblo su SKF) biodujų vidutinė išėiga siekė 14,2 l/kg žaliavos ( $B_M$ ) arba 379,0 l/kg sausiosios medžiagos ( $B_{SM}$ ) bei 493,4 l/kg sausiosios organinės medžiagos ( $B_{SOM}$ ) (3.18 lent.). Naudojant  $KK_{0,30}$  nusistovėjusio dumblo pūdymo režimo etape (po 21 paros) iš 1 kg žaliavos gauta didesnė biodujų išėiga: 6 proc. daugiau pagal  $B_M$ , 19 proc. – pagal  $B_{SM}$  ir net 21 proc. – pagal  $B_{SOM}$ . Biodujų sudėtis taip pat geresnė – 0,6 proc. didesnė metano koncentracija, 133 ppm mažiau sieros vandenilio ir didesnė energinė vertė. Reaktoriuje esančio substrato pH viso tyrimo metu buvo stabilus (apie 7,4), tai rodo, kad nuotekų dumblo anaerobinio perdirbimo procesas buvo stabilus. Iš gautų rezultatų galima pasakyti, kad tankinto naudojant  $KK_{0,30}$  nuotekų dumblo pūdymo procesas lengviau ir efektyviau vyksta todėl, kad krakmolinis flokuliantas, skirtingai negu sintetinis, yra bioskaidus ir pūdymo proceso metu suyra.

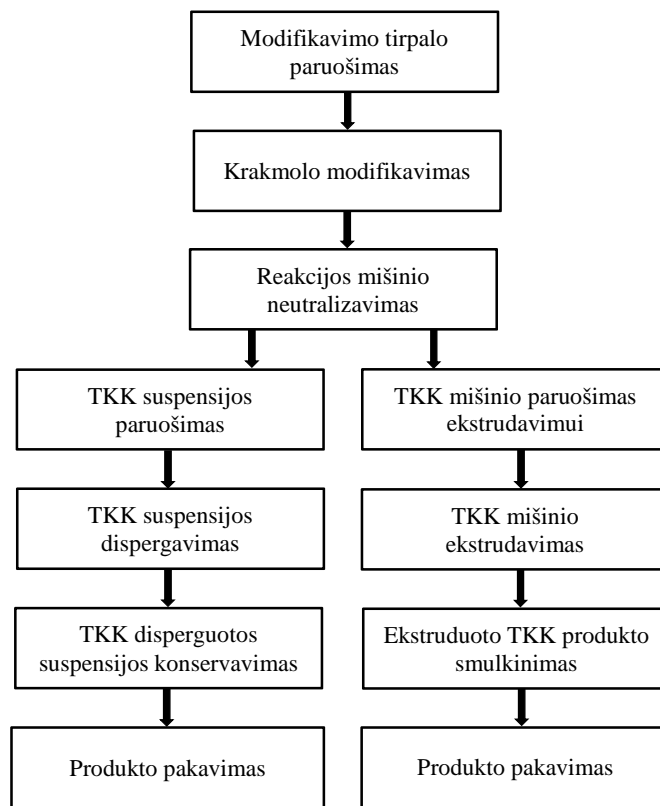
**3.18 lentelė.** Tankinto SKF ar  $KK_{0,30}$  flokuliantais nuotekų dumblo anaerobinio perdirbimo proceso tyrimo rezultatai

Rodikliai	Trumpinys ir matavimo vnt.	SKF	$KK_{0,30}$
Įkrovos sudėtis	SM, proc.	3,75	3,21
	SOM, proc.	76,72	75,50
	Organinė anglis, proc.	39,06	38,04
	Bendras azotas, mg/kg	64400	70000
Įkrovos kiekis	$m$ , g/d	1319	1570
Įkrovos rūgštingumas	pH	5,93	5,69
Substrato rūgštingumas	pH	7,39	7,38
Reaktoriuje palaikoma temperatūra	$T_B$ , °C	38,5 – 39,5	
Tyrimų trukmė	$t$ , d	42	21
Biodujų išeiga	$B_{SM}$ , l/kg SM	378,96	470,49
	$B_{SOM}$ , l/kg SOM	493,38	624,19
	$B_M$ , l/kg žaliavos	14,21	15,10
Biodujų sudėtis	CH <sub>4</sub> , proc.	64,6	65,0
	H <sub>2</sub> S, ppm	1188	1055
Energinė vertė	$E_{SOM}$ , MJ/kg SOM	11,28	14,34

### 3.4. Tinklinio katijoninio krakmolo flokulianto gavimo technologija ir jos patikrinimas pilotinėje įrangoje

#### 3.4.1. Tinklinio katijoninio krakmolo gavimo etapai ir technologinė schema

Tinklinio katijoninio krakmolo flokuliantas gali būti gaminamas tiek „skystos“, tiek „kietos“ formos, pagal poreikį ir technines galimybes. Tinklinio katijoninio krakmolo flokulianto gavimo etapai pavaizduoti 3.52 paveiksle.



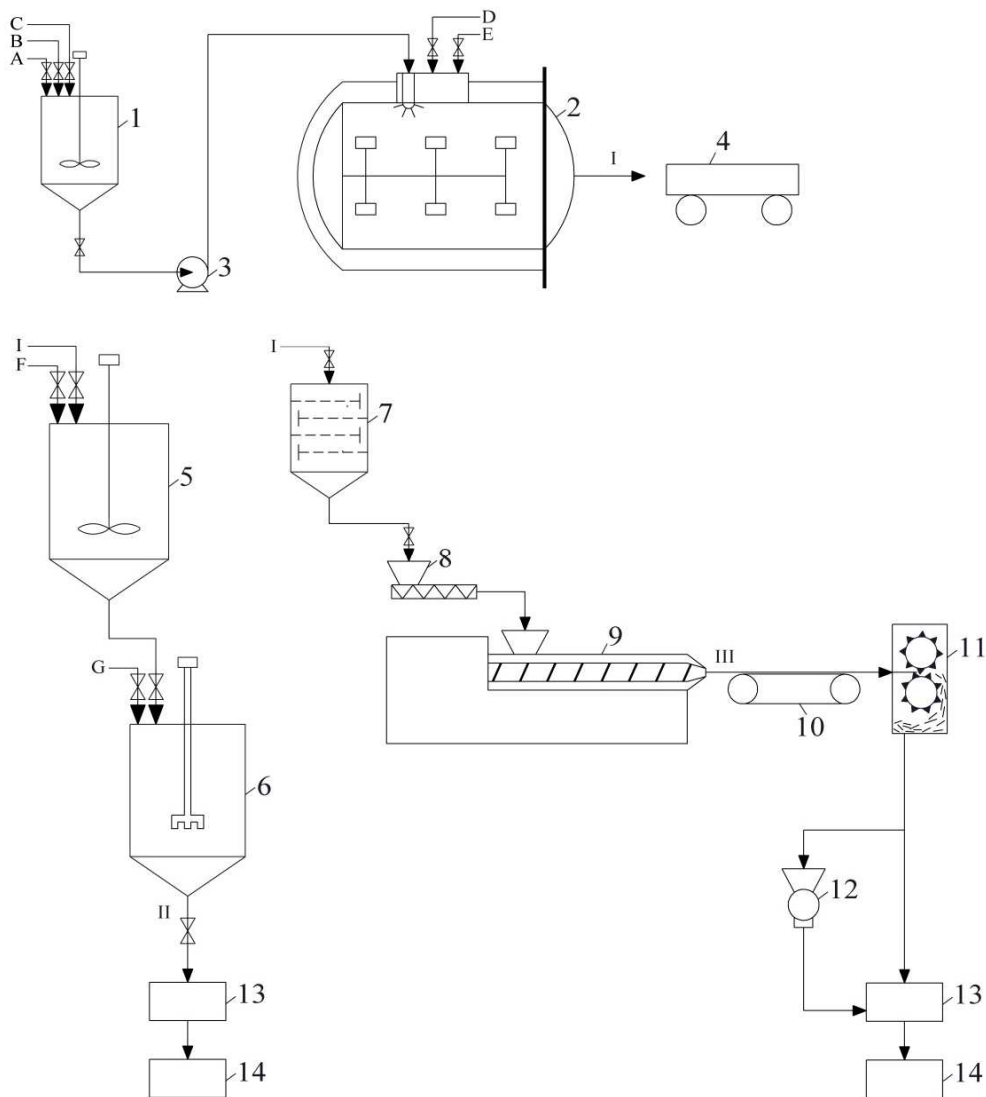
**3.52 pav.** Tinklinio katijoninio flokulianto gavimo etapai

TKK flokulianto gavimas susideda iš 7 etapų. Pirmiausia paruošiamas modifikavimo tirpalas, kurį sudaro katjonizavimo, tinklinimo agentai ir natrio hidroksido vandeninis tirpalas. Paruoštas modifikavimo tirpalas ir gamtinis krakmolas intensyviai sumaišomi. Po to gautas mišinys paliekamas 45 °C temperatūroje 48 val. Po cheminės modifikacijos prieš tolimesnį naudojimą gautas produktas neutralizuojamas iki pH = 7, pvz., citrinos rūgštimi, siekiant išvengti modifikuoto krakmolo destrukcijos ir įrenginių korozijos. Ruošiant „skystos“ formos tinklinio katijoninio krakmolo flokuliantą, pirmiausia jo dalelės išbrinkinamos vandenyje ir tik tada disperguojamos šlyties jėgomis, kurioms veikiant sumažėja TKK dalelių dydis ir padidėja jų paviršiaus plotas, dėl to padidėja katijoninių grupių prieinamumas. TKK suspensijos koncentracija dėl didelės klampos bei ribotų dispergavimo įrangos galimybių gali būti tik  $\leq 8$  proc. pagal veikliąją medžiagą. Priešpaskutiniame etape disperguota TKK suspensija konservuojama, pvz., naudojant natrio metabisulfitą ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), ir gautas produktas gali būti pakuojamas – supilamas į sandarias talpas.

Ruošiant „kietos“ formos TKK flokuliantą, pirmi trys gamybos etapai analogiški. Tada gautas reakcijos produktas sijojamas per 3 mm sietą, kad tolimesnis ekstrudavimo procesas vyktų sklandžiai ir tolygiai. Ekstrudavimo metu tinklinis katijoninis krakmolas veikiamas šlyties jėgomis ir aukšta temperatūra. Gautas produktas – ekstrudatas – susmulkinamas į pasirinkto dydžio granules ir / ar į

miltelius. Kadangi gautas produktas yra sausas, jį konservuoti nėra būtina, todėl iš karto gali būti pakuojamas į drėgmę nepraleidžiančius maišus.

Remiantis TKK flokulianto gavimo etapais, pasiūlyta technologinė schema, kuri pateikta 3.53 paveiksle.



**3.53 pav.** Tinklinio katijoninio flokulianto gavimo technologinė schema: 1, 5 – maišyklė; 2 – reaktorius; 3 – siurblys; 4 – vežimėlis; 6 – dispergatorius; 7 – sijotuvus; 8 – sraigtinis transporteris; 9 – ekstruderis; 10 – juostinis transporteris; 11 – pjaustyklė; 12 – malūnas; 13 – produkto pakavimas; 14 – produkto sandėliavimas. I – Flokulianto pusgaminis-TKK; II – disperguota TKK suspensija; III – ekstruduotas TKK

Technologinės schemos komplektavimas ir įrenginių dydis bei našumas priklauso nuo produkto formos ir kiekio. Kaip nurodyta rekomenduojamoje technologinėje schemoje (3.53 pav.), pirmiausia maišyklėje (1) paruošiamas modifikavimo tirpalas, dozuojant 3 proc. natrio hidroksido tirpalą (A), 65 proc. GTAC (B) ir 99 proc. EPI (C). Į reaktorių (2) suberiamas reikiamas krakmolo (orasausio) (D) kiekis. Tada reaktoriuje intensyviai maišant dozuojamas reikiamas modifikavimo tirpalo kiekis, kuris į reaktorių tiekiamas išcentrinu siurbliu (3). Dozuojama purkštukais, kuriais modifikavimo tirpalas išpurškiamas dulksnos pavidalu, kad modifikavimo agentai tolygiai pasiskirstytų per visą reaktoriaus tūrį, t. y. kad vyktų tolygus krakmolo cheminis modifikavimas. Po cheminės modifikacijos gautas reakcijos produktas neutralizuojamas citrinos rūgštimi (E). Suberiamas apskaičiuotas citrinos rūgšties kiekis pagal molinį santykį:  $C_6H_8O_7 : NaOH$ . Toliau neutralizuotas flokulianto pusgaminiš – TKK granulės (I), tiekiamos, pvz., vežimėliais (4), apdoroti toliau. Gaminant „skystos“ formos TKK flokulantą, pirmiausia paruošiama TKK suspensija – į maišyklę (5) dozuojamas vanduo (F) ir TKK granulės (I), granulėms leidžiama išbrinkti iki pusiausvyros, kartu vykdomas maišymas tolygiai suspensijai palaikyti. Išbrinkusių TKK granulių suspensija savitaka tiekama į dispergavimo įrenginį (6). Priklausomai nuo dispergatoriaus galingumo, TKK suspensija tam tikrą laiką apdorojama veikiant šlyties jėgomis, kol gaunamas norimo dalelių dydžio produktas. Po dispergavimo tame pačiame įrenginyje produktas konservuojamas, įpilamas reikiamas kiekis  $Na_2S_2O_5$  tirpalo (G). Toliau gautas disperguotas TKK produktas – flokuliantas pakuojamas (13) supilant į sandarias talpas ir sandėliuojamas (14).

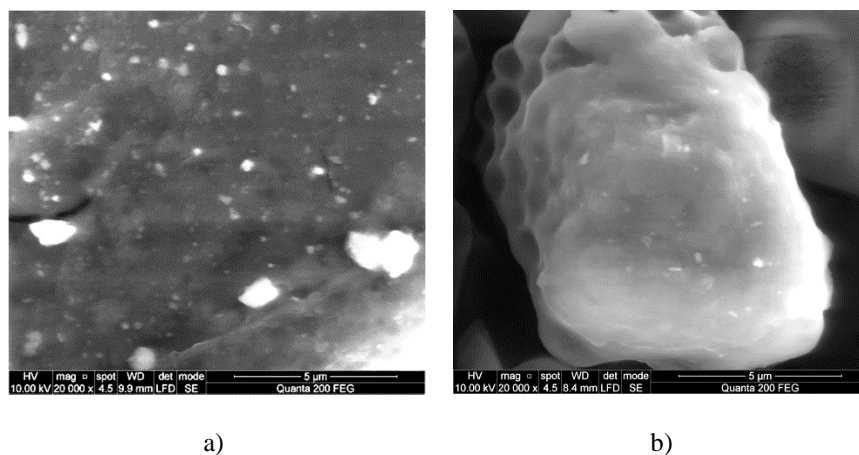
Gaminant „kietos“ formos TKK flokulantą, neutralizuotas flokulianto pusgaminiš (I) pirmiausia turi būti homogenizuojamas, pvz., vibraciniu sijotuvu (7), kur TKK granulės sijojamos pro ne didesnius negu 3 mm sietus – priimama, kad visos TKK granulės vibruojant sietams visiškai homogenizuojamos ir prasijojamos per sietus. Toliau TKK sraigtiniu transporteriu (8) dozuojamas į dviejų sraigtų ekstruderį (9), kur TKK apdorojamas šlyties jėgomis ir aukšta temperatūra. Parenkamas optimalus ekstruderio režimas, priklausomai nuo jo parametrų ir norimo dalelių dydžio produktui gauti. Ekstrudatas (III) ataušinamas ir juostiniu transporteriu (10) tiekiamas smulkininti. Galimi du smulkinimo variantai, priklausomai nuo norimo ekstrudato dalelių dydžio: ekstrudatas gali būti tiekiamas į pjaustyklę (11) – po smulkinimo mažiausias dalelių dydis gali būti 1–10 mm arba pasirinktinai didesnis. Antru variantu ekstrudatas po pjaustyklės toliau tiekiamas į malūną (12), kur gaunamas miltelių pavidalo produktas. Susmulkintas produktas – TKK flokuliantas tiekiamas į pakavimo cechą (13), kur supakuojamas į drėgmės nepraleidžiančius maišus ir sandėliuojamas (14).

### 3.4.2. Tinklinio katijoninio krakmolo flokulianto prototipo gavimas

Krakmolo flokulantų prototipai buvo gauti KTU, naudojant Polimerų chemijos ir technologijos katedros Biopolimerų tyrimų mokslinėje laboratorijoje esančią pilotinę įrangą. Pirmiausiai 5 litrų tūrio Druvatherm® DVT5 („Lödige“, Vokietija) reaktoriuje [143] (3.54 pav.) chemiškai modifikuojamas gamtinis krakmolas. Reaktoriaus kamera užpildoma 1,5 kg orasausio krakmolo (sausų medžiagų kiekis 87–

88 proc.), įjungus intensyvią maišymą (maišyklės greitis 240 aps./min., kapoklės – 3000 aps./min.) ir žaliavą pašildžius iki 30 °C temperatūros, pradedamas krakmolo supurškimas reakcijos mišiniu krakmolas : EPI : GTAC : NaOH : H<sub>2</sub>O, kurio molinis santykis atitinkamai lygus 1 : 0,0005 : 0,2 : 0,04 : 3. Purkštukas sureguliuotas taip, kad purškimo metu būtų sudaromi smulkūs lašeliai – dulksna, tai būtina norint užtikrinti tolygų reagentų paskirstymą ant krakmolo granulių. Krakmolo cheminiam modifikavimui atlikti sunaudota 610 g reakcijos mišinio tirpalo – purškimo greitis 20 įpurškimų per minutę, vieno įpurškimo metu išpurškiamas 2 ml reakcijos mišinio. Intensyviai maišoma 1 val., po to reakcija tęsiama 24 val. sumažinus maišymo intensyvumą (maišyklės 100 aps./min., kapoklės 1000 aps./min.) ir pakėlus temperatūrą iki 45 °C. Gautas produktas – TKK<sub>0,19/0,0005</sub>, neutralizuojamas suberiant 22,1 g citrinos rūgšties ir 0,5 val. intensyviai maišant. TKK<sub>0,19/0,0005</sub> flokulianto pusgaminis iškraunamas ir toliau gali būti naudojamas gaminant „skystos“ arba „kietos“ formos flokuliantą.

„Skystos“ formos TKK<sub>0,19/0,0005</sub> flokuliantas pagamintas smulkinant 10 kg 6 proc. išbrinkintų granulių suspensiją dispergatoriumi Ultra Turrax T50 – smulkinimo trukmė iki 60 min., dispergatoriaus greitis 10 000 aps./min. Paruoštas „skystas“ TKK flokuliantas buvo iš karto sunaudotas tyrimams ir gamybiniam bandymui UAB „Kauno vandenys“ atlikti, todėl papildomai nebuvo konservuojamas. Liofilizuoto bandinio SEM nuotraukose matyti, kad TKK<sub>0,19/0,0005</sub> po dispergavimo sudarytas iš polidispersiškų submikroninio dydžio dalelių (3.54 pav., a).



**3.54 pav.** Liofilizuoto TKK<sub>0,19/0,0005</sub> „skystos“ formos (a) ir ekstruduoto „kietos“ formos (b) flokulianto SEM nuotraukos

10 kg „kietos“ formos (81 proc. sausų medžiagų) TKK<sub>0,19/0,0005</sub> flokulianto pagaminta dviejų sraigčių ekstruderiu ZE25R x 40D UTXi. 3.19 lentelėje pateiktas termomechaninio apdorojimo režimas.

**3.19 lentelė.** TKK<sub>0,19/0,0005</sub> flokulianto gavimo dviejų sraigtų ekstruderyje ZE25R x 40D UTXi darbo režimas

Temperatūra ekstruderio sekcijose, °C				Dozatoriaus	Sraigtų	Našumas,
1	2–5	6–8	12, 13, 25	greitis, aps./min.	greitis, aps./mi n.	kg/val.
20	85	90	140	80	65	3,2

TKK<sub>0,19/0,0005</sub> flokulianto pusgaminio mikrogranulės, turinčios 75 proc. sausų medžiagų, dozuojamos į pirmąją ekstruderio sekciją, kurioje temperatūra siekia 20 °C, kitose sekcijose temperatūra keliama ir paskutinėse sekcijose ji siekia 140 °C. Ekstrudavimo metu palaikomas pastovus TKK<sub>0,19/0,0005</sub> dozavimo ir sraigtų apsisukimo greitis. Jonogeninio krakmolo granulės ekstruderyje kleisterizuojasi ir yra susmulkinamos veikiant šlyties jėgoms, kurios atsiranda besisukant sraigtams. Iš 3.54 pav., b, pateiktos ekstrudato SEM nuotraukos matyti, kad TKK<sub>0,19/0,0005</sub> po dispergavimo sudarytas iš polidispersiškų submikroninio dydžio dalelių agregatų.



## IŠVADOS

1. Eterinant gamtinį krakmolą 2,3-epoksi-propiltrimetilamonio chloridu gautas mikrogranulių formos 2-hidroksi-propiltrimetilamonio krakmolo chloridas – katijoninis krakmolas, kurio pakeitimo laipsnis pagal ketvirtines amoniogrupes yra 0,10–0,54, toliau jis panaudotas sintetinant įvairios cheminės sudėties ir struktūros jonogeninio krakmolo darinius, potencialius flokulantus: riboto brinkumo tinklinį katijoninį krakmolą, amfoterinį krakmolą su karboksi- ir vyraujančiomis ketvirtinėmis amoniogrupėmis bei nestechiometrinius joninius kompleksus.
2. Katijoninio krakmolo darinys, kurio pakeitimo laipsnis pagal katijonines grupes yra 0,1 ir mažesnis, yra bioskaidus, t. y. visiškai suyra per 28 paras. Toliau didinant katijoninio krakmolo pakeitimo laipsnį, bioskaidumas atitinkamai mažėja, ir po 28 parų katijoninio krakmolo, kurio pakeitimo laipsnis yra 0,54, jis siekia tik 1 proc.
3. Išbrinkusias katijoninio krakmolo mikrogranules paveikus šlyties jėgomis, sumažėja jonogeninio krakmolo dalelių dydis, molekulinė masė, kleisterių klampa, padidėja katijoninių grupių prieinamumas polianijonams.
4. Jonogeninių krakmolo flokulantų efektyvumas priklauso nuo flokulianto cheminės sudėties ir jo makromolekulių erdvinės struktūros, katijoninių ir anijoninių grupių kiekio santykio, modifikuoto krakmolo molekulinės masės bei jo paruošimo būdo.
  - 4.1. Kuo didesnis prieinamų katijoninių grupių kiekis darinyje, tuo mažesnis minimalus efektyvus flokulianto kiekis, o flokuliacijos langas – siauresnis.
  - 4.2. Amfoterinio krakmolo didžiausias flokuliacijos efektyvumas yra esant optimaliam katijoninių ir anijoninių grupių santykiui, kuris amfoteriniame krakmole yra 0,29/0,22, o nestechiometriniuose joniniuose kompleksuose – 0,35/0,24.
  - 4.3. Nedisperguotų skirtingos botaninės kilmės jonogeninio krakmolo flokulantų efektyvi flokuliacijos dozė mažėja ir flokuliacijos langas siaurėja, priklausomai nuo krakmolo dalelių dydžio, tokia seka: bulvių > kviečių > kukurūzų > ryžių, o disperguotų jonogeninio krakmolo flokulantų efektyvumas nuo žaliavos botaninės kilmės nepriklauso.
  - 4.4. Tinklinės struktūros jonogeninio krakmolo flokuliantai flokuliacijos metu sudaro didesnio mechaninio atsparumo flokules, palyginti su flokulėmis, gautomis naudojant modifikuoto krakmolo flokuliantus, sudarytus iš linijinių ir šakotų makromolekulių, ar sintetinį katijoninį flokuliantą.
5. Ketvirtinių amoniogrūpių turintis modifikuoto krakmolo flokuliantas, sudarytas iš linijinių, šakotų makromolekulių ir submikroninio dydžio hidrogelių, sąveikauja su destabilizuojamos kaolino suspensijos dalelėmis, mažina jų neigiamą potencialą ir sukuria ant jų priešingo krūvio „dėmes“ arba pirminius

darinius iš priešingo krūvio ženklų hidrogelių ir suspenduotos medžiagos dalelių, taip inicijuojama pakeistų ir nepakeistų dalelių asociacija ir agregacija per flokuliavimo makromolekulių „tiltelius“ arba flokuliavimo hidrogelio daleles – hidrogelio „tiltelius“.

6. Komunalinių nuotekų dumbliui tankinti geriausiai tinka disperguotas tinklinis katijoninis krakmolos. Nepaisant to, kad tinklinio katijoninio krakmolos flokuliavimo dozė efektyviai flokuliacijai pasiekti reikalinga didesnė, palyginti su vandenvalyje naudojamo sintetinio katijoninio flokuliavimo doze, tačiau jis veiksmingas esant įvairiam flokuliavimo kiekiui: flokuliacijos langas net 15 kartų platesnis. Be to, tolimesniame anaerobinio nuotekų dumblo pūdyimo procese iš apdoroto nuotekų dumblo, tankinto naudojant modifikuoto krakmolos flokuliantą, susidaro didesnis biodujų kiekis.
7. Sukurta bioskaidaus modifikuoto krakmolos flokuliantų gavimo technologija. Pagal ją naudojant pilotinę įrangą pagamintas tinklinio katijoninio krakmolos flokuliantų prototipas ir išbandytas Lietuvos vandenvalyje.

## LITERATŪRA

1. APLINKOS APSAUGOS AGENTŪRA. Ataskaita „Nuotekų ir nuotekų dumblo tvarkymas Lietuvoje“. [žr. 2016-12-08]. Prieiga per [http://vanduo.gamta.lt/files/Visuomen%C4%97s%20informavimo%20ataskaita\\_2016.pdf](http://vanduo.gamta.lt/files/Visuomen%C4%97s%20informavimo%20ataskaita_2016.pdf).
2. EUROPOS SAJUNGOS OFICIALUSIS LEIDINYS. Tarybos direktyva 1991 m. gegužės 21 d. dėl miesto nuotekų valymo. [žr. 2016-12-08]. Prieiga per <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/PDF/?uri=CELEX:31991L0271&from=EN>.
3. EUROPOS SAJUNGOS OFICIALUSIS LEIDINYS. Tarybos direktyva 1986 m. birželio 12 d. aplinkos, ypač dirvožemio, apsaugos naudojant žemės ūkyje nuotekų dumblą. [žr. 2016-12-08]. Prieiga per <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/PDF/?uri=CELEX:31986L0278&from=LT>.
4. UNITED STATES CODE, 2010. Title 42 – The Public Health and Welfare, 116:11022. [žr. 2017-04-08]. Prieiga per <https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/USCODE-2010-title42/html/USCODE-2010-title42-chap116.htm>.
5. NTP 12TH REPORT ON CARCINOGENS. Report on carcinogens: carcinogen profiles/US Dept. of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program, 25. 2011. [žr. 2016-12-08]. Prieiga per <http://www.iaff.org/HS/PDF/12th%20Report%20on%20Carcinogens%202011.pdf>.
6. TESTER, R. F., KARKALAS, J., and X. QI. Starch-composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*. 2004, 39, 151-165. Prieiga per doi:10.1016/j.jcs.2003.12.001.
7. RICHARDSON, S. Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose. *Analytica Chimica Acta*. 2003, 497, 27-65. Prieiga per doi:10.1016/j.aca.2003.08.005.
8. LENZ, R. W. *Biodegradable Polymers. Biopolymers I*. Springer Berlin Heidelberg, 1993. 1–40.
9. MAAREL, M. J. E. C., VEEN, B., J. C. M. UITDEHAAG, H. LEEMHUIS and L. DIJKHUIZEN. Properties and applications of starch-converting enzymes of the  $\alpha$  - amylase family. *Journal of Biotechnology*. 2002, 94, 137-155. Prieiga per doi:10.1016/S0168-1656(01)00407-2.
10. TESTER, R. F., and J. KARKALAS. Starch. In: Steinbu`chel, A. (Series Ed.) Vandamme, E. J., De Baets, S., Steinbu`chel, A. (vol. Eds.), *Biopolymers*. 2002, 6, 381-438.
11. WANG, S., Li C., COPELAND L., NIU Q., and S. WANG. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2015, 14(5), 568-585. Prieiga per doi: 10.1111/1541-4337.12143.
12. SRICHUWONG, S., SUNARTI, T. C., MISHIMA, T., ISONO, N., and M. HISAMATSU. Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties. *Carbohydrate Polymers*. 2005, 62(1), 25-34. Prieiga per doi:10.1016/j.carbpol.2005.07.003.
13. LI, J. Y., and Y. AN-I. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. *Journal of Food Engineering*. 2001, 50(3), 141-148. Prieiga per doi:10.1016/S0260-8774(00)00236-3.
14. ASHOGBON, A. O., and E. T. AKINTAYO. Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review. *Starch-Stärke*. 2014, 66(1-2), 41-57. Prieiga per doi: 10.1002/star.201300106.

15. LUNDSTRÖM, L. Polyelectrolyte multilayers of cationic and anionic starch and their use for improving the strength of papers made from mechanical pulps. Royal Institute of Technology (KTH), Department of Fibre and Polymer Technology, Division of Fibre Technology, Stockholm, 2009.
16. GOESAERT, H. Wheat flour constituents: how they impact bread quality, and how to impact their functionality. *Trends Food Science of Technology*. 2005, 16, 12-30. Prieiga per doi:10.1016/j.tifs.2004.02.011.
17. MOAD, G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*. 2011, 36, 218-237, ISSN 0079-6700.
18. BENDORAITIENE, J., KLIMAVICIUTE, R., and A. ZEMAITAITIS. Preparation of high-substituted cationic starch in presence of organic bases. *Starch-Stärke*. 2012, 64, 696-703. Prieiga per doi: 10.1002/star.201200020.
19. THARANATHAN, R. N. Starch – value addition by modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2005, 45(5), 371-384. Prieiga per doi:10.1080/10408390590967702.
20. LIU, H. Functional properties and enzymatic digestibility of cationic and cross-linked cations ae, wx and normal maize starch. Corke H., Ramsden L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1999, 47, 2523-2528. Prieiga per doi:10.1021/jf00113a02.
21. WURZBURG, O. B. Cross-linked starches. Modified starches: properties and uses. CRC Press. 1986, 42-51.
22. WONGSAGONSUP, R., et al. Effect of cross-linking on physicochemical properties of tapioca starch and its application in soup product. *Carbohydrate Polymers*. 2014, 101, 656-665. Prieiga per doi:0.1016/j.carbpol.2013.09.100.
23. SHAH, N., MEWADA R. K., and T. MEHTA. Crosslinking of starch and its effect on viscosity behaviour. *Reviews in Chemical Engineering*. 2016, 32, 265-270. Prieiga per doi: <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0047>.
24. HOSENEY, R. C. Starch, in principles of cereal science and technology. 2nd ed. American Association of Cereal Chemists Ink. 1994, 54-57.
25. KUNIAK, L. Study of the cross-linking reaction between epichlorohydrin and starch. Marchessault R.H. *Starch/Stärke*. 1972, 24, 110-116. Prieiga per doi:10.1002/star.19720240404.
26. KARTHA, K. P. R. Reaction of epichlorohydrin with carbohydrate polymers. Part I. Starch reaction kinetics. Srivastava H. C. *Starch/Stärke*, 1985, 38, 270-276. Prieiga per doi:10.1002/star.19850370806.
27. DUBOIS, I. Structure/rheological properties relations of crosslinked potato starch suspensions. Picton L., Muller G., et al. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, 81, 2480-2489. Prieiga per doi: 10.1002/app.1690.
28. JYOTHI, A. N. Effect of cross-linking with epichlorohydrin on the properties of cassava (*Manihot esculenta Crantz*) starch. Moorthy S. N., Rajasekharen K.N. *Starch/Stärke*. 2006, 58, 292-299. Prieiga per doi:10.1002/star.200500468.
29. MALMSJO, M., THORDARSON, E., APELL, S. P., and FYHR, P. (2010). *U.S. Patent Application No. 13/513,656*.
30. GAO, F., D. LI, C. BI., H., MAO, Z. H., and B. ADHIKARI. Preparation and characterization of starch crosslinked with sodium trimetaphosphate and hydrolyzed by enzymes. *Carbohydrate Polymers*. 2014, 103, 310-318. Prieiga per doi:10.1016/j.carbpol.2013.12.028.
31. HOOVER, R. Effect of cross-linking on functional properties of legume starches. Sosulski F. *Starch/Stärke*. 1986, 38, 149-155. Prieiga per doi:10.1002/star.19860380502.

32. QUAN, Y. Effect of cross-linking on functional properties of cationic corn starch. Kweon M.R., Sosulski F. *Starch/Stärke*. 1997, 49, 458-464. Prieiga per doi:10.1002/star.19970491107.
33. SHIFTAN, D. Change in the V/B polymorph ratio and T1 relaxation of epichlorohydrin crosslinked high amylose starch excipient. Ravenelle F., Mateescu M. A., Marchessault R.H. *Starch/Stärke*. 2000, 52, 186-195. Prieiga per doi:10.1002/1521-379X(200007)52:6/7<186::AID-STAR186>3.0.CO;2-8.
34. GREGA, T., NAJGEBAUER D., SADY, M., and P. TOMASIK. Polymeric Complexes from Casein and Starch Phosphate: Characteristics and Enzyme Susceptibility. *Journal of Polymers and the Environment*, 2004, 12(1), 17-25. Prieiga per doi:1566-2543/04/0100-017/0.
35. SPYCHAJ, T., WILPISZEWSKA, K., and M. ZDANOWICZ. Medium and high substituted carboxymethyl starch: Synthesis, characterization and application. *Starch-Stärke*. 2013, 65(1-2), 22-33. Prieiga per doi:10.1002/star.201200159.
36. SWEEDMAN, M. C., TIZZOTTI, M. J., SCHAFER C., and R. G. GILBERT. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2013, 92, 905-920. Prieiga per doi:10.1016/j.carbpol.2012.09.040.
37. YU, H., and Q. HUANG. Enhanced in vitro anti-cancer activity of curcumin encapsulated in hydrophobically modified starch. *Food Chemistry*. 2010, 119.2: 669-674. Prieiga per <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.07.018>.
38. THOMAS, D. J., and W. A. Atwell. *Starches* Eagan Press, USA, 1999.
39. RADOSTA, S., et al. Properties of low-substituted cationic starch derivatives prepared by different derivatisation processes. *Starch/Stärke*. 2004, 56, 277-287. Prieiga per doi:10.1002/star.200300210.
40. HEINZE, T. Starch derivatives of high degree of functionalization. 7. Preparation of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride starches. Haack V., Rensing S. *Starch/Stärke*. 2004, 54, 288-296. Prieiga per doi:10.1002/star.200600561.
41. KHALIL, M. I. Preparation and evaluation of some cationic starch derivatives as flocculants. Aly A.A. *Starch/Stärke*. 2001, 53, 84-89. Prieiga per doi:10.1002/1521-379X(200102)53:2<84::AID-STAR84>3.0.CO;2-N.
42. GRUBER, E. A new method of preparing cationic derivatives of polysaccharides. Ott T. *Papier*. 1996, 50(4), 157-162.
43. KHALIL, M. I. Preparation and characterization of anion-exchange starches. Waly A., Farag S. *Starch/Stärke*. 1991, 43(9), 349-355. Prieiga per doi:10.1002/star.19910430906.
44. KWEON, M. R. Cationization of Waxy and Normal Corn and Barely Starches by an Aqueous Alcohol Process. Sosulki F.W., Bhirud P.R. *Starch/Stärke*, 1997, 2, 59-66. doi:10.1002/star.19970490205.
45. KAVALIAUSKAITE, R., KLIMAVICIUTE R., and A. ZEMAITAITIS. Factors influencing production of cationic starches. *Carbohydrate Polymers*. 2008, 73, 665-675. Prieiga per doi:10.1016/j.carbpol.2008.01.019.
46. HELLWIG, G., BISCHOFF, D., and A. RUBO. Production of cationic starch ethers using an improved dry process. *Starch-Stärke*. 1992, 44(2), 69-74. Prieiga per doi:10.1002/star.19920440210.
47. ŽEMAITAITIENĖ, R. J., and A. ŽEMAITAITIS. *Polimerų kompleksai: mokomoji knyga* – Kaunas, Technologija 2012, 160.
48. ZHANG, M., ZHANG, S., Ju, B., and J. YANG. A review of amphoteric starches in preparation and applications. The Proceedings of the 3rd International Conference on Functional Molecules.

49. LIN, Q., et al. Synthesis, flocculation and adsorption performance of amphoteric starch. *Carbohydrate Polymers*. 2012, 90(1), 275-283. Prieiga per doi:10.1016/j.carbpol.2012.05.035.
50. YANG, Z., et al. Synthesis of amphoteric starch-based grafting flocculants for flocculation of both positively and negatively charged colloidal contaminants from water. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 244, 209-217. Prieiga per doi:10.1016/j.cej.2014.01.083.
51. OMODUNBI, A. A., and E. T. AKINTAYO. Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review. *Starch-Stärke*. 2014, 66(1-2), 41-57. Prieiga per doi:10.1002/star.201300106.
52. PUKKAHUTA, C., SHOBSNGOB, S., and S. VARAVINIT. Effect of osmotic pressure on starch: new method of physical modification of starch. *Starch/Stärke*. 2007, 58, 78-90. Prieiga per doi:10.1002/star.200600.
53. SZYMONSKA, J., KROK, F., and P. TOMASIK. Deep-freezing of potato starch. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2000, 27, 307-314. Prieiga per doi:10.1016/S0141-8130(00)00137-9.
54. HUANG, Z. Q., LU, J. P., LI, X. H., and Z. F. TONG. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*. 2007, 68, 128-135. Prieiga per doi:10.1016/j.carbpol.2006.07.017.
55. HAN, Z., ZENG X., ZHAN, B., and S. YU. Effect of pulsed electric fields (PEF) treatment on the properties of corn starch. *Journal of Food Engineering*. 2009, 93, 318-323. Prieiga per doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.01.040.
56. CHIU, C.W., SCHIERMEYER, E., THOMAS, D. J., and M. B. SHAH. Thermally inhibited starches and flours and process for their production. U.S. Patent 5. 1998. P. 676-725.
57. LIM, S. T., HAN, J. A., LIM, H. S., and J. N. BEMILLER. Modification of starch by dry heating with ionic gums. *Cereal Chemistry*. 2002, 79, 601-606.
58. STEENEKEN, P. A. M., and A. J. J. WOORTMAN. Superheated starch: a novel approach towards spreadable particle gels. *Food Hydrocolloids*. 2009, 23, 394-405. Prieiga per doi:10.1016/j.foodhyd.2008.01.006.
59. BOLTO, B., and J. GREGORY. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*. 2007, 41, 2301-2324. Prieiga per doi:10.1016/j.watres.2007.03.012
60. DAHLGREN, M. A. G. *Langmuir*. 1994;10:1580.
61. HOOGEVEEN, N. G., STUART, M. A. C., FLEER, G. J. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1996;182:133.
62. SUKHISHVILI, S. A., and S. GRANICK. *Journal of Chemical Physics*. 1998;109:6861.
63. PELTON, R. H. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1986;111:475.
64. FLEER, G. J., and J. Lyklema. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1974;46:1.
65. CASKEY, J. A., and R. J. PRIMUS. (1986). The effect of anionic polyacrylamide molecular conformation and configuration on flocculation effectiveness. *Environmental Progress*, 5(2), 98-103. Prieiga per doi: 10.1002/ep.670050210.
66. KLEIMANN, J., GEHIN-DELVAL, C., AUWETER, H., and M. BORKOVEC. Superstoichiometric charge neutralization in particle-polyelectrolyte systems. *Langmuir*. 2005, 21(8), 3688-3698. Prieiga per doi: 10.1021/la046911u.
67. GUCHT, J., SPRUIJT, E., LEMMERS, M., and M. A. COHEN. Polyelectrolyte complexes: Bulk phases and colloidal systems. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011, 361, 407-422. Prieiga per doi:10.1016/j.jcis.2011.05.080.
68. NYSTRÖM, R., BACKFOLK, K., ROSENHOLM, J. B., and K. NURMI. The effect of pretreatment of calcite dispersions with anionic sodium polyacrylate on their fl The

- effect of pretreatment of calcite dispersion *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003, 262, 48-54. Prieiga per doi:10.1016/S0021-9797(03)00211-X.
69. NYSTRO, R. S., ROSENHOLM, J. B., and K. NURMI. Flocculation of Semidilute Calcite Dispersions Induced by Anionic Sodium Polyacrylate Cationic Starch Complexes. *Langmuir*. 2003, 19, Prieiga per 3981-3986. doi:10.1021/la034037j.
  70. MIHAI, M., and E. S. DRAGAN. Chitosan based nonstoichiometric polyelectrolyte complexes as specialized flocculants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009, 346, 39-46. Prieiga per doi:10.1016/j.colsurfa.2009.05.021.
  71. DINU, I. A., MIHAI, M., and E. S. DRAGAN. Comparative study on the formation and flocculation properties of polyelectrolyte complex dispersions based on synthetic and natural polycations. *Chemical Engineering Journal*. 2010, 160, 115-121. Prieiga per doi:10.1016/j.cej.2010.03.018.
  72. YANG, Z., et al. Flocculation of both anionic and cationic dyes in aqueous solutions by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide. *Journal of Hazardous Materials*. 2013, 254-255, 36-45. Prieiga per doi:10.1016/j.jhazmat.2013.03.053.
  73. YANG, R., LI, H., HUANG, M., YANG, H., and A. LI. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water Research*. 2016, 95, 59-89. Prieiga per <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.068>.
  74. LI, J., JIAO, S., ZHONG, L., PAN, J., and Q. MA. Optimizing coagulation and flocculation process for kaolinite suspension with chitosan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013, 428, 100-110. Prieiga per doi:10.1016/j.colsurfa.2013.03.034.
  75. VERT, M. Degradable polymers in a living environment: Where do you end up? *Polymer International*. 2002, 51, 840-844. Prieiga per doi:10.1002/pi.903.
  76. TERAMOTO, N., MOTOYAMA, T., YOSOMIYA, R., and M. SHIBATA. Synthesis, thermal properties, and biodegradability of propyl-etherified starch. *European Polymer Journal*. 2003, 39, 255-261. Prieiga per doi:10.1016/S0014-3057(02)00199-4.
  77. ZHANG, J. F., and X. Z. SUN. Mechanical properties of PLA/starch composites compatibilized by maleic anhydride. *Biomacromolecules*. 2004, 5, 1446-1451. Prieiga per doi:10.1021/bm0400022.
  78. SCHWACH, E., and L. AVÉROUS. Starch-based biodegradable blends: Morphology and interface properties. *Polymer International*. 2004, 53, 2115-2124. Prieiga per doi:10.1002/pi.1636.
  79. TOMASIK, P., and C. H. SCHILLING. Chemical modification of starch. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. 2004, 59, 175-403. Prieiga per doi:10.1016/S0065-2318(04)59005-4.
  80. SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L., ARAB-TEHRANY, E., CHÁFER, M., GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C., and A. CHIRALT. Active Edible and Biodegradable Starch Films. *Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology*. 2015, 717-734. Prieiga per doi:10.1007/978-3-319-16298-0\_74.
  81. ESPINACH, F. X., et al. Flexural properties of fully biodegradable alpha-grass fibers reinforced starch-based thermoplastics. *Composites Part B: Engineering*. 2015, 81, 98-106. Prieiga per doi:10.1016/j.compositesb.2015.07.004.
  82. GARCÍA, N. L., et al. Biodegradable materials from grafting of modified PLA onto starch nanocrystals. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, 97(10), 2021-2026. Prieiga per doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.032.
  83. LU, D. R., XIAO, C. M., and S. J. XU. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letters*. 2009, 3(6), 366-375. Prieiga per doi:10.3144/expresspolymlett.2009.46.

84. HELLOWIG, G., BISCHOFF, D., and A. RUBO. Production of cationic starch ethers using an improved dry process. *Starch-Stärke*. 1992, 44(2), 69-74. Prieiga per doi:10.1002/star.19920440210.
85. PAL, S., MAL, D., and R. P. SINGH. Cationic starch: an effective flocculating agent. *Carbohydrate Polymers*. 2005, 59(4), 417-423. Prieiga per doi:10.1016/j.carbpol.2004.06.047.
86. KÄKI, J., et al. (2007). U.S. Patent No. 7,186,823. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
87. KHALIL, M. I., and S. FARAG. Preparation of some cationic starches using the dry process. *Starch/Stärke*. 1998, 50(6), 267-271. Prieiga per doi:10.1002/(SICI)1521-379X(199806)50:6<267::AID-STAR267>3.0.CO;2-W.
88. PRADO, H. J., and M. C. MATULEWICZ. Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications. *European Polymer Journal*. 2014, 52, 53-75. Prieiga per doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.12.011.
89. MERTA, J., and P. STENIUS. Interactions between cationic starch and mixed anionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999, 149(1), 367-377. Prieiga per doi:10.1016/S0927-7757(98)00418-X.
90. CARLUCCI, G., and A. GAGLIARDINI (2015). U. S. Patent No. 8,933,294. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
91. HANSEL, P. A., R. G. RIEFLER, and B. J. STUART. Efficient flocculation of microalgae for biomass production using cationic starch. *Algal Research*. 2014, 5, 133-139.
92. HAACK, V., HEINZE, T., OELMEYER, G., and W. M. KULICKE. Starch derivatives of high degree of functionalization, 8. Synthesis and flocculation behavior of cationic starch polyelectrolytes. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2002, 287(8), 495-502. Prieiga per doi: 10.1002/1439-2054(20020801)287:8<495::AID-MAME495>3.0.CO;2-K.
93. RIAUKA, A. Anijoninių dažiklių sorbcija katijoninių grupių turinčiu krakmolu. *Daktaro disertacija*. Kaunas, 2006.
94. WANG, J. P., YUAN, S. J. WANG, Y. and H.Q. YU. Synthesis, characterization and application of a novel starch-based flocculant with high flocculation and dewatering properties. *Water Research*. 2013, 47(8), 2643-2648. Prieiga per <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.050>.
95. BRATSKAYA, S., SCHWARZ, S., LIEBERT, T., and T. HEINZE. Starch derivatives of high degree of functionalization: 10. Flocculation of kaolin dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 254(1), 75-80. Prieiga per doi:10.1016/j.colsurfa.2004.11.030.
96. SHIRZAD-SEMSAR, M., SCHOLZ, S., and W. M. KULICKE. Cationic starches as substitute for synthetic cationic flocculants in solid-liquid separation of harbor sludge. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007, 111(29), 8641-8648. Prieiga per doi:0.1021/jp0702705.
97. SABLEVICIENE, D., KLIMAVICIUTE, R., BENDORAITIENE, J., and A. ZEMAITAITIS. Flocculation Properties of High-substituted Cationic Starches. *Colloids and Surfaces*. 2005, 259, 23-30. Prieiga per doi:10.1016/j.colsurfa.2005.02.004.
98. ŠABLEVIČIENĖ, D. Katijoninio krakmolo sandaros įtaka flokuliacinėms savybėms. *Daktaro disertacija*. Kaunas, 2006.
99. VANDAMME, D., FOUBERT, I., MEESCHAERT, B., and K. MUYLAERT. Flocculation of microalgae using cationic starch. *Journal of Applied Phycology*. 2010, 22, 525-530, 2010. Prieiga per doi: 10.1007/s10811-009-9488-8.



100. LETELIER-GORDO, C. O., et al. Effective harvesting of the microalgae *Chlorella protothecoides* via bioflocculation with cationic starch. *Bioresource Technology*. 2014, 167, 214-218. Prieiga per <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.014>.
101. ADAMONYTĖ I., MISEVIČIENĖ S. *Vandentvarka: mokomoji knyga*, ASU, Akademija 2012 m.
102. KAUNO VANDENYS. Vandens valymas. [žr. 2016-12-08]. Prieiga per <https://www.kaunovandenys.lt/SitePages/VandensValymas.aspx>.
103. DUMBLO TVARKYMO LIETUVOJE INVESTICINĖ PROGRAMA, Galimybių studija II tomas. 2006 m. [žr. 2016-12-08]. Prieiga per [http://www.taurage.lt/taurage/m/m\\_files/wfiles/file508.pdf](http://www.taurage.lt/taurage/m/m_files/wfiles/file508.pdf).
104. SREEKRISHNAN, T. R., KOHLI, S., and V. RANA. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques—a review. *Bioresource Technology*. 2004, 95(1), 1-10. Prieiga per <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2004.02.010>.
105. BENDORAITIENE, J., KAVALIAUSKAITE, R., KLIMAVICIUTE, R., and A. ZEMAITAITIS. Peculiarities of starch cationization with glycidyltrimethylammonium chloride. *Starch-Stärke*. 2006, 58(12), 623-631. Prieiga per doi: 10.1002/star.200600541.
106. STOJANOVIC, Z., JEREMIC, K., JOVANOVIC, S., and M. D. LECHNER. A comparison of some methods for the determination of the degree of substitution of carboxymethyl starch. *Starch-Stärke*. 2005, 57, 79-83. Prieiga per doi:10.1002/star.200400342.
107. FROST, K., et al. Crystallinity and structure of starch using wide angle X-ray scattering. *Carbohydrate Polymers*. 2009, 78(3), 543-548. Prieiga per doi:10.1016/j.carbpol.2009.05.018.
108. CHAISAWANG, M., and M. UPHANTHARIKA. Effects of guar gum and xanthan gum additions on physical and rheological properties of cationic tapioca starch. *Carbohydrate Polymers*. 2005, 61(3) 288-295. Prieiga per doi:10.1016/j.carbpol.2005.04.002.
109. MANDALA, I. G., and E. BAYAS. Xanthan effect on swelling, solubility and viscosity of wheat starch dispersions. *Food Hydrocolloids*. 2004, 18(2), 191-201. Prieiga per doi:10.1016/S0268-005X(03)00064-X.
110. IKA®. Laboratory equipment. T 25 digital ULTRA-TURRAX. [žr. 2016-12-08]. Prieiga per [http://www.ika.com/owa/ika/catalog.product\\_detail?iProduct=3725000&iCS=1](http://www.ika.com/owa/ika/catalog.product_detail?iProduct=3725000&iCS=1).
111. KRAUSS MAFFEI BERSTORFF. ZE UTXi laboratory extruder for advanced development tasks. [žr. 2016-12-08]. Prieiga per <http://www.kraussmaffeiberstorff.com/en/laboratory-extruder-ze-utxi.html>.
112. SEONG-HOON Yoon. Capillary Suction Time, CST (Method 2710G, APHA, 1998). *Membrane Bioreactor Processes: Principles and Applications*. 2016. [žr. 2016-12-08]. Prieiga per <http://onlinemembr.info/fouling/capillary-suction-time-cst-method-2710g-apha-1998/>.
113. ГОЛОВТЕЕВА, А. А., КУЦИДИ, Д. А., and Л. Б. САНКИН. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха. М.: *Легкая и пищевая промышленность*. 1982, 311, 57-59.
114. AACC International. Approved Methods of Analysis, 11th Ed. Method 80-68.01. Determination of Reducing Sugars - Schoorl Method (1999). AACC International, St. Paul, MN, U.S.A. [žr. 2016-12-08]. Prieiga per <http://dx.doi.org/10.1094/AACCIntMethod-80-68.01>.

115. SOLOMON, O. F., and I. Z. CIUTA. Determination de la viscosite intrinseque de solutions de polymeres par une simple determination de la viscosite. *Journal of Applied Polymer Science*. 1962, 6 (24), 683-686. Prieiga per doi: 10.1002/app.1962.070062414.
116. ISO 14855-2:2007(E). Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions—method by analysis of evolved carbon dioxide—part 2: gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory- scale test, ISO 2007. Prieiga per [http://www.iso.org/iso/iso\\_catalogue/catalogue\\_tc/catalogue\\_detail.htm?csnumber=40617](http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=40617).
117. ISO 14851:1999(E)/Cor 1:2005. Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium—method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer, ISO 2005. Prieiga per [http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue\\_tc/catalogue\\_detail.htm?csnumber=25765](http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=25765).
118. WTW Operating Manual, System OxiTop® Control, BA31114e5, 2006 07. [žr. 2016-12-08]. Prieiga per: [http://www.globalw.com/downloads/WQ/oxitop\\_oc\\_100.pdf](http://www.globalw.com/downloads/WQ/oxitop_oc_100.pdf).
119. GENUTIS A., and K. Navickas. *Kietojo biokuro ir bioduju inžinerija / Metodiniai nurodymai laboratoriniams darbams*. Klaipėda: UAB“IDP Solutions“, 2008, 32.
120. JCGM 100:2008. Joint Committee for Guides in Metrology. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement. [žr. 2016-09-18]. Prieiga per [http://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](http://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf).
121. BASRI, S. N., ZAINUDDIN, N., HASHIM, K., and N. A. YUSOF. Preparation and characterization of irradiated carboxymethyl sago starch-acid hydrogel and its application as metal scavenger in aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*. 2016, 138, 34-40. Prieiga per doi:10.1016/j.carbpol.2015.11.028.
122. BULÉON, A., COLONNA, P., PLANCHOT, V., and S. BALL. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*. 1998, 23(2), 85-112. Prieiga per doi:10.1016/S0141-8130(98)00040-3.
123. VIHervaara, T., BRUUN, H. H., BACKMAN, R., and M. PAAKANEN. The effect of different methods of cationisation on the starch granule and its gelatinisation product. *Starch-Stärke*. 1990, 42(2), 64-68. Prieiga per doi: 10.1002/star.19900420210.
124. LOPEZ-RUBIO, A., FLANAGAN, B. M., GILBERT, E. P., and M. J. GIDLEY. A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: A combined XRD and NMR study. *Biopolymers*. 2008, 89(9), 761-768. Prieiga per doi:10.1002/bip.21005.
125. WILLETT, J. L., MILLARD, M. M., and B. K. JASBERG. Extrusion of waxy maize starch: melt rheology and molecular weight degradation of amylopectin. *Polymer*. 1997, 38(24), 5983-5989. Prieiga per doi:10.1016/S0032-3861(97)00155-9.
126. HEITMANN, T., WENZIG, E., and A. MERSMANN. Characterization of three different potato starches and kinetics of their enzymatic hydrolysis by an  $\alpha$ -amylase. *Enzyme and Microbial Technology*. 1997, 20(4), 259-267. Prieiga per doi:10.1016/S0141-0229(96)00121-4.
127. SANTACRUZ, S. Characterisation of cationic potato starch by asymmetrical flow field-flow fractionation. Influence of ionic strength and degree of substitution. *Carbohydrate Polymers*. 2014, 106, 166-171. Prieiga per doi:10.1016/j.carbpol.2014.02.002.
128. AHMADI-ABHARI, S. A., WOORTMAN, J. J., HAMER, R. J., and K. LOOS. Assessment of the influence of amylose-LPC complexation on the extent of wheat starch digestibility by size-exclusion chromatography. *Food Chemistry*. 2013, 141(4), 4318-4323. Prieiga per doi:10.1016/j.foodchem.2013.06.088 .
129. HOANG, N. L., et al. Toward a full characterization of native starch: Separation and detection by size-exclusion chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2008, 1205(1), 60-70. Prieiga per doi:10.1016/j.chroma.2008.07.090.

130. SCHMITZ, S., DONA, A. C., CASTIGNOLLES, P., GILBERT, R. G., and M. GABORIEAU. Assessment of the extent of starch dissolution in dimethyl sulfoxide by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *Macromolecular Bioscience*. 2009, 9(5), 506-514. Prieiga per doi: 10.1002/mabi.200800244.
131. RADOSTA, S., ULBRICH, M., and VORWERG, W. Determination of the mass-specific distribution of the substituents in cationic starch derivatives. *Starch-Stärke*. 2010, 62(6), 294-301. Prieiga per doi:10.1002/star.200900215.
132. BENDORAITIENE, J., SARKINAS, A., DANILOVAS, P. P., RUTKAITE, R., KLIMAVICIUTE, R., and A. ZEMAITAITIS. Cationic starch iodophores. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013, 128(6), 4346-4354. Prieiga per doi:10.1002/app.38657.
133. CIFERRI, A., and S. KUDAIBERGENOV. Natural and Synthetic Polyampholytes, 1. *Macromolecular Rapid Communications*. 2007, 28(20), 1953-1968. Prieiga per doi: 10.1002/marc.200700162.
134. KUDAIBERGENOV, S. E., and A. CIFERRI. Natural and Synthetic Polyampholytes, 2. *Macromolecular Rapid Communications*. 2007, 28(20), 1969-1986. Prieiga per doi: 10.1002/marc.200700197.
135. TSUCHIDA, E., and K. ABE. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes. *Advances in Polymer Science*. 1982, 45. Prieiga per doi: 10.1002/bbpc.198200066.
136. DAHLBERG, A., LARSSON, A., ÅKERMAN, B., and S. WALL 2-(p-toluidino)-6-naphthalene sulfonate as a fluorescent probe for flocculation studies of cationic potato amylopectin and nanosized silica particles. 2. Flocculation by binding of nanosized silica particles. *Colloid and Polymer Science*. 1999, 277(5), 436-445. Prieiga per doi:10.1007/s003960050406.
137. BEKTUROV, E. A., KHAMZAMULINA, R. E., REINISCH, G., JAEGER, W., and Z. K. BELGIBAEVA. Complexation of poly (dimethyl diallyl ammonium chloride) with 1-anilino-8-naphthalene sulfo acid in solution. *Acta Polymerica*. 1984, 35(7), 521-523. Prieiga per doi: 10.1002/actp.1984.010350710.
138. SZYGUŁA, A., GUIBAL, E., PALAĆÍN, M. A., RUIZ, M., and A. M. SASTRE. Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation–flocculation using chitosan. *Journal of Environmental Management*. 2009, 90(10), 2979-2986. Prieiga per doi:10.1016/j.jenvman.2009.04.002.
139. RAZALI, M. A. A., AHMAD, Z., AHMAD, M. S. B., and A. ARIFFIN. Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation. *Chemical Engineering Journal*. 2011, 166(2), 529-535. Prieiga per <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.011>.
140. GREGORY, J., and S. Barany. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011, 169(1), 1-12. Prieiga per <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2011.06.004>.
141. BESRA, L., SENGUPTA, D. K., ROY, S. K., and P. AY. Influence of polymer adsorption and conformation on flocculation and dewatering of kaolin suspension. *Separation and Purification Technology*. 2004, 37(3), 231-246. Prieiga per <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.001>.
142. LEMANOWICZ, M., JACH, Z., KILIAN, E., and A. GIERCZYCKI. Ultra-fine coal flocculation using dual-polymer systems of ultrasonically conditioned and unmodified flocculant. *Chemical Engineering Journal*. 2011, 168(1), 159-169. Prieiga per <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.057>.
143. LÖDIGE PROCESS TECHNOLOGY. [žr. 2016-12-08]. Prieiga per <http://www.bickel-wolf.com/files/lieferanten/LOEDIGE%20Mischtechnik/dokumente/BR-TEC-GER-THERMAL-GLP200706.pdf>.

## MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

### Straipsniai Clarivate Analytics Web of Science duomenų bazės leidiniuose su citavimo indeksu

1. Lekniūtė-Kyzikė, Edita; Bendoraitienė, Joana; Danilovas, Paulius Pavelas; Žemaitaitis, Algirdas. A novel way to obtain effective cationic starch flocculants // Desalination and water treatment. Philadelphia, PA: Taylor & Francis. ISSN 1944-3994. 2016, vol. 57, iss. 00, p. [1-11]. [Science Citation Index Expanded (Web of Science)]. [IF: 1,173; AIF: 2,453; IF/AIF: 0,478; Q3; 2014 Journal Citation Reports® Science Edition (Thomson Reuters, 2016)].
2. Klimavičiūtė, Rima; Bendoraitienė, Joana; Lekniūtė, Edita; Žemaitaitis, Algirdas. Non-stoichiometric complexes of cationic starch and 4-sulfophthalic acid and their flocculation efficiency // Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects. Amsterdam: Elsevier Science. ISSN 0927-7757. 2014, Vol. 457, p. 180-188. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Chemical Abstracts (CAplus); Compendex; Science Direct]. [IF: 2,752; AIF: 4,438; IF/AIF: 0,620; Q2; 2014 Journal Citation Reports® Science Edition (Thomson Reuters, 2016)].
3. Lekniūtė, Edita; Pečiulytė, Laura; Klimavičiūtė, Rima; Bendoraitienė, Joana; Žemaitaitis, Algirdas. Structural characteristics and flocculation properties of amphoteric starch // Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects. Amsterdam: Elsevier science. ISSN 0927-7757. 2013, Vol. 430, p. 95-102. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Chemical Abstracts (CAplus); Compendex; Science Direct]. [IF: 2,354; AIF: 4,301; IF/AIF: 0,547; Q2; 2013 Journal Citation Reports® Science Edition (Thomson Reuters, 2016)].

### Kituose recenzuojamuose mokslo leidiniuose paskelbti straipsniai

#### Konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbti straipsniai

1. Lekniūtė, Edita; Bendoraitienė, Joana. Ionogenic starch flocculants // Polymar 2013: 1st international conference in polymers with special focus in early stage researchers / Editors: Jose M. Lagaron, [et al.]. Castello de la Plana: Publicacions de la Universitat Jaume I, 2013, ISBN 9788480219426. p. 163-164.
2. Lekniūtė, Edita; Bendoraitienė, Joana. Flocculation properties of cationic starch dependence on the degree of substitution // BIOPOL 2013: 4th International conference on biodegradable and biobased polymers, 1-3 October, 2013, Rome, Italy [elektroninis išteklius]. Rome: [s.n.], 2013. p. [1-2].
3. Lekniūtė-Kyzikė, Edita; Bendoraitienė, Joana. Enzymatic degradation of starch and its cationic derivatives // Chemistry and chemical technology 2015: programme and proceedings of the international conference, Vilnius, Lithuania, January 23, 2015 / Vilnius University, Lithuanian Academy of Sciences, Kaunas University of Technology, Center for Physical Sciences and Technology. [S.l.: s.n., 2015], ISBN 9786094594618. p. 308-310.

4. Lekniutė, Edita; Bendoraitienė, Joana. Cationic flocculants based on starches from various botanical sources // Chemistry and chemical technology: proceedings of the international conference, 25 April, 2014 / Kaunas University of Technology. Kaunas: Technologija, 2014. ISSN 2351-5643. 2014, p. 345-349.

#### **Periodiniuose leidiniuose ir vienkartinuose straipsnių rinkiniuose ir kt. paskelbti straipsniai**

1. Moskva, V. V.; Litviak, B. V.; Bendoraitienė, Joana; Lekniutė-Kyzikė, Edita. Технология получения модифицированных крахмалов холодного набухания с регулируемыми свойствами для хозяйственного комплекса // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя аграрных навук = Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия аграрных наук = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Agrarian series. Мінск: Беларуская навука. ISSN 1817-7204. 2016, vol. 2, p. 114-122.

#### **Patentai**

1. Žemaitaitis, Algirdas; Bendoraitienė, Joana; Lekniutė, Edita. WO 2015137791 A1. Modified starch flocculant and method of producing thereof: international application / Inventors: Algirdas Zemaitaitis, Joana Bendoraitiene, Edita Lekniute, Applicant: Kaunas University of Technology. 2015-09-17. 28 p. [Espacenet].
2. Žemaitaitis, Algirdas; Bendoraitienė, Joana; Lekniutė, Edita. LT 6229 B. Modifikuoto krakmolo flokuliantas ir jo gamybos būdas / Išradėjai: Algirdas Žemaitaitis, Joana Bendoraitienė, Edita Lekniutė; Pareiškėjas: Kauno technologijos universitetas. 2015-10-26. 4 p. [Lietuvos Respublikos patentų duomenų bazė].
3. Žemaitaitis, Algirdas; Pečiulytė, Laura; Lekniutė, Edita; Narmontaitė, Indrė. LT 5926 B. Katijoninio krakmolo flokuliantas ir jo gavimo būdas / išradėjai: Algirdas Žemaitaitis, Laura Pečiulytė, Edita Lekniutė, Indrė Narmontaitė; pareiškėjas: Kauno technologijos universitetas. 2013-04-25. 12 p. [Lietuvos Respublikos patentų duomenų bazė; Lietuvos Respublikos patentų duomenų bazė].

#### **Tarptautinių konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbtos tezės**

1. Bendoraitienė, Joana; Moskva, V. V.; Lekniutė-Kyzikė, Edita; Pociūtė, Brigita; Litvjak, V.V. Cationic starch obtained by reactive extrusion // International conference of Lithuanian Society of Chemistry : Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius, Lithuania, April 28-29, 2016 : book of abstracts / Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Lietuvos mokslų akademija, Kauno technologijos universitetas. [S.l.: s.n, 2016], ISBN 9786099551135. p. 241.
2. Lekniutė-Kyzikė, Edita; Bendoraitienė, Joana; Danilovas, Paulius Pavelas; Moskva, V.; Litviak, V. Cationic starch flocculant obtained by extrusion process // Baltic polymer symposium 2015 : Sigulda, Latvia, September 16-18 : programe

- and proceedings / Riga Technical University Institute of Polymer Materials. Riga: Riga Technical University Institute of Polymer Materials, 2015, ISBN 9789934542121. p. 111.
3. Lekniutė-Kyzikė, Edita; Bendoraitienė, Joana; Žemaitaitis, Algirdas. Influence of chemical modification for biodegradability of starch derivatives // Polysaccharides and polysaccharide-based advanced materials: from science to industry : 4th EPNOE international polysaccharide conference, 19-22 October, 2015, Warsaw, Poland : book of abstracts Lodz: Institute of Biopolymers and Chemical Fibres, 2015. p. 209.
  4. Moskva, V.; Litvjak, V.; Bendoraitienė, Joana; Lekniutė-Kyzikė, Edita. Impact of extrusion process on the molecular weight characteristics of potato starch // Polysaccharides and polysaccharide-based advanced materials: from science to industry : 4th EPNOE international polysaccharide conference, 19-22 October, 2015, Warsaw, Poland : book of abstracts Lodz: Institute of Biopolymers and Chemical Fibres, 2015. p. P-24.
  5. Lekniutė, Edita; Bendoraitienė, Joana. Biodegradable flocculants based on cationic starches // Baltic polymer symposium 2014 : Laulasmaa, Estonia, September 24-26, 2014 : program and abstracts / Tallinn University of Technology. Tallinn: Tallinn University of Technology, 2014. p. 48.
  6. Lekniutė, Edita; Šinkūnaitė, Virginija; Bendoraitienė, Joana. Nano-starch derivatives on flocculation // Nanochemistry and nanomaterials : international conference of young chemists, 7-9 December 2012, Palanga, Lithuania : conference program and book of abstracts / Vilnius University. Faculty of Chemistry. Vilnius, 2012, ISBN 9786094591389. p. 32.

## **PADĖKA**

Nuoširdžiai dėkoju mokslinio darbo vadovei doc. dr. Joanai Bendoraitienei už pagalbą ruošiant disertaciją, už nuoširdžias ir vertingas mokslines konsultacijas bei pastabas rengiant publikacijas ir visapusišką pagalbą atliekant mokslinį darbą, už patarimus ir palaikymą atsidūrus beviltiškose situacijose, už nuolatinį rūpinimąsi visų studijų metu, už nuolatinį skatinimą tobulėti ir judėti į priekį. Dėkoju prof. habil. dr. Algirdui Žemaitaičiui už disertacijos temos idėją, už vertingas pastabas, mokslines konsultacijas ruošiant publikacijas, už idėjas rengiant disertaciją ir dalijimąsi savo patirtimi. Dėkoju doc. dr. Rimai Klimavičiūtei ir doc. dr. Ramunei Rutkaitei už vertingas mokslines konsultacijas ir pagalbą atliekant mokslinius tyrimus bei ruošiant publikacijas. Dėkoju visam Biopolimerų tyrimų mokslo laboratorijos kolektyvui už bendradarbiavimą, pagalbą, palaikymą ir geranoriškumą. Taip pat dėkoju visam Polimerų chemijos ir technologijos katedros kolektyvui už gerą ir draugišką nuotaiką, prireikus duotas konsultacijas.

Dėkoju UAB „Kauno vandenys“ atstovui vyr. technologui Povilui Reškevičiui už pagalbą ir konsultacijas atliekant gamybinį bandymą.

Dėkinga Lietuvos mokslo tarybai ir KTU Doktorantūros fondui už finansinę paramą.

Šilčiausius padėkos žodžius už kantrybę, supratingumą ir nuolatinį palaikymą skiriu savo vyrui ir šeimai.

Edita,  
2017, Kaunas

UDK 664.2 (043,3)

SL344. 2017-06-22, 14,25 leidyb. apsk. I. Tiražas 12 egz. Užsakymas 201.  
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas  
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas



## PRIEDAI

### 1 priedas. Gamybinio bandymo aktas

TVIRTINU:

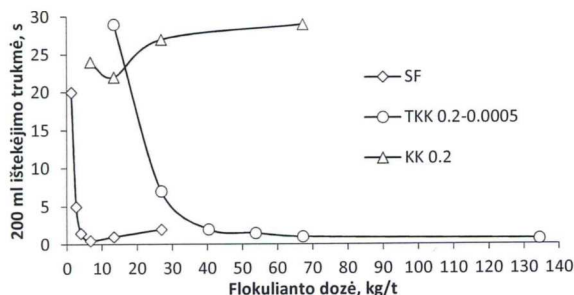
UAB „Kauno vandenys“ nuotekų  
valyklos viršininkas Karolis Sasnauskas

#### GAMYBINIO BANDYMO AKTAS

##### Bioskaidaus krakmolo flokuliavimo panaudojimas tankinant (tirštinant) perteklinį veiklųjį dumblą UAB „Kauno vandenys“ nuotekų valykloje

2015 m. spalio mėn. 01 d. KTU atstovai – prof. habil. dr. A. Žemaitaitis, doc. dr. J. Bendoraitienė ir doktorantė E. Lekniūtė-Kyzikė, kartu su UAB „Kauno vandenys“ atstovu vyriausiu technologu Povilu Reškevičiumi atliko gamybinį bandymą su skystos prekinės formos bioskaidžiu tinklinto katijoninio krakmolo (TKK) flokuliavimu tankinant (tirštinant) valyklos perteklinį veiklųjį dumblą prieš jo pūdimą metantanke. Iš gamtinio krakmolo pagamintas bioskaidus, draugiškas aplinkai tinklinto katijoninio krakmolo flokuliavimas gali pagerinti tirštinto dumblo puvimo procesą, kurio metu gali išsiskirti didesnis biodujų kiekis nei naudojant sintetinį katijoninį flokuliavimą (SF) ir iš esmės pakeisti metantankinio dumblo sausinimo procesą bei dumblo kokybę.

Pirmiausiai, tankinant UAB „Kauno vandenys“ perteklinį dumblą laboratorijoje, patikrintas netinklinto (KK<sub>0,2</sub>) ir tinklinto (TKK<sub>0,26-0,0005</sub>) katijoninio krakmolo flokuliavimų veikimas. Jie atrinkti kaip geriausi vykdant bandymus su modelinėmis kaolino suspensijomis. Flokuliavimų efektyvumas vertintas pagal 200 ml filtrato iš 400 ml dumblo su flokuliavimo mėginu ištekėjimo trukmę. Efektyviu flokuliavimu vadintas flokuliavimas, kurį naudojant 200 ml filtrato surenkama greičiau kaip per 2 s. Atsižvelgta į flokuliavimų minimalią dozę  $C_{min}$ , reikalingą efektyviai flokuliacijai, bei flokuliavimo efektyvaus veikimo koncentracijų intervalą, kuris turi būti kiek galima didesnis siekiant išvengti neigiamo perdozavimo efekto – teršalų dalelių restabilizacijos. Pasirinktų flokuliavimų efektyvumas palygintas su naudojamu nuotekų valykloje sintetiniu emulsiniu katijoniniu flokuliavimu Poliflock SP 1995 (SF). Laboratorinių bandymų rezultatai pateikti 1 paveiksle.



1 pav. Flokuliavimų efektyvumas laboratorinėmis sąlygomis tankinant UAB „Kauno vandenys“ perteklinį dumblą su UAB „Kauno vandenys“ sintetiniu emulsiniu flokuliavimu (◇) ir bioskaidžiais krakmolo flokuliavimais: TTK<sub>0,26-0,0005</sub> (○) ir KK<sub>0,2</sub> (△).

Iš pateiktų rezultatų matyti, kad KK<sub>0,2</sub> flokuliavimas neefektyvus, geriausia filtrato ištekėjimo trukmė net 22 s, tuo tarpu kai TTK<sub>0,26-0,0005</sub> pagal dozę  $C_{min}=40,5$  kg/t<sub>S</sub> reikalingą flokuliacijai veikia efektyviai plačiame dozių intervale, todėl mažesnė rizika perdozuoti flokuliavimą netikėtai pasikeitus dumblo sudėčiai ar koncentracijai. Palyginus su sintetiniu flokuliavimu SF veikimu matyti, kad TTK<sub>0,26-0,0005</sub> reikalinga minimali dozė yra 11,4 karto didesnė.

Atlikus laboratorinius tyrimus nuspręsta valyklos perteklinio veiklųjio dumblo tankinimo gamybinį bandymą atlikti naudojant tinklinto katijoninio krakmolo – TTK<sub>0,26-0,0005</sub>, kurio PL=0,26, o tinklo tankis 0,0005. Laboratorijoje susintetinta 7 kg sauso TTK<sub>0,26-0,0005</sub>, jį disperguojant vandenyje su prietaisu ULTRA TURRAX® T50 digital (IKA®, Vokietija) pagaminta 120 litrų 6 % koncentracijos pradinė TTK vandeninė suspensija („skystos formos“ flokuliavimas). Įmonėje ji skiesta vandentiekio vandeniu iki darbinės (2,9 %) koncentracijos. Gamybinio bandymo sąlygos ir gauti rezultatai pateikti lentelėje.

**Lentelė.** Perteklinio dumblo tankinimo bandymo sąlygos ir rezultatai

Flokuliantas	Flokulianto konc., %	Dumblo konc., g/l	Dumblo debitas, m <sup>3</sup> /val	Flokulianto debitas, l/val	Flokulianto dozė, kg/t <sub>SM</sub>	Sutankinto dumblo drėgmė, %	Sutankinimo laipsnis (N)	Filtrato sausų medžiagų kiekis, g/l
SF	0,5	15	27,9	187	2,23	95,0	3,35	1,13
TKK <sub>0,26-0,0005</sub>	2,9	15	16,1	434	52,11	96,4	2,41	1,06

Flokuliantų efektyvumas bei reikalingi darbo parametrai gamybinio bandymo metu parinkti vertinant vizualiai dumblo tankinimą ant juostinio dumblo tankintuvo Klein BGT-1500-3-1. Įterpus į dumblą reikalingą dozę naujojo flokulianto tirštinimo procesas vyko be trikdžių. Iš lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad bioskaidaus krakmolo flokulianto dozė yra 23,4 karto didesnė nei SF (laboratoriniame eksperimente ji buvo tik 11,4 karto didesnė). Abiem atvejais sutankinto dumblo drėgmės bei sutankinimo laipsnio rodikliai panašūs, tirštinto su krakmolo flokuliantu dumblo filtrate sausų medžiagų kiekis yra šiek tiek mažesnis. Didžiuoju krakmolo flokulianto dozių skirtumas laboratoriniame ir gamybiniame eksperimentuose galėjo atsirasti dėl neefektyvaus flokulianto dalelių smulkinimo ruošiant gamybinę flokulianto partiją su dispergavimo įranga „ULTRA TURRAX® T50 digital“.

Pažymėtina, kad sutirštintame dumble, kuriame yra bioskaidaus modifikuoto krakmolo flokulianto TKK<sub>0,26-0,0005</sub> anaerobinėmis sąlygomis intensyviau išsiskiria dujos lyginant su dumbliu sutirštintu naudojant SF.

#### Išvados

- Gamybinis bandymas tirštinant perteklinį veiklųjį dumblą ant juostinio dumblo tankintuvo įterpus vandeninę suspensiją („skystos formos“ flokuliantą) bioskaidaus krakmolo flokulianto parodė, kad:
  - naudojant reikiamą naujojo flokulianto dozę tankinimo procesas vyko be trikdžių, sutankinto dumblo drėgmė, sutankinimo laipsnis ir filtrato tarša panašūs į proceso su sintetiniu katijoniniu flokuliantu (SF) rodiklius.
  - „skystos formos“ krakmolo flokulianto sąnaudos lyginant su įprastai naudojamu sintetiniu flokuliantu buvo 23,4 kartų didesnės;
- Pastebėta, kad sutirštintame dumble naudojant bioskaidų modifikuoto krakmolo flokuliantą dujų susidarymas vyksta intensyviau negu dumble sutirštintame su sintetiniu flokuliantu.

#### Rekomendacijos

- Išanalizavus gautus gamybinio bandymo rezultatus, rekomenduojama pakartoti gamybinį bandymą su efektyvesniu naujos, patogesnės vartotojui – „kietos formos“ bioskaidaus krakmolo flokuliantu.
- Atlikti preliminarinius sutirštinto su krakmolo flokuliantu dumblo pūdymo tyrimus įvertinant dujų susidarymo ypatumus anaerobinėmis sąlygomis.

UAB „Kauno vandenys“  
atstovas:

P. Reškevičius



Kauno technologijos universiteto  
atstovai:

A. Žemaitaitis



J. Bendoraitienė



E. Lekniūtė-Kyzikė

