



C (15) Patenti myöntetty
Patent mottagitt 19 08 1985

(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 08L 101/00, C 08J 5/02, C 09K 3/32,
B 01J 20/00, C 02F 3/10

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	862997
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	21.07.86
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag	21.07.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	24.01.87
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.04.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
23.07.85 DE 3526184 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Bayer Aktiengesellschaft, 5090 Leverkusen, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Reischl, Artur, H.T. von-Böttinger-Strasse 19, 5090 Leverkusen 1, BRD, (DE)
2. Mack, Kurt, Claudiusweg 15, 5600 Wuppertal 1, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä täyteaineita sisältävien, polymeerillä sidottujen kantajamassojen valmistamiseksi, tällä menetelmällä valmistettuja kantajamassoja ja niiden käyttö
Förfarande för framställning av fyllmaterial innehållande polymerbundna bärarmassor, med detta förfarande framställda bärarmassor och deras användning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 2611759 (C 08L 25/10), EP A 121851 (C 12N 11/04)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää täyteaineita sisältävien, polymeerillä sidottujen kantajamassojen valmistamiseksi sekoittamalla A) solumuovira-keita ja/tai fossiilisia lignoselluloosajauheita ja/tai hiilijauheita ja mahdollisesti muita täyteaineita B) polymeerivesidispersioihin li-
säten mahdollisesti C) vettä ja mahdollisesti D) muita apu- ja lisäai-
neita ja koaguloimalla sitten polymeeridispersio, tällä menetelmällä
valmistettuja polymeerillä sidottuja kantajamassoja ja niiden käyttöä
biomassojen kantajina jätevedenpuhdistuksessa, biologisen fermentoin-
nin yhteydessä biologisissa konversioprosesseissa, kasvien kasvualus-
toina tai hienojakoisesti dispergoituneiden aineiden ja/tai raakaöljyn
adsorbointiaineina.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av fyll-
materialhaltiga, polymerbundna bärarmassor genom blandande av
A) skumplastgranulater och/eller fossila lignocellulosapulver
och/eller kolpulver och eventuellt ytterligare fyllmaterial med
B) vattenhaltiga polymerdispersioner, eventuellt under tillsätt-
ning av C) vatten och eventuellt D) ytterligare hjälp- och till-
satsmedel, och ansluten koagulation av polymerdispersionen, de
genom detta förfarande erhållna polymerbundna bärarmassorna och
deras användning som bärare för biomassor vid avloppsvattenrening,
vid biologisk fermentation i biotransformationsprocesser, som till-
växsubstrat för växter eller som adsorptionsmaterial för fin-
dispergerade ämnen och/eller råolja.

Menetelmä täyteaineita sisältävien, polymeerillä sidottujen kantajamassojen valmistamiseksi, tällä menetelmällä valmistettuja kantajamassoja ja niiden käyttö

- 5 Tämä keksintö koskee menetelmää täyteaineita sisältävien, polymeerillä sidottujen kantajamassojen valmistamiseksi sekoittamalla täyteaineita veteen sekoitettuun polymeeripohjaiseen sideaineeseen, jolloin seurauksena on veteen dispergoidun polymeerin koaguloituminen, tällä me-
- 10 netelmällä saatuja kantajamassoja ja niiden käyttöä biologisessa jätevedenpuhdistuksessa, kantajana biologisen fermentoinnin yhteydessä biologisissa muuttamisprosesseissa, kasvien kasvualustana tai hienojakoisiksi jakautuneiden aineiden, erityisesti raakaöljyn, adsorbointiaineina.
- 15 On ehdotettu joukkoa menetelmiä solumuovien ja solumuovihiukkasten kyllästämiseksi, joissa menetelmissä solumuoviin imeytetään reaktiivista aineosaa, esimerkiksi polyisosyanaatteja ja annetaan seoksen sitten reagoida muiden reagoivien aineosien, esimerkiksi polyolien, polyamiinien
- 20 tai diamiinihöyryjen, kanssa esimerkiksi DE-hakemusjulkaisun 3 039 146, JP-patenttijulkaisun 50-103 571, FR-patenttijulkaisujen 1 587 855 tai 1 574 789, DE-hakemusjulkaisun 2 131 206 tai US-patenttijulkaisun 2 955 056 mukaisilla menetelmillä.
- 25 Voidaan myös käsitellä solumuovit paisuttavasti vaikuttavalla nesteellä ja antaa sitten polyuretaanireaktiokomponenttien vaikuttaa niihin, jolloin solumuovin kovettumiset ja jäykistymet ovat mahdollisia ja seurauksena on mahdollisesti varastoituminen paisuneeseen solumuovimatriisiin (ks. esimerkiksi FR-patenttijulkaisut 1 341 717, 1 587 855 ja 1 574 789 ja DE-kuulutuskokousjulkaisu 1 911 645). Tällaisilla matriisisolumuoveilla on edelleen tyypilliset solumuovin ominaisuudet, tosin myös muunlaisia kovuus-, elastisuus-, kemiallisia tai mekaanisia ominaisuuksia.
- 35 Joukko muita patenttijulkaisuja kuvaa solumuovihiukkasten (edullisesti pehmeiden polyuretaanisolumuovijäte-

hiukkasten) liimaamista tai puristamista polyisosyanaattien, NCO-esipolymeerien, polyolien, polyamiinien, veden tai muiden reagoivien aineiden avulla, mahdollisesti lisä-

5 aineita, pigmenttejä, metallijauheita tai nokea, uudentai-

siksi yhdistelmäateriaaleiksi, jotka mahdollisesti varus-

tetaan päällyksillä tai kalvoilla tai metallilevyillä tai

hitsataan niihin kiinni. Tällaisia yhdistelmäateriaaleja

käytetään esimerkiksi eristyslevyinä, vuorauksina, patjoina

10 tai muotokappaleina. Vastaavia menetelmiä kuvataan esimer-

kiksi DE-hakemusjulkaisussa 2 940 260, GB-patenttijulkai-

sussa 1 337 413, DE-hakemusjulkaisussa 3 213 610, GB-pa-

tenttijulkaisussa 1 540 076, US-patenttijulkaisussa

4 254 177, DE-hakemusjulkaisussa 2 908 161, DE-hakemusjul-

15 kaisussa 3 120 121 ja JP-patenttijulkaisussa 57/028 180.

Teknistä merkitystä on kuitenkin tähän mennessä saavuttanut vain yhdistelmäharkkosolumuovin valmistaminen hienonnetusta polyuretaanisolumuovista, 10-20 paino-%:sta isosyanaattiyhdisteitä, korkeintaan noin 10 paino-%:sta

20 täyteaineita ja pienistä määristä vettä. Täyteaine koostuu tällöin pääasiassa väripigmenteistä yhtenäisen värin antamiseksi yhdistelmävaahdolle, joka voi koostua eri värisistä solumuovipanoksista. Yhdistelmäsolumuovin valmistuksen yhteydessä käytettävä vesi saa reagoivana aineosana aikaan

25 polyisosyanaattiryhmien muuttumisen polyurearyhmiksi, jolloin muodostuu hiilidioksidia. Vesimäärä valitaan tällöin sellaiseksi, että se vastaa suurin piirtein isosyanaatin vaatimaa stoikiometristä määrää; vettä on kuitenkin läsnä korkeintaan vain suhteellisen pieni ylimäärä, sillä muuten

30 tulee vaikeuksia kosteuden poistamisessa 40-60 cm:n pak-

suisista yhdistelmäharkoista.

Keksinnön mukaisesti tulee kuitenkin valmistaa vettä hyvin imeviä, ennalta muodostettuja kappalemaisia solumuoveja ja/tai fossiilisia lignoselluloosa-aineita ja/tai

35 hiilijauhetta sekä mahdollisesti muita täyteaineita sisältäviä, paljon täyteainetta sisältäviä, mahdollisesti

ionisiksi muunnettuja polymeerimassoja, jotka paisuvat vedessä suhteellisen voimakkaasti ja/tai sitovat suuria määriä vettä solumuovi- ja/tai täyteainehiukkasiin ja/tai niiden väleihin, niin että vedenimemiskyky (WAF) on vähintään 30 paino-%, edullisesti \geq 50 paino-% ja korkeintaan 97 paino-% (ks. mittausmenetelmät) ja joita voidaan käyttää erityisesti kantajamassoina biologisessa jätevedenpuhdistuksessa.

Biologisen jätevedenpuhdistuksen yhteydessä on ehdotettu monia menetelmiä hajotustehon parantamiseksi ja puhdistetun veden, joka on mahdollisimman hyvin vapaa haitallisista aineista, saamiseksi.

Niinpä on kokeiltu haitallisten aineiden hapettamista syöttämällä enemmän happea aktiivilietteeseen sekä myös erityishapetusmenetelmiä, kuten esimerkiksi otsoni- tai vetyperoksidikäsittelyä.

On ehdotettu jäteveden sisältämien aineiden katalyyttistä hapetusta ilmalla ja aktiivihiiltä lisäten yhdistettynä myöhemmin tehtävään laskeutukseen [ks. esimerkiksi DE-patenttijulkaisu 2 239 406; A. Bauer et al., Chemie-Technik nro 6 (1982) 3-9; K. Fischer et al., GWF-Wasser/Abwasser, nro 2 (1981) 58-64; R.E. Perrotti et al., Chemical Engineering Progress (CEP) 69 (nro 11) (1973) 61-64; G. Wysocki et al., ZC-Chemie-Technik, 3 (nro 6) (1974) 205-208 ja VCIeV:n vesi- ja jätevesikomitean 3. raportti "Adsorptive Abwasserreinigung" (lokakuu 1975).]

Edellä mainitut menetelmät ovat osoittautuneet kuitenkin teknisesti aivan liian työläiksi tai liian kalliiksi tai niiden hajotusteho on vielä epätydyttävä. Lukuisat yritykset käyttää aktiivihiiltä vedenpuhdistustekniikassa ovat tähän asti epäonnistuneet huolimatta parantuneesta hajotustehosta, koska aktiivihiili jopa sidotussa muodossaan (rakeistettuna) jo pienten virtausten, joita väistämättä esiintyy selkeytysaltaissa ainakin ajoittain, vallitessa rikkoutuu kestävämmässä määrin ja kulkeutuu pois. Tähän mennessä ei ole julkistettu onnistuneita yrityksiä, joissa

olisi käytetty riittävän tehokkaita suuria määriä aktiivihiihtä ja saatu aikaan sen riittävä sitoutuminen säilyttäen samalla biologinen aktiivisuus selkeytysaltaissa.

DE-hakemusjulkaisussa 3 032 882 (EP-hakemusjulkaisu 5 46 900) ja DE-hakemusjulkaisussa 3 032 869 (EP-hakemusjulkaisu 46 901) kuvataan suurihuokoisen materiaalin, jolla on pieni ominaispaino ($10-200 \text{ kg/m}^3$), käyttöä nitrifikaatiobakteerien kantaja-aineena aktiivilietepuhdistuksen yhteydessä. Tällöin on kyse esimerkiksi tyypillisistä polyuretaanisolumuoveista. Samoin kuvataan tällaisten solumuovihiukkasten käyttöä menetelmässä ja laitteistossa jäteveden puhdistamiseksi biologisesti anaerobisella tavalla. Tällä alalla jo saavutettuja parempia tuloksia kuvataan esimerkiksi julkaisussa GWF-Wasser/Abwasser 124 (nro 5) 15 (1983) 233-239. Tällaiset solumuovit kuitenkin kelluvat avoimissa aktiivilietealtaissa ja johtavat erilaisiin prosessihäiriöihin. Kappalemaisista solumuoveista, jotka ovat (mm.) polyuretaanipohjaisia, suositellaan käytettäväksi myös erilaisissa erityismenetelmissä kaadettuina täytteinä (DE-patenttijulkaisu 2 839 872 ja DE-kuulutusjulkaisu 20 2 550 354) tai biologisina suodatusmassoina (AT-patenttijulkaisu 248 354) biologisessa jätevedenpuhdistuksessa. Suhteellisen hyvin kulutusta kestävien avosoluisten polyuretaaniureasolumuovien, joissa urea-uretaanisuhde on < 5 , 25 käyttöä mikrobiologisesti aktiivisten solujen kantaja-aineena jätevedenpuhdistuksen yhteydessä kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 503 150. Mainitussa julkaisussa annetaan joukko alaan liittyviä muita julkaisuja, joissa kuvataan solumuovien käyttöä biologisessa jätevedenpuhdistuksessa. 30 EP-hakemusjulkaisussa 77 441 kuvataan PUR-solumuovikappaleiden käyttöä suodatusväliaineena, josta poistetaan ajoittain likakuormitus erityisellä huuhtelumenetelmällä.

Myös pinta-aktiivisten kiintoaineiden yhdistäminen 35 mikro-organismeihin näiden aktiivisuuden parantamiseksi biologisissa muttamisprosesseissa on tunnettua, esimerkiksi

DE-hakemusjulkaisussa 2 633 259 ja DE-hakemusjulkaisussa 2 703 834 kuvataan solujen adsorboimista esimerkiksi alumiinioksidiin, bentoniittiin ja SiO_2 :in ja sitten tehtävää sulkemista polyakrylaattiin. DE-hakemusjulkaisussa 5 2 629 692 kuvataan lisäksi solujen sulkemista valossa kovettuviin polyuretaaneihin, jotka sisältävät fotokovettuvia akrylaattikaksoissidoksia.

Samoin on tunnettua kasvukykyisten solujen sulkemisen polyuretaanihydrogeeleihin, ks. esimerkiksi Tanaka et al., European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology 7 (1979) sivulta 371. Myös DE-hakemusjulkaisussa 2 929 872 kuvataan menetelmää hydrofiilisten, geelimäisten tai vaahdotettujen biokatalysaattoreiden, jotka ovat voimakkaasti kuormitettu entsyymaattisesti aktiivisella aineella, valmistamiseksi sulkemalla polymeereihin kokonaisia soluja, solunomia tai entsyymejä, mikä tehdään sekoittamalla entsyymaattisesti aktiivisen aineen vesisuspensio hydrofiilisiin polyisosyanaatteihin, jolloin muodostuu harkkomuodossa tai helmimuodossa oleva entsyymaattisesti 20 hyvin aktiivinen, hydrofiilinen polyuretaaniverkosto. Mainitun hakemusjulkaisun sivulla 7 on mainittu myös muita alaan liittyviä julkaisuja. Samoin ovat J. Klein ja M. Klug [Biotechnology Letters, 3 (nro 2) (1981) 61-90] kuvanneet "mikrobisolujen" sulkemista PUR-matriiseihin, kuten PUR-solumuoveihin tai PUR-geeleihin. Entsyymaattisesti 25 aktiivisia aineita sisältävien polyuretaanien valmistus on kuitenkin vaikeaa ja siihen liittyy se epäkohta, että isosyanaattiryhmien suuri reaktiivisuus aiheuttaa bakteerien tai solujen kuoleamisen tai entsyymaattisesti aktiivisen aineen inaktivoitumisen ainakin osittain. Esimerkeissä 30 on määritetty esimerkiksi jäännösaktiivisuuksia 7-48 %. Niinpä ei ole myöskään edullista sisällyttää eläviä bakteereja hydrofiilisiin polyuretaaneihin niiden valmistuksen yhteydessä, jos tuotteita on määrä käyttää esimerkiksi 35 jätevedenpuhdistukseen. Massoihin sisällytettävien bakteerien määrä on rajoitettu, lisäksi valtaosa bakteereista

deaktivoituu isosyanaattireaktioiden takia ja aktiivisten, bakteeripitoisten polyuretaanimassojen jatkuva valmistus ja niiden "säilyttäminen elävinä" sisältää valmistus- ja varastointiongelmia, kun tulisi saada aikaan polymeereihin sisällytetyjen bakteerien riittävä määrä ja pitoisuus useimmiten useiden tuhansien kuutiometrienvetoisissa selkeytsaltaissa. Bakteerien kasvukyvyn dramaattinen aleneminen havaittiin jopa tehtäessä paikallinen suora sisällyttäminen puhdistamossa, koska bakteerit säilyvät vain vähän aikaa hengissä immobilisoinnin yhteydessä.

Niinpä ratkaistavana ongelmana oli edelleen kehittää menetelmiä uudenlaisten kantajamateriaalien valmistamiseksi, jotka soveltuvat uusiin, taloudellisiin ja tehokkaisiin menetelmiin jätevesien puhdistamiseksi paremmin.

Keksinnön päämääränä on siten myös vettä hyvin imevien, vedessä kellumattomien, paljon täyteainetta sisältävien polymeerikantajamassojen, joita voidaan käyttää biologisessa jätevedenpuhdistuksessa biomassojen kantajina, valmistus.

Tähän päämäärään päästiin kehittämällä jäljempänä tarkemmin kuvattava keksinnön mukainen menetelmä.

Keksintö koskee menetelmää täyteaineita sisältävien, polymeereillä sidottujen kantajamassojen valmistamiseksi, joka menetelmä on tunnettu siitä, että sekoitetaan

A) täyteaineita, jotka perustuvat ennalta muodostettuihin kappalemaisiin tai jauhemaisiin solumuoveihin ja/tai fossiilisiin lignoselluloosajauheisiin ja/tai hiilijauheisiin samoin kuin mahdollisesti muihin epäorgaanisiin tai orgaanisiin täyteaineisiin ja/tai mahdollisesti elävään ja/tai kuolleeseen biologiseen solumateriaaliin ja joiden määrä on 30-97 paino-% A):n ja B):n yhteismäärästä,

B) ionittomiin hydrofiilisiin, anionisiin tai kationisiin vesipitoisiin, koaguloitavissa oleviin ja kalvon muodostaviin polymeeridispersioihin, joissa kiintoainepitoisuus on 3-60 paino-%, lisäksi mahdollisesti

C) vettä, niin että kokonaisvesipitoisuus on 20-90 paino-% kaikista aineosista laskettuna, ja lisäten mahdollisesti

D) muita lisä- ja apuaineita

5 ja saatetaan polymeeridispersio sitten koaguloitumaan.

Keksintö koskee myös tällä menetelmällä saatuja, täyteaineita sisältäviä polymeereillä sidottuja kantajamassoja.

Keksintö koskee myös tällä menetelmällä saatujen, 10 täyteaineita sisältävien, polymeereillä sidottujen kantajamassojen käyttöä niihin sisällytettyjen tai niillä kasvavien biomassojen kantajina biologisessa jätevedenpuhdistuksessa, kantajina biologisen fermentoinnin yhteydessä biologisissa muutosprosesseissa, kasvien kasvualustoina 15 tai hienojakoisesti jakautuneiden aineiden ja/tai raakaöljyn adsorbointiaineina.

Täyteaineet A ovat keksinnön mukaisten, vettä imevien polymeerikantajamassojen oleellinen aineosa ja täyteaineiden ja polymeerikantajamassan välinen vuorovaikutus 20 saa aikaan odottamattoman suuren vedenimemiskyvyn ja myös voimakkaan hajotusvaikutuksen käytettäessä keksinnön mukaisia kantajamassoja keksinnön mukaisella tavalla. Joko polymeerien ja/tai (edullisesti) hydrofiilisten tai solumaisten täyteaineiden (esimerkiksi ruskohiilen tai mustaturpeen ja/tai PUR-solumuovien) avulla saadaan aikaan sellainen hydrofiilisyys, ts. kantajan vedenimemiskyky, joka 25 vastaa mainittuja vedenimemiskykyarvoja.

Soveltuvia täyteaineita A) ovat esimerkiksi solumaiset muovit.

30 Esimerkkejä niistä ovat etyleenin, styreenin, akrylinitriilin, (metyyli)butadieenin ja muiden vinyylilyhdisteiden polymeeraatit tai kopolymeraatit. Soveltuvia ovat siten esimerkiksi puhalletut polystyreenirakeet, paisutettu polyeteeni tai polymeeraattipohjaiset solumuovijätteet. 35 Nämä täyteaineet ovat kuitenkin vähemmän edullisia ja niitä käytetään joka tapauksessa seoskomponentteina edullisten

täyteaineiden A) rinnalla. Edullisiin täyteaineisiin A) kuuluvat esimerkiksi ennalta muodostetut polyuretaanisolumuovihiukkaset tai (puoli)kovat polyuretaanisolumuovirakeet tai -jauheet.

5 Taloudelliselta kannalta on erityisen kiintoisaa solumaisten muovien, erityisesti PUR-pehmytsolumuovijät-
teiden, joita väistämättömästi syntyy valtavia määriä,
käyttö. Näitä PUR-solumuovijätteitä, jotka ovat edulli-
sesti polyeetteripohjaisia, voidaan käyttää halvalla saa-
10 tavina, epäsäännöllisinä, kappalemaisina rakeina, joiden
koko on muutamasta millimetrinä useisiin senttimetreihin
ja myös tiheydeltään erilaisten solumuovien seoksina täy-
teaineena, joka sidotaan anionisilla polyuretaaniureamas-
soilla, kantajan valmistukseen. PU-matriisiin sisällyte-
15 tään edullisesti PUR-solumuovihiukkasia, joiden tiheydet
ovat noin 10-110 kg/m³. Pehmeitä PUR-solumuoveja käytetään
erityisesti kappalemuodossa, kun taas kovia, hauraita po-
lyuretaanihiukkasia käytetään edullisesti jauhettuina.
Yllättävästi ovat kuitenkin jopa pehmeät jätesolumuovi-
20 hiutaleet, joiden keskimääräinen tiheys on alle 50 kg/m³,
keksinnön mukaisesti sidotussa muodossa erinomaisen hyvin
soveltuvia kasvavien biomassojen kantajia. Solumuovin on-
telotilat täyttyvät sitomisen yhteydessä polymeerimatrii-
silla käytännöllisesti katsoen kokonaan tai ainakin osit-
25 tain ja siten tiheys ja mekaaninen lujuus kasvavat riittä-
västi, niin etteivät solumuovihiutaleet enää kellu ja ne
ovat myös pysyvästi kestäviä vedessä esiintyviä mekaani-
sia rasituksia vastaan.

Muita täyteaineita A), joita voidaan käyttää yksi-
30 nään tai mahdollisesti yhdessä solumuovitäyteaineiden kans-
sa, ovat esimerkiksi fossiilisia lignoselluloosa-aineita
tai niiden johdannaisia sisältävät luonnonaineet, kuten
erityisesti ruskohiili. Niistä saadaan suuren vedenimemis-
kykynsä ansiosta samoin vettä hyvin imeviä kantajia. Rus-
35 kohiili on aivan erityisen edullinen, hydrofiilisesti vai-
kuttava täyteaine ja se on erityisen edullinen käytettä-

väksi, jolloin ruskohiiltä käytetään edullisesti ainoana täyteaineena tai yhdistettynä polyuretaanisolumuovihiukkasiin ja mahdollisesti muihin täyteaineisiin.

Ruskohiilellä on kyky sitoa hydrofiilisesti suuria määriä vettä näiden materiaalien tuntumatta kosteilta ja niinpä siihen voidaan sitoa esimerkiksi yli 150 % vettä ruskohiilikuiva-aineesta laskettuna. Lisäksi ruskohiili tarjoaa suotuisat topologiset olosuhteet valmistettaessa huokoisia kantajamassoja, jotka soveltuvat erityisesti käytettäviksi kantajina biologisessa jätevedenpuhdistuksessa.

Fossiilisista kerrostumista, esimerkiksi Aachenerin ruskohiilialueelta, saatu ruskohiili sisältää yleensä noin 60 paino-% vettä. Tätä vesipitoista ruskohiiltä voidaan käyttää sellaisenaan silloin, kun käytetään kationisia polymeeridispersioita komponenttina B); ainoastaan käytettäessä anionisia polymeeridispersioita on usein suositeltavaa vähentää ruskohiilen vesipitoisuutta ennen sen käyttöä täyteaineena, sillä tällä kuivauksella saadaan aikaan usein toivottu vesiliukoisten aineosien, jotka vaikuttavat haitallisesti käytettäessä anionisia polymeeridispersioita, pitoisuuden aleneminen hiilessä.

Tähän päästään yksinkertaisimmin sillä, että vesipitoinen ruskohiili kuivataan ja alennetaan sen vesipitoisuutta voimakkaasti, vähintään alle 20 paino-%:iin, mieluummin alle 10 paino-%:iin. Luonnollisen kosteuspitoisuuden aletessa ja kuivauslämpötilan ja kuivauksen keston kasvaessa tapahtuu lämpökäsittelyn aikana molekyylikokoa suurentavia muuttumis- tai kondensaatioreaktioita, jotka alentavat voimakkaasti humiinihappojen vesiliukoisuutta ja vähentävät veden, johon ruskohiilinäyte on esimerkiksi suspendoituna, värjäytymistä ruskeaksi.

Tämän kuivauksen jälkeen on ruskohiili oleellisesti paremmin soveltuvaa ja siksi erityisen edullista täyteaineena edulliseen keksinnön mukaiseen käyttöön, vesiympäristössä käytettäviin polyuretaaniureakantajamassoihin.

Toinen menetelmä ruskohiilen liukoisten yhdisteiden osuuden pienentämiseksi on kemiallinen käsittely, esimerkiksi ylimäärillä isosyanaattiyhdisteitä. Mahdollisesti vielä enemmän tai vähemmän kostean ruskohiilen happamia vetyatomeja sisältävät ryhmät reagoivat di- ja polyisosyanaattien, jotka voivat olla monomeerisiä tai polymeerisiä, kanssa samoin molekyylikokoa kasvattavalla tavalla ja samalla tapahtuu jäännöskosteuden läsnä ollessa päällystyminen polyurealla hiilidioksidin vapautuessa. Nämä molemmat menetelmät, kosteutta vähentävä tai sen poistava lämpökäsittely ja ruskohiilen polyisosyanaattikäsittely, voidaan yksinkertaisimmillaan yhdistää toisiinsa suoraan polymeerikantajamassojen valmistuksen yhteydessä.

On kuitenkin osoittautunut, että anionisilla polymeereillä sidottua ruskohiiltä sisältävät kantajat soveltuvat jätevedenpuhdistuksen yhteydessä käytettäväksi bakteerien kantajamassoiksi silloinkin, kun niistä aluksi lyhyen aikaa uuttuu vesiliukoisia jäännösaineosia, esimerkiksi humiinihappoepäpuhtauksia tai veden keltaiseksi värjääviä yhdisteitä, koska keksinnön mukaiset kantajamassat tehostavat biologista jätevedenpuhdistusta niin voimakkaasti, erityisesti epäpuhtauspitoisuuden kasvaessa, että liukoisia aineosia, mikäli niitä tulee ruskohiilestä, ei ole havaittavissa biologisesta puhdistusvaiheesta poistuvassa vedessä edes aloitusvaiheessa kantajamassojen lisäämisen jälkeen.

Myös turve on periaatteessa soveltuvaa täyteaineeksi A) keksinnön yhteydessä. Turve sisältää kuitenkin tunnetusti merkittävästi suurempia määriä vesiliukoisia aineosia kuin ruskohiili, jotka aineosat saattavat värjätä veden jopa tummanruskeaksi. Siksi on edellä kuvattujen toimenpiteiden käyttö erityisen välttämätöntä liukoisuuden alentamiseksi voimakkaasti, erityisesti, jos tuotetta on määrä käyttää keksinnön mukaisella edullisella tavalla kantaja-aineena mikrobiallisissa muutosprosesseissa.

Mustaturve on periaatteessa paremmin soveltuva kuin valkoturve. Ennalta tehtävässä lämpökäsittelyssä poistetaan jopa 80 paino-% (luonnollisesta lähtömateriaalista) sisältävästä mustaturpeesta suurin osa vedestä, niin että 5 jäännöskosteus on mahdollisimman selvästi alle 20 paino-%, edullisesti alle 10 paino-% kokonaismäärästä laskettuna. Mustaturpeen, josta on poistettu suuri osa vedestä, polyureamuuntaminen pieni- tai suurimolekyylisillä di- tai polyisosyanaateilla lämpötiloissa esimerkiksi 70-110°C vähentää edelleen vesiliukoisten aineosien osuutta. Edullisesti käytetään aromaattisia di- ja polyisosyanaatteja sellaisina määrinä, että yhtä isosyanaattiekvivalenttia (ts. 42 g isosyanaattiryhmiä) kohden saatetaan reagoimaan 0,5 - 2,5 kg mustaturvetta kuivapainon mukaan laskettuna.

15 Häiritsevien anioniryhmien ollessa kyseessä käytetään mustaturvetta keksinnön mukaiseen menetelmään anionisten polymeerikantajamassojen valmistamiseksi edullisesti tässä muunnetussa muodossa. Tästä on kuitenkin mahdollista poiketa, jos polyuretaaniureamassoja on määrä käyttää esimerkiksi siementen alustana taimien kasvattamiseksi puutarhaviiljelyä varten. Tässä yhteydessä ei vesiliukoisten yhdisteiden uuttumisella turpeesta ole merkitystä. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää jopa muuten vähemmän soveltuva valkoturvetta huolimatta mustaturpeeseen verrattuna suuremmasta vesiliukoisten yhdisteiden pitoisuudesta.

25 Muita täyteainekomponentteja A) ovat esimerkiksi muut hiilet, kuten kivihiili, puuhiili, aktiivihiili tai ruskohiilikoksi, joita käytetään jauhemaisina ja edullisesti seoskomponentteina yhdessä edellä mainittujen sulmuovitäyteaineiden ja/tai fossiilisten lignoselluloosätäyteaineiden kanssa. Periaatteessa on kuitenkin mahdollista käyttää viimeksi mainittuja täyteaineita yksinään komponenttina A), joskin se on vähemmän edullista eikä johda parhaaseen mahdolliseen keksinnön mukaisesti saavutettavissa olevaan vaikutukseen.

Muita soveltuvia täyteaineita A) tai täyteainekomponentteja ovat esimerkiksi tolyleenidi-isosyanaattitislauksen tislauSJäännökset, joita saadaan esimerkiksi joltamalla tislauSJäännökset veteen, jolloin tapahtuu denaturoituminen ja rakeistamalla tuote sitten. Nämä TDI-jäännökset voidaan mahdollisesti vielä jälkikäteen muuntaa käsittelemällä ne reaktiivisia vetyatomeja sisältävillä yhdisteillä, kuten ammoniakilla, polyoleilla tai polyaminyhdisteillä. Ne sisältävät usein vielä pieniä määriä rakenteeseen jääneitä NCO-ryhmiä tai isosyanaattien reaktiivisia muuttumistuotteita, jotka voivat reagoida biomassojen tai hajotettavien yhdisteiden kanssa. Tällaisia tislauSJäännöksiä kuvataan esimerkiksi DE-hakemusjulkaisuissa 2 846 814, 2 846 809 ja 2 846 815.

Myös muut tislauSJäännökset, esimerkiksi korkeassa lämpötilassa sulavat tislauSJäännökset, joita saadaan amiinien, fenolien tai kaprolaktaamin tislauSKäsitteilyissä, ovat periaatteessa soveltuvia keksinnön mukaisesti käytettäväiksi täyteaineiksi A), erityisesti edullisiin täyteaineisiin A) sekoitettaviksi komponenteiksi.

Myös epäorgaanisia täyteaineita, kuten kvartssia, merihiekkaa, poltettua piihappoa (Aerosil), silikaatteja, alumiinisilikaatteja, bentoniittia, alumiinioksidia, hohkakiveä ja vesilasia, mutta myös kalsiumoksidia, kalsiumkarbonaattia, baryyttiä, kipsiä, rauta(II)- ja/tai rauta(III)oksidia, bariumferriittiä, rautajauhetta tai pigmenttimuodossa olevaa γ -Fe₂O₂ käytetään mukana erityissuoritusmuodoissa mahdollisesti fossiilisten lignoselluloosa-aineiden ja/tai solumuovitäyteaineiden ja/tai hiilipitoisten täyteaineiden lisänä kantaja-aineiden ominaispainon säätämiseksi sellaiseksi, että ne painuvat pohjaan tai uivat pinnan alla (leijutilassa) selkeytettävässä nesteessä, mutta eivät missään tapauksessa kuitenkaan kellu. Erityisen hienojakoiset epäorgaaniset täyteaineet (esimerkiksi sellaiset, joiden primaarihiukkaskoko on alle 10 μ m ja joilla on suuri pinta-ala, esimerkiksi Aerosil ja rauta-

oksidin, erityisesti rautaoksidin valmistuksessa väistämättä saatava magnetiitti) edistävät ollessaan läsnä keksinnön mukaisissa kantajissa hapen siirtoa aktiivilietteen bakteereille ja parantavat siten hajotustehoa tai hajotus-
5 vaikutusta; metallioksidoilla on ilmeisesti erityisen suotuisa, spesifinen hapensiirtovaikutus ja ne saavat aikaan siten keksinnön mukaisesti suotuisia hajotusilmiöitä. Muun-
tavana lisätäyteaineina voidaan mukana käyttää myös kuituja (esimerkiksi epäorgaanisia kuituja), kuten lasikuituja
10 tai luonnon- tai synteettisiä kuituja (esimerkiksi puuvillatomua).

Täyteaineiden keskimääräinen hiukkaskoko on yleensä 0,1 - 1 000 μm , edullisesti alle 300 μm , erityisen edullisesti alle 100 μm , jolloin aktiivihiili ja epäorgaaniset aineosat samoin kuin kivihiilijauhe tai puuhiilijauhe
15 ovat erityisesti hiukkaskooltaan pienempiä kuin esimerkiksi turve tai ruskohiilitomu, jotka voivat mahdollisesti sisältää kuitumaisia, useiden mm:ien pituisia osia.

Kokorajoitus ei koske täyteaineen käytettäviä solumuovikappaleita. Tähän tarkoitukseen voidaan polyuretaani(urea)matriisiin sulkea mahdollisesti muutaman mm:n
20 (esimerkiksi 1-40, edullisesti 2-20 mm:n) kokoisia solumuovipaloja tai jopa noin 2-10 mm:n paksuisia PUR-solumuovilevyjä.

Täyteaineiden kokonaisuuden tulee keksinnön mukaisesti käytettävissä seoksissa olla vähintään 30 paino-% ja edullisesti yli 50 paino-% ja usein se on yli 75 paino-%; yläraja on 97 paino-%, edullisesti 95 paino-%. Nämä prosenttiosuudet on laskettu komponenttien A) ja B) kuiva-
30 aineesta. Pitoisuusalueen alarajan lähellä olevat arvot saavutetaan vain poikkeustapauksissa, ennen kaikkea käytettäessä äärimmäisen kevyitä ja suuritulavuuksisia täyteaineita. Ylärajan määräävät yleensä keksinnön mukaisten kanta-ainemassojen koheesio ja kulutuksenkestävyys. Ääritapauksissa on mahdollista nostaa täyteaineen osuus jopa 97 paino-%:iin, jos
35

kantajamassojen keksinnön mukaisessa käytössä biologisen jätevedenpuhdistuksen yhteydessä käytetään kiintokerrosjärjestelyä,

Erityisen edullisia ovat polymeerikantajamassat, jotka sisältävät fossiilisista lignoselluloosa-aineista, erityisesti ruskohiilitomusta ja/tai hiilijauheesta ja/tai PUR-solumuoveista (edullisesti pehmeistä PUR-solumuovijätehiukkasista) koostuvia täyteaineyhdistelmiä. Edulliset ominaisuudet saadaan aikaan polyuretaanisolumuovihiukkasten ja ruskohiilen yhdistelmällä. Mainittujen edullisten täyteainelajien lisäksi käytettäviä täyteaineita, kuten epäorgaanisia täyteaineita tai tislauksjännöksiä ja muita, jo mainittuja täyteaineita, käytetään, ferromagneettisia täyteaineita lukuun ottamatta, edullisesti < 35 paino-%, erityisesti < 20 paino-%.

Solumuovihiukkasten ja edullisen ruskohiilen sekoitussuhde voi olla haluttu, sekoitussuhde on kuitenkin edullisesti 1:10 - 10:1, erityisen edullisesti 1:5 - 5:1.

Täyteaineet sekoitetaan polymeerimatriisiin erilais-
ten, jäljempänä tarkemmin kuvattavien suoritusmuotojen mukaisesti,

Mikro-organismien sisällyttäminen "in situ" polyuretaaniin tai muihin muoveihin ei ole, kuten jo mainittiin, edes sängen säästävissä ja teknisesti työläissä olosuhteissa mahdollista ilman lisääntymiskykyisten bakteerien oleellista häviämistä ja biologisen aktiivisuuden voimakasta alentumista. Valmistusolosuhteet tulee tällöin säätää sopiviksi erityisesti lämpötilan (noin +10°C) suhteen. Kaikesta huolimatta ei tämä, erityistapauksissa siinänsä mahdollinen menetelmä, ole edullinen eikä useimmiten välttämätönkään, sillä biomassat kasvavat erinomaisesti solumuovia ja ruskohiiltä tai turvetta sisältävissä polymeerikantajamassoissa.

Polymeeridispersioina B) tulevat kyseeseen periaatteessa halutut, koagulointiainetta lisäämällä ja/tai kuumentamalla koaguloitavissa olevat muovidispersiot, ts.

polymeroimalla, polykondensoimalla tai polyadditiolla valmistettujen polymeerien vesidisersioidet, jolloin polymeerien dispergoituvuus veteen voidaan saada aikaan joko ionittomilla, anionisilla tai kationisilla emulgaattoreilla, jotka puolestaan voivat olla ulkoisten emulgaattorien, joita ei ole sisällytetty polymeerirunkoon, muodossa tai polymeerirunkoon kemiallisesti sisällytettyjen sisäisten emulgaattorien muodossa. Vesidisersioiden kiintoainepitoisuus on yleensä 3-60, edullisesti 25-55 paino-%.

10 Erityisen hyvin soveltuvia ovat olefiinisesti tyydyttymättömien monomeerien polymeeraattien dispersioidet tai polyuretaanien vesidisersioidet. Voidaan käyttää myös luonnonlatekseja, esimerkiksi luonnonkautsulatekseja. Soveltuvien polymeeraattidisersioiden tai lateksien primaarihiukkasten keskimääräinen läpimitta on yleensä 0,01 - 10 μm , edullisesti alle 3 μm ja erityisesti alle 1 μm . Tämä merkitsee sitä, että emulsiopolymeroinnilla valmistetut sangen hienojakoiset lateksit ovat edullisempia kuin suspensio- tai helmipolymeroinnilla valmistetut polymeeraattidisersioidet, Primaarihiukkasten agglomeraattien hiukkasläpimitta on joka tapauksessa moninkertainen.

Mitä keksinnön mukaisesti soveltuvien polymeeraattidisersioiden valmistukseen tulee, viitattakoon tunnettuihin menetelmiin, joita kuvataan esimerkiksi teoksessa 25 Houben-Weyl, Makromolekulare Stoffe, osa XIV/1. Keksinnön mukaisten polymeeraattidisersioiden valmistukseen lähtöaineiksi soveltuvat tavanomaiset olefiinisesti tyydyttymättömät monomeerit, esimerkiksi vinyylilyhdisteet, kuten styreeni, akryylnitriili, metakryylnitriili, akryylihappo, metakryylihappo, (met)akryylihappoesterit, allyyli- 30 metakrylaatti, hydroksialkyylakrylaatti, akryylihappoamidi, etyleeni, propyleeni, vinyylidikloridi, vinyyliasettaatti, vinyylipyridiini tai maleiinihapon puoliesterit. Edullisia divinyylilyhdisteitä ovat buta-1,3-dieeni, 2-metyyllibuta-1,3-dieeni (isopreeni), 2,3-dimetyyllibuta-1,3-

dieeni, 2-klooributadieeni (kloropreeni) ja p-divinyylibentseeni.

Edullisiin polymeraattidispersioihin kuuluvat joustavia kalvoja muodostavat polymeraattidispersiot, kun taas
5 koviksi ja hauraiksi kalvoiksi kuivuvat dispersiot soveltuvat yleensä vain seoskomponenteiksi. Erityisen kiintoisia ovat esimerkiksi emulsiopolymeroinnilla valmistetut styreeni-butadieenilateksit, butadieenista, akrylinitriilistä ja metakryylihaposta valmistetut lateksit, jotka dispersiot voivat olla muunnettuja mahdollisesti mukaan polymeroiduilla akryyli- tai metakrylihappoestereillä, joissa
10 on 1-6 hiiliatomia, tunnetut polyvinyyliasetaattidispersiot, joissa voi olla osittaisella saippuoinnilla muodostettuja alkoholiryhmittymiä, synteettiset polyisopreenilateksit ja luonnonkautsulateksi. Muita soveltuvia polymeraattidispersioita ovat esimerkiksi myös tunnetut polykloropreenilateksit. Erityisen edullisia ovat vastaavat kationisiksi muunnetut lateksit, sillä niillä on ruskohiilitomussa tai turpeessa esiintyviä liukoisia aineosia kiinnittävä vaikutus. Tällaisia kationisiksi muunnettuja latekseja saadaan esimerkiksi käyttämällä monomeerien joukossa
20 tertiaarisia typpi-atomeja sisältäviä yhdisteitä, jotka ennen polymerointireaktiota tai sen aikana tai jälkeen voidaan muuttaa kationisiksi ryhmiksi, esimerkiksi neutraloimalla soveltuvalla hapolla, kuten esimerkiksi suolahapolla, rikkihapolla tai fosforihapolla tai kvaternisoimalla kvaternisointiaineella, kuten esimerkiksi dimetyylisulfaattilla. Polymeraattidispersioita, joissa on rakenteeseen sisällytettyjä anionisia keskuksia, voidaan saada aikaan esimerkiksi käyttämällä joukossa karboksyyli-ryhmiä tai karboksylaattiryhmiä sisältäviä monomeerejä, jolloin mahdollisesti
30 läsnä olevat karboksyyli-ryhmät neutraloidaan emäksillä, kuten esimerkiksi natrium- tai kaliumhydroksidilla tai trietyyliamiinilla, polymerointireaktion aikana tai sen jälkeen. Mahdollisesti läsnä olevia ulkoisia emulgaattoreita ovat esimerkiksi rasvahapot, hartsisaippuat,

sulfaatit tai sulfonaatit, joissa on pitkähkö hydrofobinen hiilivetyketju, parafiiniamiinipohjaiset ammoniumsuo-
lat, parafiinirasvahappojen ja aminoalkoholien, kuten di-
metyyliaminoetanolin, esterien kloridit, sulfaatit tai
5 nitraatit tai rasvahappojen tai rasvahappoamidien poly-
etyleeniglykolieetterit.

Esimerkkeinä mainittujen polymeraattidisersioiden
sijasta tai niiden kanssa yhdessä voidaan käyttää myös
polyuretaanien vesidisersiota. Voidaan käyttää yhtä hy-
10 vin ionittomia hydrofiilisiä kuin myös kationisiksi tai
anionisiksi muunnettuja polyuretaanidisersiota, jolloin
käytetään edullisesti sellaisia polyuretaanidisersiota,
jotka sisältävät kulloinkin kyseeseen tulevat "mulgaatto-
rit" kemiallisesti rakenteeseen sisällytetyssä muodossa.
15 Soveltuvien polyuretaanivesidisersioiden valmistus on
tunnettu ja sitä kuvataan esimerkiksi julkaisuissa Die
Angewandte Makromolekulare Chemie 98 (1981) 133-165 ja
Progress in Organic Coatings 9 (1981) 281-340. Erityisen
edullisesti käytetään kationisiksi muunnettuja polyeette-
20 ri-polyuretaanidisersiota, erityisesti silloin kun täy-
teaineina käytetään fossiilisia lignoselluloosa-aineita.
Esteriryhmiä sisältävät polyuretaanidisersiot ovat vä-
hemmän edullisia hydrolysoitumisherkkyytensä vuoksi. Usein
ovat edullisia haaroittuneiden polyuretaanien vesidisper-
25 siot, jotka ovat sedimentoituvien ja uudelleendispergoita-
vissa olevien vesisuspensioiden muodossa.

Polyuretaanien vesidisersioiden valmistus voi ta-
pahtua myös sillä tavalla, että sekoitetaan mahdollisesti
ioniseksi muunnettua NCO-esipolymeeriä veteen, jolloin
30 systeemiin mahdollisesti yhdistetään mahdollisesti ioni-
seksi muunnettua ketjunpidennysainetta, esimerkiksi di-
amiinia, kuten etyleenidiamiinia, heksametyleenidiamiinia
tai 4,4'-diaminodisykloheksyyliimetaania (muuntamaton) tai
N-(2-aminoetyyli)-2-aminoetaanisulfonihapon natriumsuolaa
35 (anioniseksi muunnettu diamiini), niin että polyuretaani-
dispersion muodostuksen yhteydessä tapahtuu ketjun

pidentyminen (joka voisi tapahtua myös pelkkää vettä käytettäessä, jolloin muodostuu ureaa).

Siten valmistettu NCO:sta vapaa dispersio voidaan käyttää suoraan valmistuksensa jälkeen tai halutun pituisen välivarastoinnin jälkeen keksinnön mukaisessa menetelmässä.

Edulliset, keksinnön mukaisessa menetelmässä komponenttina B) käytettävät silloitettujen polyuretaanien dispersiot sisältävät dispergoituja hiukkasia, joiden keskimääräinen hiukkasläpimitta on 0,5 - 3 μm , dispersiot sedimentoituvat seisotettaessa niitä useita vuorokausia, mutta ovat kuitenkin helposti dispergoitavissa uudelleen ja muodostavat esimerkiksi lasilevyille levitettyinä vedenkestäviä kalvoja.

Periaatteessa voidaan sanoa, että valittaessa polymeeridisversiota ovat etusijalla sellaiset dispersiot, jotka muodostavat joustavia kalvoja, kun taas sellaisia, jotka muodostavat hauraita tai sangen kovia kalvoja, voidaan käyttää vain seoskomponentteina mainittujen edullisten tyyppien rinnalla. Erityisen edulliset polymeeridispersiot muodostavat kalvoja, joiden Shore A -kovuus on alle 98, edullisesti alle 95 ja erityisen edullisesti alle 90.

Muina joukossa mahdollisesti käytettävänä komponentteina C) mainittakoon vesi, jota lisätään mahdollisesti systeemiin A):n ja B):n seosten vesipitoisuuden säätämiseksi 20-90 paino-%:ksi, edullisesti 30-80 paino-%:ksi ja erityisesti 35-65 paino-%:ksi. Vedellä on erityisen suuri merkitys keksinnön mukaiselle menetelmälle. Se ei ainoastaan mahdollista polymeerien hienojakoista jakautumista, vaan on myös välttämätön suspendointi- ja/tai emulgointiaine täyteaineille A ja mahdollisesti muille lisäaineille D. Koska kunkin seoksen optimaalinen vesipitoisuus riippuu monista tekijöistä, aineosien laadusta ja niiden määräsuhteista, on hyvin hyödyllistä määrittää vesipitoisuus esikokein. Käytettäessä liian paljon vettä vaikeutuu koaguloituminen ja polymeeridisersioiden

poishuhtoutuminen on usein väistämätöntä. Vesimäärän ollessa liian pieni eivät täyteaineet sitoudu tasaisesti ja kulutuksenkestävästi myöhemmin tapahtuvan geelilytymisen ja koaguloitumisen yhteydessä.

5 Muita, joukossa mahdollisesti käytettäviä apu- ja
lisäaineita D) ovat erityisesti stabiloivasti ja/tai sil-
loittavasti vaikuttavat aineet. Niihin kuuluvat esimerkik-
si tunnetut kautsuapuaaineet, joita voidaan käyttää silloi-
tukseen, kuten esimerkiksi sinkkioksidi ja/tai rikki, sa-
10 moin kuin vanhenemisen estoaineet lämmön ja valon vaiku-
tuksesta hapen läsnä ollessa tapahtuvan itsehapettumisen
välttämiseksi. Soveltuvia vanhenemisen estoaineita ovat
esimerkiksi fenolihdisteet, aromaattiset amiinit tai imi-
notiatsolit, kuten o-tert-butyylifenoli, fenolitioette-
15 rien metallisuolat, N-fenyyl-2-aminonaftaliini, fenotiat-
siini ja tert-butyylipyrokatekiini tai 5-bentsylideeni-3-
heksadekyyli-o-fenyyl-imi-notiatsolidoni-(4).

Joukossa mahdollisesti käytettäviin apuaineisiin D)
kuuluvat erityisesti orgaaniset polyisosyanaatit, jolloin
20 keksinnön yhteydessä niihin kuuluviksi luetaan tavalliset
pienimolekyyliset polyisosyanaatit, kuten esimerkiksi 2,4-
ja/tai 2,6-di-isosyanaattitolueeni, 4,4'-di-isosyanaatti-
difenyylimetaani, tämän di-isosyanaatin nestemäiset joh-
dokset, difenyylimetaanisarjan polyisosyanaattiseokset
25 (aniliini/formaldehydikondensaattien fosgenointituotteet)
niiden pohjajäännökset mukaan luettuina, samoin kuin edel-
lä esimerkinomaisesti mainittua tyyppiä olevien yksinker-
taisten di-isosyanaattien ja polyhydroksyyliyhdisteiden,
joiden molekyylipaino on alueella 62 - 10 000, edullises-
30 ti 400 - 6 000, muodostamat NCO-esipolymeerit. NCO-esipo-
lymeerien valmistukseen käytetään edullisesti polyuretaa-
nikemiassa tunnettuja polyesteripolyoleja ja erityisesti
mainitulla molekyylipainoalueella olevia polyeetteripoly-
oleja, jolloin vastaavia dioleja käytetään edullisesti
35 seoskomponentteina useampiarvoisten polyolien rinnalla.
Tri- ja polyfunktionaalisia polyoleja käytetään yksinään

tai difunktionaalisiin polyoleihin sekoitettuina NCO-esipolymeerien kokonaisfunktionaalisuuden säätämiseen, niin että NCO-funktionaalisuus on 2,1 - 3,5, edullisesti 2,2 - 2,8, Mainittuina polyesteri- ja erityisesti polyeetteri-
5 polyoleina käytetään polyuretaanikemian alalla sinänsä tunnettuja yhdisteitä. Erityisen edullisia ovat vastaavat polyeetteripolyolit, joiden valmistuksessa on käytetty etyleenioksidia ja/tai propyleenioksidia seoksena tai halutussa järjestyksessä. Usein on myös edullista käyttää
10 hydrofiiliseksi muunnettuja NCO-esipolymeerejä. Tällöin voi kyse olla joko ionittomista hydrofiiliseksi muunnetuista esipolymeereistä, joiden hydrofiilisyyys perustuu polyeetteriketjun sisään sijoitettujen etyleenioksidiryh-
15 köiden suureen pitoisuuteen tai anioniseksi tai kationiseksi muunnetuista NCO-esipolymeereistä, joita saadaan käyttämällä NCO-esipolymeerien valmistuksen yhteydessä mukana polyhydroksyyliyhdisteitä, joissa on ionisia keskuksia tai ioniseksi keskuksiksi muunnettavissa olevia keskuksia. Täl-
20 laisia polyhydroksyyliyhdisteitä ovat esimerkiksi amino- polyeetterit, joita saadaan alkoksyloimalla tyypeä sisältäviä lähtöainemolekyylejä, esimerkiksi N-metyylidietanoli-
amiinin, etanoliamiinin, aniliinin tai etyleenidiamiinin alkoksylointituotteet tai esimerkiksi US-patenttijulkai-
25 sussa 4 108 814 mainittua lajia olevat sulfonaattiryhmiä sisältävät polyeetteridiolit tai karboksyyli- tai karbok-
sylaattiryhmiä sisältävät moniarvoiset alkoholit, kuten esimerkiksi viinihappo tai dimetylolipropionihappo tai niiden alkalisuolat. Käytettäessä tertiaarisia typpiato-
30 meja sisältäviä polyhydroksyyliyhdisteitä NCO-esipolymeerien valmistukseen, voidaan tertiaaristen typpiatomien muuttaminen ammoniumryhmiksi tehdä esimerkiksi myöhemmin kvater-
nisoimalla, kun taas mahdollisesti läsnä olevien karbok-
syyli-ryhmien muuttaminen karboksylaattiryhmiksi voidaan tehdä emästen, esimerkiksi trietyyliamiinin, avulla esi-
35 polymeerin muodostuksen jälkeen.

Mukana mahdollisesti käytettävien polyisosyanaattien (keskimääräinen) funktionaalisuus on vähintään 2, edullisesti vähintään 2,1 ja erityisesti vähintään 2,5. Edullisen NCO-polymeerien käytön yhteydessä on näiden
5 NCO-pitoisuus 2-12 paino-%, edullisesti 2,5 - 8 paino-%.

Tietyin edellytyksin voidaan käyttää myös kaikki NCO-esipolymeerien valmistukseen tarvittavat lähtöainekomponentit suoraan keksinnön mukaisten täyteainepitoisten kantajamassojen täysin jatkuvan tuotannon yhteydessä, ts.
10 erillinen NCO-esipolymeerien valmistus ja välivarastointi eivät ole välttämättä tarpeen. Tämän esipolymeerien "in situ" -valmistuksen yhteydessä on osoittautunut riittäväksi, että ennen kaikkea pieni- tai suurimolekyyliset polyolit, erityisesti edullisesti käytettävät polyeetteripolyolit ja mahdollisesti lisäksi käytettävät happamia vetyatomeja sisältävät ketjunpidennysaineet saatetaan läpivirtaussekoittimessa reagoimaan laajasti edullisesti aromaattisten di- ja polyisosyanaattien kanssa lyhytaikaisesti, esimerkiksi vain noin 10-60 sekunnin ajan, korotetussa
15 lämpötilassa 50-120°C, edullisesti 80-100°C.

Kun isosyanaattipitoisuus tämän lyhyen ajan jälkeen on alle 50 %, edullisesti alle 25 % suurempi kuin NCO-esipolymeerireaktiolle laskettu pitoisuus, ei epätäydellinen NCO-esipolymeerien muodostus vaikuta haitallisesti niistä
25 valmistettujen kantajamassojen ominaisuuksiin ja toisaalta tästä täysin jatkuvasta tuotantotavasta on suurta etua, erityisesti silloin, kun täytyy käyttää NCO-esipolymeerejä, joiden säilyvyys on rajoitettu tai joiden viskositeetti kasvaa voimakkaasti säilytyksen aikana. Tällaisia NCO-esipolymeerejä ovat esimerkiksi sellaiset, jotka sisältävät rakenteessaan tietyn määrän tertiaarisia aminoryhmiä sisältäviä yhdisteitä, esimerkiksi tertiaarista amiinia sisältäviä di- tai trioleja.

Esimerkkeinä mainittuja polyisosyanaatteja käytetään, silloin kun niitä on mukana, korkeintaan 25, edullisesti korkeintaan 15 paino-% komponenttien A) ja B) kuiva-

aineen yhteismäärästä. Tässä yhteydessä on kuitenkin korostettava, että käytettäessä fossiilisia lignoselluloosajauheita, erityisesti turvetta ja/tai ruskohiilijauheita komponenttina A) yhdessä komponenttina B) käytettävien ionisiksi muunnettujen polymeeridispersioiden kanssa luovutaan ionittomien tai kationisten NCO-esipolymeerien käytöstä kokonaan tai käytetään vain pieniä määriä pienimolekyyllisiä di- ja/tai trifunktionaalisia polyisosyanaatteja. Organiset polyisosyanaatit emulgoidaan, elleivät ne ole veden dispergoituvia, polymeeridispersioon tai jos ne sisältävät hydrofiilisiä keskuksia, niitä käytetään edullisesti vesiemulsiona.

Kun käytetään ionisiksi muunnettuja polymeeridispersioita B) ja ionisiksi muunnettuja polyisosyanaatteja, erityisesti NCO-esipolymeerejä, ei ole ehdottoman välttämätöntä, että nämä panostettavat lähtöaineet ovat samassa ionimuodossa. Niinpä on esimerkiksi mahdollista yhdistää anionisia polymeeridispersioita kationisiin NCO-esipolymeereihin tai päin vastoin, niin että muodostuu amfolyytti tai kationinen NCO-esipolymeeri toimii dispersion koaguloitina.

Keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseksi sekoitetaan komponentit A) ja B) ja mahdollisesti C) ja D) lämpötilassa 10-70°C, edullisesti 20-40°C, keskenään, jolloin käytettäessä happamia ryhmiä sisältäviä täyteaineita, esimerkiksi humiinihappoja sisältävää ruskohiiltä tai humiinihappoa sisältävää turvetta käytetään joukossa edullisesti tertiaarisia typpi-atomeja sisältäviä polyisosyanaatteja, joiden avulla poistetaan humiinihappojen vesiliukoisuus tai vähennetään sitä humaattien muodostuksen kautta. Tämän toimintatavan yhteydessä käytetään komponenttina B) edullisesti anionisiksi muunnettuja polymeeridispersioita. Lähtöaineiden perinpohjaisessa sekoituksessa syntyvien seosten kuiva-ainepitoisuus on käytettäessä joukossa solumuoveja edullisesti 35-120 kg/m³ ja ilman solumuoveja 150-350 kg/m³ suspensiota. Jos mukana käytetään erityisen

raskaita täyteaineita, kuten esimerkiksi magnetiittia, ovat nämä arvot ennalta muodostettuja solumuovihiukkasia sisältävissä seoksissa suhteellisen pieniä, mutta ilman solumuovia ne ovat jopa noin 400 kg/m^3 suspensiota. Monissa
5 käyttötapauksissa, esimerkiksi biologisen jätevedenpuhdistuksen yhteydessä, täytyy kantajamassoja kuitenkin liikuttaa tai pitää liikkeessä ainakin ajoittain. Siksi täytyy tällaisia, erityisen raskaita täyteaineita, joiden kuiva-
ainepitoisuus on yli 150 kg/m^3 suspensiota, käyttää suhteel-
10 lisen hienojakoisina, edullisesti hiukkasläpimitaltaan alle 5 mm:n tai edullisesti alle 2 mm:n kokoisina hiukkasina.

Sekoituksen jälkeen seuraa polymeeridisersion B) koaguloituminen. Tässä on kyse monimutkaisesta kolloidikemiallisesta tapahtumasta, johon vaikuttavat monet tekijät ja joka tapahtuu enemmän tai vähemmän nopeasti useassa vaiheessa. Koagulointi voidaan tehdä joko huoneen lämpötilassa lisäämällä soveltuvaa koagulointiapuainetta tai käytettäessä lämpölabiileja dispersioita B) lämpökäsittelyllä, joka tehdään $40-100^\circ\text{C}$:ssa, edullisesti $60-100^\circ\text{C}$:ssa.
20 Soveltuvia koagulointiapuaineita (hiutalointiaineita tai koagulantteja) ovat ionisesti muunnettujen dispersioiden käytön ollessa kyseessä elektrolyytit, jotka johdetaan seoksiin edullisesti laimennettuina, ts. 0,5 - 5, edullisesti 1-2 paino-% elektrolyyttiä sisältävinä vesiliuoksina.
25 Soveltuvia elektrolyyttejä ovat esimerkiksi natriumkloridi, magnesiumkloridi, magnesiumsulfaatti, kalsiumkloridi tai trinatriumfosfaatti. Myös voimakkaasti laimennetut mineraalilihapot, kuten rikki-, typpi- tai suolahappo tai myös karboksyylihapot, kuten etikka- tai muurahaishappo soveltuvat
30 hiutalointiaineiksi. Samoin soveltuvaa on mahdollisesti konsentroidumpien, noin 10-30-paino-%:isten, vastakkaismerkkisesti varautuneiden polymeerien lisääminen seosten valmistuksen lopuksi, jolloin tuloksena on keksinnön mukaisia luonteeltaan amfolyyttisiä kantajamassoja. Usein
35 on myös tarkoituksenmukaista tehdä koagulointi sekä lisäämällä hiutalointiainetta että myös käyttämällä lämpökäsittelyä.

Yllättävästi on myös ionittomilla, pieni- tai suurimolekyylisillä polyisosyanaateilla edullinen vaikutus koaguloitumisen suhteen, erityisesti anionisten polymeeridis-

5 lämpötilassa tai hieman korotetussa lämpötilassa tuloksena on hyvin säädeltävissä oleva vähittäinen geeliytyminen ja koaguloituminen myös tavanomaisten koagulointiaineiden poissa ollessa.

Käytettäessä lämpökäsittelyä lämpöherkkien disper-

10 sioiden koagulointiin voidaan tämä tehdä esimerkiksi lämpökaapissa, mahdollisesti alipaineessa, lämpötilassa 80-100°C tai kuumailmakanavassa lämpötilassa 60-100°C, edullisesti 85-97°C, jolloin vesi poistetaan mahdollisesti osittain tai joissakin tapauksissa lähes täydellisesti. Lämpö-

15 koaguloinnin erityislaji on käsittely IR-säteilyllä tai mikroaaltosäteilyllä. Mikroaaltoja käytettäessä muuttuvat täyteaineisiin hienojakoisesti jakautuneet polymeeridis-

persiot usein 20-60 sekunnissa veteen liukenemattomiksi kalvoiksi, jotka sitovat täyteaineet kulutuksenkestävällä

20 tavalla. Polymeerikantajat, joiden ominaispaino on suhteellisen pieni ja jollaisia saadaan esimerkiksi käytettäessä ennalta muodostettuja PUR-solumuovirakeita, voidaan koaguloitumisen loppuunsaattamiseksi ja mahdollisesti tiettyjen hiukkaskokojen erottamiseksi samanaikaisesti tuuliseparoinnilla johtaa kuumailmavirran avulla sykloniin, jolloin saadaan nopeasti tuotteita, joilla on pieni jäännöskosteus.

Koaguloitumisen aikana tarvitsee seosta sekoittaa vain kohtalaisesti ellei täyteaineena A) käytetä huokoisia solumuovihiukkasia. Edullisesti tulisi seoksen liikuttaminen lopettaa kokonaan koaguloinnin ajaksi, jottei joukkoon jäisi täyteaineprimaarihiukkasia, jotka eivät päälysty koaguloituvalla dispersiolla. Ainoastaan avosoluisten solumuovien käytön yhteydessä on tämä seikka vähemmän ratkaiseva ja koagulointi voidaan tällöin yllättävästi tehdä

35 jopa seosta voimakkaasti sekoittaen, niin etteivät solumuovihiukkaset tartu toisiinsa.

Dispersion äkillinen koagulointi tulisi kuitenkin erityisen edullisesti tehdä kokonaisseoksen ollessa paikallaan, jolloin on pidettävä huoli siitä, että vesipitoinen täyteaine on ennalta jakautettu tasaisesti.

5 Koaguloitumisen aikaansaamiseksi sekoitetaan komponenttien A) ja B) ja mahdollisesti C) ja D) seokseen ionisen koaguloinnin ollessa kyseessä hiutaloitainiaine perusteellisesti, minkä jälkeen edellä mainittua poikkeusta lukuun ottamatta reaktioseos jätetään seisomaan sekoittamattomana. Koaguloituminen tapahtuu polymeeridisersion, 10 täyteaineen ja hiutaloitainiaineen lajin mukaan 30 sekunnin - 10 minuutin kuluessa hiutaloitainiaineen lisäyksestä ja sitä voidaan haluttaessa, kuten jo mainittiin, nopeuttaa samanaikaisella lämpökäsittelyllä. Jos on kyseessä edellä mainittu ionisten NCO-esipolymeerien käyttö, joilla esipolymeereillä on eri merkinen varaus kuin polymeeridisersion la B), lisätään tällaiset ioniset esipolymeerit edullisesti A):n ja B):n ja mahdollisesti C):n ja D):n seoksen valmistuksen jälkeen (mainittuja esipolymeerejä lukuun ottamatta), 15 niin että esipolymeerien ja veden aikaansaaman silloittumisen (jolloin muodostuu polyureoita) ansiosta tapahtuu ionisen varauksen takia erityisen nopea polymeeridisersion koaguloituminen. Jos polymeerit sisältävät happamia vetyatomeja sisältäviä ryhmiä, voi polyuretaaniurea liittyä polymeeriin jopa homeopolaaristen sidosten kautta. 25

Komponenttien A), B) ja mahdollisesti C) ja D) seoksen valmistaminen ja myös hiutaloitainiaineen sekoitus tehdään halutun kaltaisissa sekoituslaitteissa, esimerkiksi ruuvikuljetinlaitteessa tai käyttämällä vatkaista tai auranterän kaltaisilla välineillä varustettuja sekoittimia. 30 Koaguloinnin jälkeen keksinnön mukaiset kantajamassat saostuvat kappalemaisessa muodossa tai rakeina ja se voidaan haluttaessa hienontaa edelleen mekaanisesti. Usein on aiheellista poistaa mahdollisesti joukossa käytetty ioninen koaguloitainiaine pesemällä syntyvä kantajamassa 35

vedellä, jos tämä apuaine voisi vaikuttaa varastoinninkes-
tävyyteen tai häiritä myöhempää käyttöä.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa joko
jatkuvana tai epäjatkuvana.

5 Eräs aivan erityinen menetelmä keksinnön mukaisten
kantajamassojen valmistamiseksi, jota voidaan käyttää käy-
tettäessä pehmeitä solumuoveja komponenttina A), on mene-
telmä, jossa heti lähtöaineiden sekoittamisen jälkeen ja
vielä ennen koagulointia seos, mahdollisesti yhdessä koa-
10 gulointiapuaineen kanssa, puristetaan soveltuvaan laitte-
eseen, esimerkiksi laatikon muotoiseen metalliastiaan murto-
osaan kaatotilavuudestaan ja tehdään koagulointi paineen
alaisena ja mahdollisesti lämmittäen keksinnön mukaisen kan-
tajamassan, jolla on ennalta määrätyt mitat ja tiheys, ai-
15 kaansaamiseksi sillä tavalla.

Tämä menetelmä on erityisen kiintoisa silloin, kun
komponenttina A) käytetään erityisen kevyitä polyuretaani-
harkkosolumuoveja. Käyttäen lähtöaineena solumuovijättei-
tä, joiden tiheys on 25 kg/m^3 , voidaan tällä tavalla val-
20 mistaa yhdistelmäsolumuoveja, joilla on 6-10-kertaiseksi
kohonnut tiheys, käyttäen joukossa esimerkiksi vain
15 paino-% polymeeridispersiota (laskettuna kiintoainees-
ta). Puristetut muotosolumuovit voidaan leikata halutun
paksuisiksi kerroksiksi tai kalvoiksi tai hienontaa leik-
25 kurissa haluttuun kokoon.

Keksinnön mukaisten kantajamassojen valmistaminen
käyttämättä solumuoveja komponenttina A) tai komponentin
A) osana, johtaa, kuten jo mainittiin, ominaispainoltaan
huomattavasti suurempiin kantaja-aineisiin.

30 Polymeerikantajamassojen vesisuspensioiden kuiva-
ainepitoisuus (TS) on täyttöasteen ollessa 100 tilavuus-%
(ilman ylimääräistä vettä) noin $40\text{-}350 \text{ kg/m}^3$. Solumuoveja
käyttäen valmistettujen massatyyppien vesisuspensioiden
kuiva-ainepitoisuus on edullisesti $40\text{-}95 \text{ kg/m}^3$ ja vastaa-
35 vien solumuovittomien tyyppien, turvetta sisältäviä lukuun
ottamatta, $150\text{-}350 \text{ kg/m}^2$. Lähtöaineiden säästö

(suspensiotilavuuden ollessa sama), moninkertainen mikro-organismien kasvupinta ja helposti hallittava ja halutulla tavalla muutettavissa oleva käyttö kiinto-, leiju- tai pyörrekerroksessa tekevät keksinnön mukaisista, paljon

5 täyteainetta sisältävistä kantajamassoista, joilla on hyvin muodostunut avosolurakenne, erityisen edullisia. Kuten edellä mainittiin, vaihtelee keksinnön mukaisten kantajamassojen tiheys laajoissa rajoissa lähtöaineiden lajin ja määräsuhteiden, niiden vesipitoisuuden, edellä kuvatun

10 mahdollisesti käytettävän puristussuhteen ja erityisesti käytettyjen täyteaineiden A) ominaispainon mukaan ja vastaa keskimääräisen vesipitoisuuden ollessa 50 paino-% yleensä kaatopainoa 300-700, edullisesti 400-550 kg/m³. Kantajamassojen vedenimemiskyky (WAF, selostetaan jäljempänä esimerkkien yhteydessä) on 30-97 paino-% vettä kokonaiskuivapainosta, edullisesti yli 85 paino-%. Yleensä kappalemuodossa tai rakeina saatavan tuotteen keskimääräinen hiukkaskoko riippuu käytettyjen täyteaineiden A) hiukkaskoosta ja agglomeraattien muodostumisesta sekoituksen

20 aikana ja on 1-10 mm, edullisesti alle 5 mm, ellei täyteaineena käytetä solumuoveja. Agglomeraattien muodostuminen voidaan pitkälti välttää päällystämällä täytekappaleet nopeasti polymeeridispersiolla. Ennalta muodostettuja solumuoveja sisältäviä vastaavasti kevyempiä polymeerikantajia voidaan valmistaa ja käyttää myös oleellisesti suurempina hiukkasina. Täyteaineet, erityisesti edullisesti käytettävät solumuovit, ovat keksinnön mukaisissa kantajamassoissa alkuperäiseen rakenteeseensa ja fysikaalisiin ominaisuuksiinsa nähden täysin muuttuneessa muodossa. Keksinnön mukainen polymeerien koaguloituminen vesifaasista lu-

30 jittaa oleellisesti käytettävien, edullisesti pehmeäjoustavien PUR-solumuovien solurakennetta, kuten elektromikroskooppikuvat selvästi osoittavat. Koaguloituneet polymeerit peittävät solumuovin soluseinämät ja tulevat siten

35 solumuoviin kiinteästi kuuluvaksi aineosaksi sitoen samalla matriisimaisella, kulutuksenkestävällä tavalla

edullisesti käytettävät täyteaineet, kuten ruskohiilito-
mun, niin että soluontelot pienenevät tai täyttyvät osaksi
kokonaan, mutta säilyvät hyvin joustavina ja tuotteen
ominaispaino on 2-5-kertainen käytettyyn solumuoviin ver-
5 rattuna. Käyttökelvottomista, kelluvista jätesolumuoveis-
ta tulee siten vedessä hitaasti laskeutuvia kantajamasso-
ja, joilla on parantunut ominaiskestävyys ja sangen suuri
vedenimemiskyky ja joissa on mikro-organismien saavutet-
tavissa olevia kasvupintoja ja suojaavia onteloita.

10 Ominaispainon säätämiseksi voidaan näiden paljon
täyteainetta sisältävien polyuretaani(urea)massojen valmis-
tuksen yhteydessä käyttää myös hyvin hienojakoisessa muo-
dossa olevia epäorgaanisia täyteaineita, joiden avulla
ominaispaino voidaan säätää selkeytysliuoksen vaatimalle
15 tasolle ja mahdollisesti edistää hapen siirtoa baktee-
reille.

Keksinnön mukaiset, vedessä paisutetut, hydrofiili-
set kantajat ovat edullisissa muodoissaan pehmeänjoustavia,
etupäässä kuivan tuntuisia, kulutuksenkestäviä hiukkasia,
20 jotka ovat veteen suspendoituvia ja uivat siinä pinnan
alla (leijuvat) tai edullisesti laskeutuvat hitaasti poh-
jaan.

Ei ollut ennalta odotettavissa, että voitaisiin val-
mistaa paljon täyteaineita, kuten ruskohiiltä ja mahdolli-
25 sesti solumuoveja sisältäviä, kantajajina toimivia poly-
meerejä, joilla on voimakkaasti hydrofiilliset ominaisuu-
det, homogeeninen tai solumainen rakenne ja riittävä kulu-
tuksenkestävyys sekä niin edullinen vaikutus biologiseen
puhdistukseen, vaikkakin aktiiviset täyteaineet, kuten
30 esimerkiksi ruskohiili, ovat suljettuina matriisina toimi-
vaan polymeerimassaan ja bakteeribiomassa esiintyy ensin
ulommassa, koherentissa vesifaasissa ja vasta sitten kas-
vaa ulkoa sisäänpäin.

Keksinnön mukaisesti käytettävät kantajat soveltu-
35 vat useimpiin käytössä oleviin biologisiin, aerobisiin tai

anaerobisiin, jätevedenpuhdistusmenetelmiin ja sekä teollisuuden että kunnallisiin puhdistamoihin.

Kirjallisuudessa kuvataan polyuretaanipohjaisten pehmeiden solumuovien käyttöä kantajana biologisissa jätevedenpuhdistusmenetelmissä. On kuitenkin osoittautunut, ettei solumuovijätteenä kaupan olevia kevyitä solumuoveja, joiden tiheys on tavallisesti 15-35 kg/m³, missään tapauksessa voida menestyksellisesti käyttää yksinään kantajaineina aktiivilietealtaissa. Tällaiset solumuovit kelpuvat aina, johtavat tukkeutumisiin ja muihin toimintahankaluuksiin puhdistamoissa. Pehmeät polyuretaanisolumuovit, joiden tiheys on suhteellisen suuri, noin 90 kg/m³, ovat tosin jonkin verran edullisempia, mutta kelluvat kuitenkin vielä kuukausienkin kuluttua suurelta osin selkeytysaltaan pinnalla (ks. vertailuesimerkki). Ne johtavat myös solumuovin kulloisenkin kerrospaksuuden mukaan poistoaution tukkeutumisiin tai jopa poistuvat altaasta lähtevän veden mukana. Tällaiset pinnalla kelluvat solumuovit ovat biomassojen kannalta hyvin tehottomia ja aiheuttavat ennemminkin ylipääsemättömiä teknisiä vaikeuksia. Myöskään aktiivihiilen lisäämisestä solumuoveihin ei ole etua silloinkaan, kun ne puristetaan ennalta solumuovin sisään mekaanisesti.

Orgaanisten epäpuhtauksien biologista muuttamista pääasiassa hiilihydraateista ja proteiineista koostuvissa, lisääntymisen kautta muodostuvissa bakteerimassoissa happea kuluttavalla tavalla CO₂:ksi ja vedeksi ja lisäksi mahdollisesti nitraatiksi kutsutaan aerobiseksi jätevedenpuhdistukseksi.

Orgaanisten epäpuhtauksien, edullisesti hiilihydraattien, valkuaisaineiden ja rasvojen, muuttamista ilman hapensyöttöä happoa muodostavien bakteerien, sulfaattia pelkistävien bakteerien ja metaania tuottavien bakteerien avulla rikkivedyksi, hiilidioksidiksi ja erityisesti metaaniksi, kutsutaan anaerobiseksi jätevedenpuhdistukseksi.

Keksinnön mukaiset, paljon täyteainetta sisältävät, vettä hyvin imevät polymeerikantajamassat saavat aikaan sekä paikallaan olevina että edullisesti liikutettuina parannetun biologisen jätevesien puhdistuksen, erityisen yllättävästi myös jätevesien, joissa haitallisten aineiden pitoisuus on sangen pieni, esimerkiksi alle 500 mg/l, ollessa kyseessä, mikä on puhdistamojen loppupuhdistusvaiheen kannalta sangen tärkeää moitteettoman puhtaan poistettavan veden aikaansaamiseksi.

10 Keksinnön mukainen puhdistus voidaan siksi tehdä ensimmäisessä ja/tai sen jälkeen seuraavissa muissa aktiivilietevaiheissa syöttämällä kantajaa yhden tai useamman yhdistetyn aktiivilietevaltaan haluttuihin kohtiin. Koska kantajina käytettävät keksinnön mukaiset polymeerimassat
15 ovat polymeerien suhteellisen pienestä osuudesta huolimatta sangen hyvin kulutusta kestäviä vedessä, voidaan niitä käyttää sekä sellaisissa altaissa, joissa vallitsee voimakas sekoitus, että säiliöissä, joissa käytetään paikallaan olevia tai vain vähän liikuteltavia aktiivilietteitä, ts.
20 paljon täyteainetta sisältäviä polymeerikantajamassoja, voidaan käyttää leiju-, pyörre- ja kiintokerrosjärjestelyissä.

Ilman ja/tai (pelkän) hapen syöttämisestä syntyy huomattava sekoittuminen laajasti käytettävässä aerobisessa puhdistusmenetelmässä. Siten pidetään paljon täyteainetta sisältävät polymeerikantajamassat ja aktiiviliete vilkkaassa liikkeessä nk. nesteleijukerroksessa. Siitä huolimatta muodostuu paljon täyteainetta sisältävän polymeerin pinnalla ja osittain myös sisäosiin bakteerikasvusto, joka
30 saa aikaan kokeellisessa osassa kuvattavan, yllättävästi parantuneen puhdistustehon. Polymeeriin sisällytetyllä täyteaineella on monessa suhteessa edullinen vaikutus parannettuun puhdistusmenetelmään. Täyteaineen ja polymeerimatriisin lajista riippuvalla tavalla parantuvat kantajamateriaalin mekaaninen lujuus ja hydrofiilisyyys ja erityisen
35 yllättävästi jäteveteen liuenneiden orgaanisten

aineiden biologinen assimilointikyky kasvaa oleellisesti. Lisäksi toimii polymeerikantajaan sidottu täyteaine tai täyteaineseos samalla säätäjänä, joka saa aikaan vettä läpäisevän keksinnön mukaisen kantajan optimaalisen ominaispainon, niin että tavallisissa, noin 4-12 m:n syvyisissä voimakkaasti kuormitetuissa aktiivilietealtaissa on mahdollista saada aikaan kantajan, jolla on lievä taipumus painua pohjaan, tasainen jakautuminen eli leijutilan ylläpito. Tämä on useimmille nykyisille kunnallisille tai teollisuuden biologisesti toimiville puhdistamoille erityisen merkityksellistä tai jopa toimintatekninen edellytys.

Kuten jo mainittiin, ei sitä vastoin tavanomaisia, solumaisia, rakenteeltaan suurihuokoisia muoveja, joita ei ole muunnettu keksinnön mukaisella tavalla, polyuretaanisolumuovit mukaan luettuina, voida käytössä olevassa puhdistamotekniikassa käyttää niin tehokkaasti eikä vaadittavalla tavalla monivuotisessa kestävässä, koska nämä solumuovit, jopa suhteellisten suurten tiheyksien, noin 90 kg/m^3 , ollessa kyseessä kelluvat vielä kuukausienkin kuluttua huomattavalta osin selkeytysaltaiden pinnalla ja aiheuttavat teknisiä vaikeuksia (esimerkiksi tukkeumia). Täysin epäkäytännölliseksi on osoittautunut solumuovien, joiden tiheys on pieni, $20\text{-}35 \text{ kg/m}^3$ (nk. jätesolumuoviseosten) käyttö. Nämä solumuovit kelluvat veden pinnalla voimakkaastikin sekoitettaessa.

Kuten jo mainittiin, säädetään eräässä erityismuodossa polymeerikantajamassat täyteaineilla ja mahdollisesti lisäaineilla sellaisiksi, että ne puhdistamon aktiivilietealtaissa laskeutuvat pohjaan heti tai muutamassa tunnissa ja huolimatta riittävästä ilman ja hapen läpisyötöstä muodostavat kantaja-aineina, joissa on tietyn ajan kuluttua huomattava määrä kiinni tarttunutta biomassaa, pyörre-, leiju- tai kiintokerroksen, jonka läpi virtaa happipitoista kaasua, jonka päällä on kantajasta vapaa vesikerros ja joka voidaan tarvittaessa, esimerkiksi ylimääräisen lietteen poistamiseksi ajoittain tai jatkuvasti, käsitellä

kaasulla riittävän voimakkaasti. Keksinnön mukaisesti käytettävät, paljon täyteainetta sisältävät, hydrofiiliset polymeerikantajamassat eivät tässäkään yhteydessä kulkeudu pois.

- 5 Laajasti käytettävän aerobisen biologisen jätevedenpuhdistuksen rinnalla on, erityisesti paljon hiilihydraatteja sisältävien jätevesien ollessa kyseessä, esimerkiksi elintarvike- tai selluteollisuudessa, myös anaerobisella jätevedenpuhdistuksella suuri tekninen merkitys.
- 10 Keksinnön mukaisesti valmistetut ja käytettävät polyuretaanikantajamassat ovat erinomaisesti soveltuvia sangen suurtenkin epäpuhtauspitoisuuksien, yli 25 000 mg/l, poistamiseen yhdessä jätevedenpuhdistusvaiheessa tai myös tähän asti tuskin hajotettavissa olleiden orgaanisten klooriyhdisteiden poistamiseen. Joissakin tapauksissa on yhdistetty anaerobinen ja erobinen jätevedenpuhdistus erityisen tehokas. Keksinnön mukaisia, paljon täyteainetta sisältäviä, hydrofiilisiä kantajia voidaan käyttää suotuisalla tavalla myös tähän tarkoitukseen.
- 20 Hydrofiilisyysaste säädetään keksinnön mukaisissa, paljon täyteainetta sisältävissä polymeerimassoissa edullisesti sellaiseksi, että tapahtuu voimakas veden imeytyminen tuntien tai muutaman päivän aikana ja samalla voimakas paisuminen tai polymeerimassat sisältävät jo valmistuksen yhteydessä suurehkon määrän vettä massaan jakautuneena faasina ja ovat siten valmiiksi täysin paisuneita. Anaerobisen selkeytystekniikan samoin kuin myös aerobisen jätevedenpuhdistuksen yhteydessä pystyvät keksinnön mukaiset tuotteet mahdollistamaan suurehkojen määrien kaasumaisia
- 25 tuotteita, kuten hiilihappoa, metaania tai rikkivetyä, poistumisen.

35 Mikro-organismien sisällyttäminen "in situ" polyuretaaniin tai muihin muoveihin ei ole, kuten jo mainittiin, jätevedenpuhdistukseen käytettävien biomassojen yhteydessä edes sangen säästävissä ja teknisesti hankalissa olosuhteissa käytännössä mahdollista ilman lisääntymis-

kykyisten bakteerien häviämistä ja biologisen aktiivisuuden voimakasta heikkenemistä eikä siten edullista. Keksinnön mukaisen käytön ollessa kyseessä se on myös tarpeetonta, koska suuri osa bakteerikasvustoista tarttuu lujasti
5 loppuun asti reagoineisiin, paljon täyteainetta sisältäviin polymeerikantajiin yllättävästi jopa leijukeroksessa ja bakteerit pystyvät jopa tunkeutumaan paljon täyteainetta sisältävien, voimakkaasti turpoavien, suspendoitujen kantajamassojen sisään ja ovat siten suojattuja mekaanisilta vaurioilta. Bakteerit sijaitsevat samalla alueella,
10 jolle lienneet epäpuhtaudet rikastuvat paljon täyteainetta sisältävien polymeerikantajien adsorptiovaikutuksen kautta.

Keksinnön mukaisella menetelmällä aikaansaatava hajotusteho ja puhdistusvaikutus, ts. jäteveden laadun parantuminen, ei rajoitu vain kemiallisen hapenkulutuksen (KHK-arvon) selvään alenemiseen, vaan myös myrkyllisyys vesikirpuille ja kaloille vähenee dramaattisesti muuten vaikeasti hajotettavien tai hajoamattomien yhdisteiden
20 poistumisen kautta, mikä epäilemättä on vähintään yhtä tärkeää. Lisäksi saavutetaan useissa puhdistamoissa esiintyvän epämiellyttävän hajun voimakas väheneminen ja lisäksi puhdistetun veden värin selvä vaaleneminen. Edellisten lisäksi voidaan kyseessä olevan biologisen puhdistamon kapasiteettia kasvattaa selvästi.
25

Keksinnön mukaiset, paljon täyteainetta sisältävät polymeerikantajamassat parantavat kantajina käytettyinä kahdenlaisella tavalla biologisen puhdistamon puhdistustehoa aivan ratkaisevasti. Keksinnön mukaisten kantajien
30 avulla ei ainoastaan pystytä yleisesti konsentroimaan jäteveden sisältämiä aineita kantajan pinnalle, vaan voidaan myös rikastaa jätevesistä suunnatusti aineita, esimerkiksi kloorattuja hiilivetyjä, kuten etyleenikloridia, joita aktiivilietteen mikro-organismit eivät muuten pysty käyttämään hyväkseen muiden, helposti hajotettavien yhdisteiden
35 rinnalla niiden lienneen muodon ja pienen konsentraation

takia. Tällaisten yhdisteiden substraattipitoisuus kohoaa täten biologisen hajotuksen vaatimalle tasolle. Samanlaisesti mikro-organismit asettuvat kasvamaan paljon täyteainetta sisältäville kantajille ja lisääntyvät optimaalisesti hyvin rikastuneen substraattitarjonnan vuoksi.

5 Substraattien, ts. jäteveden pienehköinä pitoisuuksina sisältävien orgaanisten yhdisteiden, adsorboitumispinnat vapautuvat uudelleen bakteerien tekemän hajotuksen jälkeen. Jäteveteen liuenneiden aineiden adsorboituminen kantajille, 10 joilla mikro-organismit kasvavat ja niiden hyväksikäyttö vuorottelevat jatkuvasti. Muodostuu tasapainotila veteen liuenneiden aineiden adsorboitumisen ja rikastumisen ja kantajan pinnalle samoin kasvamaan asettuneiden mikro-organismien tekemän biologisen hajotuksen välille. Siten saavutetaan pinnan jatkuva regeneroituminen. Samoin muodostuu 15 substraattitarjonnasta riippuva tasapaino biomassan kasvun ja aineiden eliminoitumisen välille paljon täyteainetta sisältävillä polymeerikantajamassoilla, niin että biomassaktiivisuus pysyy jatkuvasti korkeana kantajilla.

20 Keksinnön mukaisten kantajien avulla on mahdollista suurentaa selvästi, useimmiten vähintään kaksinkertaistaa, biologisen puhdistamon aktiivilietepitoisuus ja moninkertaistaa siten tilavuus-aikakuormitus, niin että valmiiden puhdistamoiden kapasiteetti kasvaa huomattavasti tai uusissa laitoksissa riittävät pienemmät allastilavuudet.

Kantajan yksinkertainen tekninen käyttö muodostuu lisäämisestä tavanomaiseen, biologiseen aktiivilietealtaanseen. Kaasun/nesteen virtauksella pidetään hiukkaset leijutilassa ja tasaisesti jakautuneina aktiivilietetilaan.

30 Paljon täyteainetta sisältäviä polyuretaanikantajia voidaan niiden äärimmäisen hyvän kulutuksenkestävyyden ansiosta käyttää myös pintailmastimilla varustetuissa aktiivilietealtaissa.

Erityisen edullinen vaikutus on käytöllä jätevesien 35 nitrifikaation ja denitrifikaation yhteydessä, sillä näihin

tarkoituksiin tarvittavat mikro-organismit kasvavat hitaasti ja edullisesti kasvupinnoilla.

Jätevedenpuhdistuksen aerobisella alueella voivat nämä laitokset toimia leijukerros- tai kiintokerrosreakto-
5 reina. Läpivirtaus voi kiintokerroksessa tapahtua joko alhaalta ylöspäin tai ylhäältä alaspäin. Samoin on mahdollista käyttö biologisena suodattimena. Paljon täyteainetta sisältäviä, edullisesti solumaisia polymeerikantajamassoja käytetään niiden erityisen suuren pinnan takia edullisesti
10 myös kasvupintoina (pinnanalaisina biologisina suodattimina).

Paljon täyteainetta sisältävillä, keksinnön mukaisesti käytettävissä olevilla kantajamassoilla on paljon käyttömahdollisuuksia jätevedenpuhdistuksen yhteydessä. Laitokset voivat, kuten jo mainittiin, toimia yhtä hyvin
15 leiju- tai pyörrekerrosperiaatteella samoin kuin kiintokerroslaitoksina. Kiintokerrosmenettelyn yhteydessä voidaan paljon täyteainetta sisältäviä anionisia polymeerikantajamassoja käyttää rakeina tai kiinteinä rakenteina, kuten esimerkiksi aukirullattujen mattojen tai ennalta muodostettujen täytepohjien muodossa. Myös tässä yhteydessä voi
20 virtaus kiintokerroksen läpi tapahtua joko alhaalta ylöspäin tai päinvastaiseen suuntaan. Toimintatapa valitaan yleensä kyseessä olevan jäteveden laadun ja erityisominaisuuksien mukaan.

25 Keksinnön mukaisen käytön teknisenä edistysaskeleena on lisäksi ja erityisesti pidettävä sitä, että käyttämällä paljon täyteainetta sisältäviä polymeerikantajamassoja kantajina voidaan jopa tavanomaisella tavalla biologisesti esipuhdistetusta jätevedestä poistaa tehokkaasti vielä sellaisia haitallisia aineita, jotka sisältävät
30 suhteellisen suuren osuuden vaikeasti hajotettavia, orgaanisia jäännöksiä, joita mikro-organismit eivät enää pysty hajottamaan tavanomaisessa biologisessa laitoksessa laimentumisasteen, hitaan lisääntymisen ja poishuuhtoutumisvauran takia.
35

Keksinnön mukaisten kantajien avulla voidaan puhdistaa orgaanisista aineosista myös poistoilma, esimerkiksi puhdistamojen tai orgaanisten yhdisteiden tuotantoprosessien poistoilma imemällä ilma yhteen tai useampaan kertaan 5 kostean tai märän tai veteen suspendoidun, paljon täyteainetta sisältävän polymeerikantajan läpi tai saattamalla ilma muuten sen kanssa kosketukseen.

Voidaan esimerkiksi johtaa poistoilmaa (esimerkiksi ylhäältä päin) ja samanaikaisesti vettä yhden tai useamman, 10 sarjaan kytketyn, pylvään läpi, jotka on täytetty keksinnön mukaisesti käytettävissä olevalla kantajamassalla, joka on tiivistetty 50-80 tilavuus-%:iin ja johon on mahdollisesti lisätty biologiseen hajotukseen soveltuvia mikro-organismisuspensioita. Jo noin 5-60 sekunnin viiveen 15 jälkeen tapahtuu voimakas orgaanisten epäpuhtauksien eliminointuminen, joka suhteellisen lyhyen käynnistysjakson jälkeen johtaa hajottavien mikro-organismien vilkkaaseen lisääntymiseen. Myös tämän taloudellisesti edullisen menetelmän yhteydessä, samoin kuin vesisuspensiossakin, tapahtuu 20 fysikaalisbiologisen tasapainotilan vallitessa epäpuhtauksien adsorboituminen ja niiden hajotus samanaikaisesti ja samalla alueella nestekalvon ollessa läsnä kantajalla ja sen sisällä. Ylimääräinen mikro-organismikasvusto voidaan poistaa ajoittain täyttämällä bioreaktoripylväät 25 yhteen tai useampaan kertaan vedellä ja puhaltamalla niiden läpi voimakkaasti ilmaa.

Keksinnön mukaisesti käytettyjen kantajamassojen hävittäminen on ongelmattonta niiden inertin luonteen ansiosta. Niinpä ne voidaan esimerkiksi puhdistamoissa, joissa 30 ylijäämäliete poltetaan leijukerrosuunissa, poistaa vuosia kestävästä pitkäaikaiskäytön aikana mahdollisesti yhdessä ylimääräisen aktiivilietteen kanssa ja käyttää poltossa lisäenergianlähteenä. Yleensä ei koko kantajamateriaalin vaihtaminen ole kuitenkaan tarpeen.

35 Toinen tärkeä käyttötarkoitus on näiden tuotteiden käyttö bakteerien tai entsyymien kantajina biologisissa

muutosprosesseissa, joissa valmistetaan monimutkaisia orgaanisia yhdisteitä. Kappalemaiset polymeerikantajamassat on helppo poistaa reaktio- tai fermentointiliuoksista suodattamalla, esimerkiksi valmistettaessa sitruunahappoa 5 tärkkelyksestä, hydrolysoitaessa penisilliini G:tä asy-laasien avulla 6-aminopenisillaanihapoksi, valmistettaessa stereospesifisiä, biologisesti aktiivisia yhdisteitä tai käytettäessä sokeripitoisia vesiä juurikassokeriteollisuudessa.

10 Keksinnön mukaisten, edullisesti solumuovia ja ruskohiiltä tai turvettä sisältävien polymeerikantajamassojen käyttö perustuu niiden voimakkaaseen hydrofiilisyyteen ja mahdollisesti lievästi huokoiseen rakenteeseen. Siksi niitä voidaan käyttää myös maanparannusaineina tai hydrofiilisenä, juurrutusominaisuuksiltaan hyvänä erityiskasvualus- 15 tana kasveille, sillä niihin voidaan sisällyttää haluttuja ravinteita, vesi ja mahdollisesti lannoitteet säilyvät niissä pitkään ja ne ovat helposti paisutettavissa uudelleen.

20 Kantajamassoihin voidaan valmistuksen yhteydessä sekoittaa myös siemeniä, jotka sitten idätetään ja niitä voidaan käyttää esimerkiksi persiljakasvustolevyinä tai taimen sisältävinä polymeerikantajapaloina.

Kappalemaisia kantajia voidaan lisäksi käyttää vedessä hienojakoisten, emulgoituneiden tai suspendoituneiden epäpuhtauksien suodatusväliaineena, joka voidaan regeneroida esimerkiksi vastavirtahuuhtelulla. Keksinnön mukaisia kantajia voidaan erityisen tehokkaasti käyttää (raaka)öljyn tai muiden veteen liukenemattomien orgaanisten nesteiden adsorbointiaineina. 30

Suoritusesimerkkejä

1. Esihuomautuksia

Täyteainepitoisten polymeerikantajamassojen karakterisointi:

35 Saatuun, mahdollisesti rakeistettuun kantajamateriaaliin lisätään ylimäärin vettä, annetaan turvota

täydellisesti 24 tuntia (huoneen lämpötilassa), sekoitetaan ja dekantoidaan ylimääräinen vesi. Tästä kokeesta saatua arvoa, joka ilmoittaa, kuinka monta paino-% vettä paisutetussa kantajassa ja sen välitiloissa (täyteainepitoisessa kantajassa) on, kutsutaan tässä vedenimemiskykyksi (WAF) (ks. tarkempi selostus jäljempänä).

Kiintoainepitoisuus siten valmistetussa rakeiden vesisuspensiossa, joka on voimakkaasti paisutetun kantajamateriaalin muodossa, on (esimerkille 1) 59,5 g kiintoainetta/l suspensiota (ilman ylimääräistä vettä).

Kiintoainepitoisuutta litrassa tällaista suspensiota (ilman ylimääräistä vettä) kutsutaan suspension kuiva-aineeksi [lyhennettynä TS(S)].

Tällaisen voimakkaasti paisutetun kantaja-aineen suspension (ilman ylimääräistä vettä) litrapainoa kutsutaan suspension painoksi (lyhennettynä SG).

Suspension litrapainosta (SG) ja sen sisältämästä kantajakuivamassasta (TS-S) saadaan nk. suspensiotekijä (F4). Suspensiotekijän arvo (F4) vähennettynä 1:llä (F4-1) ilmoittaa, kuinka moninkertaisen määrän vettä (kantajakuiva-aineesta laskettuna) suspensio kaikkiaan sisältää (paisumisvetenä ja/tai kantajahiukkasten sisäisissä tai välisissä tiloissa olevana vetenä).

Suspensiotekijä määritetään käytännössä sillä tavalla, että määritetään kantajakuivamassa litrasta kantajan vesisuspensiota (ilman ylimääräistä vettä) ja jaetaan suspension paino (SG) sen sisältämän kantajakuivamassan painolla [TS(S)]:

$$F4 = \frac{SG}{TS(S)}$$

Tästä suspensiotekijästä voidaan johtaa keksinnön mukaisesti käytettäville kantajamassoille karakteristinen vedenimemiskyky (WAF) seuraavalla kaavalla:

$$\text{WAF} = \frac{F4 - 1}{F4} \times 100 (\%)$$

Tämä vedenimemiskykyarvo (WAF) (paino-%) antaa havainnollisen kuvan voimakkaasti paisutetun ja mahdollisesti vettä imeviä välitiloja sisältävän kantajamassan tilasta käytettäessä massaa paisutettuna puhdistamossa. Esimerkissä 1 on kuiva-ainepitoisuus litrassa suspensiota, joka ei sisällä ylimääräistä vettä, 59,5 g kiintoainetta. Suspension painon ollessa 1 001 g/l suspensiota saadaan suspensiotekijästä $F4 = 1\,001/59,5 = 16,8$. Yhdestä painosasta kantajamassan kuiva-ainetta saadaan siten 15,8-kertaisen vesimäärän kanssa kuvattu paisutettu suspensio. Toisin ilmaistuna vedenimemiskyky on $15,8/16,8 \times 100 = 94 \%$.

S1. Kaatopaino, valutettuna:

15 Kantajamassa pidetään 24 tuntia suspendoituna suureen ylimäärään vettä, sen jälkeen laitetaan tätä paisutettua massaa seulalle, jonka reikien koko on 2 mm, 10 cm:n paksuiseksi kerrokseksi ja annetaan valua yksi tunti; jäljelle jäänyt massa punnitaan sitten mitta-astiassa ja
20 lasketaan kaatopaino litraa kohden.

S2. Kaatopaino, puristettuna:

Kohdan S1 mukaisesti valutettua kantajamassaa puristetaan 1 mm:n seulalla viisi minuuttia kolmen barin paineella ja punnitaan sitten massa mitta-astiassa. Lasketaan
25 kaatopaino S2 litraa kohden.

S3. Kaatopaino, kuivattuna:

Kostea, puristettu kantajamassa kuivataan (noin) yksi vuorokausi 100°C:ssa alipaineessa vakiopainoon ja punnitaan mitta-astiassa kuten edellä.

30 Edellä mainitussa esimerkissä ovat siten määritetyt arvot S1 - S3:

S1 (valutettu)	492 g/l
S2 (puristettu)	214 g/l
S3 (kuivattu)	73,5 g/l

35 Arvojen vertailukelpoisuuden parantamiseksi määritellään vielä seuraavat tekijät:

F1: Tilavuustekijä on vedessä paisutetun, valutetun näytteen litrapaino jaettuna kuiva-aineen määrällä litrasa vesisuspensiota $[TS(S)]$.

$$5 \quad F1 = \frac{F1}{TS(S)}$$

F2: Puristustekijä on vastaavasti puristetun näytteen paino litraa kohden (kaatopaino S2) jaettuna kuiva-aineen määrällä litraa kohden suspensiota.

$$10 \quad F2 = \frac{S2}{TS(S)}$$

F3: paisumistekijä on valutetun näytteen paino (S1) jaettuna kuivapainolla $/TS(S1)/$, joka saadaan poistamalla täydellisesti vesi valutetusta näytteestä.

$$15 \quad F3 = \frac{S1}{TS(S1)}$$

Esimerkeissä määritettiin kemiallinen hapenkulutus standardin DIN 38409, osa 41 (joulukuu 1980), toksisuus kaloille standardin DIN 38412, osa 15 (kesäkuu 1982) ja toksisuus vesikirpuille standardin DIN 38412, osa 11 (lokakuu 1982) mukaisesti ja hajukynnysarvo saksalaisen vesientutkimusvakiomenetelmän mukaisesti (Loseblatt-Sammlung, 1982, Verlag Chemie-Weinheim).

2. Erityisten polyuretaanilähtöainekomponenttien koostumus ja valmistus

2.1. NCO-esipolymeerien valmistus, epäjatkuva menetelmä patenttiesimerkkejä varten

30 NCO-esipolymeerit valmistetaan sinänsä tunnetulla tavalla sekoituslaitteessa kuumentamalla lähtöaineita (suurimolekyylisiä polyhydroksyyliyhdistettä, mahdollisesti pienimolekyylisiä polyoleja, mahdollisesti tertiaarisia typpi-atomeja sisältäviä polyoleja ja polyisosyanaatteja) lämpötilassa noin 70-90°C, kunnes saavutetaan lähes las-
35 kettu NCO-pitoisuus. Koostumus annetaan taulukossa 1.

Taulukko 1 NCO-esipolymeerien (PP) koostumus ja karakterisointi

Tyyppi	Viskositeetti mPa.s/25°C	% NCO	Isosyanaatti Määrä/Laji	Polyeetteripolyoli Määrä / Laji	NM	SS	DMS
OPP	2 400	5,9	15,3 TDI	46,2 PHOBV	-		
BOPP	15 600	5,7	20,6 TDI	38,5 PHOBL	3,1	0,2	
KOPP		2,2	15,3 TDI	46,2 PHOBV	3,1	-	2,7
				38,5 PHOBL			

Tyyppi = NCO-esipolymeerien (PP) karakterisointi

O = Hydrofobinen

B = Emäksinen sisältää tert-typpiä, kationinmuodostuskykyinen, sisältää 246 milliekvivalenttia tert-typpiä/kg BOPP:ta

K = Kationinen NCO-esipolymeeri, sisältää 202 milliekvivalenttia kationeja/kg KOPP:ta

(Määrät paino-osina)

Käytetyt isosyanaatit:

TDI = tolyleenidi-isosyanaatti, 2,4- ja 2,6-isomeerien seos suhteessa 80:20

Polyeetteripolyolit:

5 PHILV = hydrofiilinen, haaroittunut polyeetteri, lähtöaineena trimetylolipropaani, jonka on annettu reagoida 40 osan kanssa propyleenioksidia ja 60 osan kanssa etyleenioksidia, OH-luku 26.

10 PHOBV = hydrofobinen, haaroittunut polyeetteri, lähtöaineena trimetylolipropaani, jonka on annettu reagoida ensin 80 osan kanssa propyleenioksidia ja sitten 20 osan kanssa etyleenioksidia, OH-luku 28.

PHOBL = hydrofobinen, lineaarinen polyeetteri, lähtöaineet 1,4-butaanidioli ja propyleenioksidi, OH-luku 56.

15 Tertiaarisen typpiatomin sisältävä yhdiste:

NM = N-metyylidietanoliamiini

Stabilointiaine (osittainen suolanmuodostus).

SS = väkevä rikkihappo

Kvaternisointiaine:

20 DMS = dimetyylisulfaatti.

2.2 Polyuretaaniurean [PUR(HS)] vesidispersioiden valmistus NCO-esipolymeereistä

2.2.1 Kationinen PUR-dispersio 1 = KPUR1

Lineaaristen ja haaroittuneiden hydrofobisten polyeetteripolyolien seos (koostumus taulukossa 1), josta on poistettu vesi ja jonka lämpötila on noin 100-130°C, yhdistetään huoneen lämpötilassa olevaan tolyleenidi-isosyanaatti-isomeeriseokseen läpivirtaussekoittimessa 1, ts. suurella nopeudella pyörivässä piikkisekoittimessa, jossa 30 staattori ja rottori on varustettu piikeillä ja keskimäärin noin 20-60 sekunnin viipymääjän jälkeen muodostuu NCO-esipolymeeri, joka yhdistetään seuraavassa läpivirtaussekoittimessa 2, joka on samanlainen kuin sekoitin 1, 2,1-kertaiseen määrään (NCO-polymeeristä laskettuna) vettä, jonka lämpötila on 20-30°C. Vedessä lämmön vaikutuksessa myös ilman katalysaattoreita nopeasti tapahtuva 35

ketjunpidentymisreaktio (jossa muodostuu polyureaa ja lohkeaa CO₂:a) saatetaan loppuun suuritulavuuksisessa sekoitusastiassa sekoittaen voimakkaasti. Kun kyseessä on 35-%:isen kationisen PUR(HS)-dispersion KPUR1 valmistaminen 5 kationisesta haaroittuneesta polyeetteri-NCO-esipolymeeristä KOPP, menee veden aikaansaama pidentymisreaktio isosyanaattiryhmien täydelliseen reagointiin asti 50-70°C:ssa viidessä minuutissa ja huoneen lämpötilassa 15 minuutissa.

2.2.2 Anioninen PUR-dispersio = APUR2

10 Valmistettaessa anioninen PUR-dispersio APUR2 ionittomasta haaroittuneesta polyeetteri-NCO-esipolymeeristä OPP käytetään pelkän veden (jota käytettiin kohdassa 2.1.1) sijasta 30°C:n lämpötilassa olevaa N-(2-aminoetyyli)etaanisulfonihapon natriumsuolan laimennettua vesiliuosta. Diamini- 15 nin avulla tehtävä ketjunpidennysreaktio tapahtuu heti, vettä käytettäessä sama reaktio menee 50-60°C:ssa loppuun noin 30 minuutissa.

Kummankin, kohdan 2.2 mukaisesti valmistetun ionisen polyuretaaniureavesidispersio kiintoainepitoisuus on 20 35 paino-% ja hiukkaskoko 0,5 - 3 μm, niillä on taipumus sedimentoitua osittain seistessään useita päiviä, mutta ovat uudelleen dispergoitavissa halutun varastointiajan jälkeen ja ne soveltuvat erityisen hyvin side- ja päällystysaineiksi keksinnön mukaisten, paljon täyteainetta sisältävien polymeerikantajamassojen valmistamiseksi, kun vaadi- 25 taan kantajan pitkäaikaista kestävyyttä vedessä.

3. Ionisten PUR-dispersioiden ominaispiirteet

KPUR1: NCO-esipolymeeristä KOPP (ks. taulukko 1) ja vedestä muodostettu kationinen, silloitettu polyeetteri-PUR(HS)-dispersio, 35-%:inen. 30

APUR2: NCO-esipolymeeristä OPP (taulukko 1), diolisulfonaatista ja vedestä muodostettu anioninen, silloitettu polyeetteri-PUR(HS)-dispersio, 35-%:inen.

APUR3: Haaroittuneesta ja lineaarisesta polyeetteristä (painosuhte 88:12), N-metyylipyrrolidonista, dimetylo- 35

lipropionihaposta, trietyyliamiinista ja isofooronidi-iso-
syanaatista muodostettu anioninen, haaroittunut polyeette-
ri-PUR(HS)-dispersio.

KPUR4: Lineaarisen polyeetterin ja polykarbonaatti-
5 diolien seoksesta (painosuhte 35:65), trimetylolipropaanis-
ta, N-metyylidietanoliamiinista ja dimetyylisulfaatista
sekä heksametyleenidi-isosyanaatista muodostettu kationi-
nen, lievästi haaroittunut PUR(HS)-dispersio.

4. Polymeraattidispersioiden ominaispiirteet

10 Dispersioista käytetään nimitystä lateksit, lyhen-
nettynä LAT; A = anioninen, K = kationinen, NLAT = luon-
nonkautsulateksi.

KLAT1: Kationinen polymeraatti, butadieenistä, ak-
ryylinitriilistä ja trimetyloliammoniumetyyli-metakryyli-
15 happoetyyliesterikloridista painosuhteessa 68:28:4 muodos-
tettu 40-%:inen dispersio.

ALAT2: Anioninen polymeraatti, butadieenistä, ak-
ryylinitriilistä ja natriummetakrylaattista painosuhteessa
52:41:7 muodostettu 40-%:inen dispersio, kalvon Shore A
20 -kovuus 50.

ALAT3: Anioninen ALAT2:n kanssa analoginen 40-%:inen
dispersio, mutta selvästi pehmeämpi seos; butadieeniä, ak-
ryylinitriiliä ja natriummetakrylaattia painosuhteessa
62:34:4 (Shore A: 20).

25 ALAT4: Anioninen polymeraatti, styreenistä, akryyli-
nitriilistä ja natriummetakrylaattista painosuhteessa
55:42:3 muodostettu 50-%:inen dispersio.

ALAT5: Anioninen polymeraatti, styreenistä, butadiee-
nistä ja natriumakrylaattista painosuhteessa 78:20:2 muodos-
30 tettu 40-%:inen dispersio.

ALAT6: Anioninen polymeraatti, yhtä suurista paino-
osista akryylihappobutyylimesteriä ja vinyyliasetaattia
muodostettu 40-%:inen dispersio, joka sisältää 2 paino-%
natriumakrylaattia kuivapainosta laskettuna.

35 KLAT7: Kationinen polymeraatti, joka sisältää pie-
nen määrän anioneja, ts. osittain amfolyyttinen 40-%:inen,

lämpöherkkä 2-klooributadieenin (kloropreenin) vesidispersio.

NLAT8: Luonnonvalkuaisaineella stabiloitu luonnonkautsulateksi.

5 5. Täyteaineena käytetyn polyeetteri-PUR-solumuovin (esimerkit 1-15) ominaispiirteet

Pehmeänä solumuovina käytettiin teollisesta polyeetteripolyuretaaniharkko- ja muotosolumuovituotannosta tulevien epäsäännöllisesti hienonnettujen, tiheydeltään vaihtelevien (noin 15-110 kg/m³) jätteiden seoksia.

10 Pääasiassa harkkosolumuovijätteestä koostuvan pehmeän solumuovin kaatopaino kuivattuna on noin 14 g/l. Hiukkaskoko on 1-12 mm. Kaatopaino veteen suspendoinnin jälkeen: S1, 263 g/l; S2, 101 g/l; S3, 14 g/l; TS-S (vesisuspension kuiva-ainepitoisuus), 12,5 g/l suspensiota.

15 6.1 Yleinen toimintaohje täyteainepitoisten polymeerikantajamassojen valmistamiseksi keksinnön mukaisesti epäjatkuvalle menetelmällä

6.1.1 Valmistusmenetelmä D1, jossa käytetään ennalta muodostettuja PUR-solumuoveja

20 Patenttiesimerkeissä käytetyt, paljon täyteainetta sisältävät polymeerimassat valmistetaan huoneen lämpötilassa tai kohtuullisesti korotetussa lämpötilassa (korkeintaan 60°C:ssa) epäjatkuvalle tavalla tehosekoituslaitteessa, joka koostuu lämmitettävissä olevasta lieriömäisestä säiliöstä, joka on kiinnitetty vinosti pyöritettävälle lautaselle ja on varustettu epäkeskisesti asetettavissa olevalla sekoitusvälineellä, joka pyörii päinvastaiseen suuntaan kuin lautanen; suurempien määrien valmistukseen käytetään vaakasuoraan asentoon asennettua sekoitinta, joka on varustettu auranterän kaltaisilla sekoitusvälineillä.

35 Täyteaineet panostetaan, lisätään mahdollisesti polymeeridisersion vesipitoisuuden ylittävä määrä vettä ja sekoitetaan vesipitoista polymeeridisversiota voimakkaasti. Seokseen lisätään noin 2-3 minuutin kuluessa mahdollisesti ennalta valitun koagulointiaineen (elektrolyytin tai

polyelektrolyytin) laimeaa vesiliuosta, emulsiota tai suspensiota ja lämmitetään mahdollisesti, jolloin sekoitustehoa tulee pienentää voimakkaasti epätoivottavan hienojakoisen osan muodostumisen välttämiseksi.

5 6.1.2 Valmistusmenetelmä D2, jossa ei käytetä ennalta muodostettuja PUR-solumuoveja

Ennalta muodostettujen PUR-solumovirakeiden puuttuessa sekoitetaan vain tehokkaasti 30-60 sekuntia huoneen lämpötilassa tai noin 30 sekuntia lämpötilassa 45-60°C ja lisätään sitten mahdollisesti koagulointiaine noin 10 sekunnin aikana. Sitten seoksen annetaan seistä, kunnes koaguloituminen menee loppuun. Rakeinen tuote levitetään sitten emaloidulle pellille ja kuivataan. Sekoituslaitteesta, käytetystä vesimäärästä, koaguloitumisnopeudesta ja myös lämpötilasta riippuvalla tavalla muodostuu jo sekoituksen loppuvaiheessa enemmän tai vähemmän rakeinen tai helmimäinen koaguloitumistuote, jolla on myöhemmän käytön kannalta toivottu hiukkaskoko. Suuremmat hiukkaset voidaan koaguloitumisen mentyä loppuun hienontaa haluttuun 20 hiukkaskokoon. Käytettäessä ennalta muodostettuja solumuoveja voidaan reaktioseosta liikuttaa sekoitusastiassa ainakin kohtuullisesti myös koaguloitumisen aikana, jolloin muodostuu paljon täyteainetta sisältäviä polymeerikantajahiukkasia, joiden hiukkaskoko vastaa käytetyn solumuovin hiukkaskokoa.

6.1.3 Valmistusmenetelmä D3 (sidottu solumuovi)

Eräässä erityissuoritusmuodossa laitetaan ennalta muodostettuja solumovirakeita sisältävät tuotteet kaikkien aineosien sekoittamisen jälkeen noin 40-120 sekunnin kuluessa muotteihin, puristetaan halutun tiheyden mukaiseen tilavuuteen (noin 5-12 tilavuus-% seosten A-D alkupe-
30 räisestä tilavuudesta) ja koaguloidaan. Tällöin muodostuu sidottu solumuovi, joka voidaan leikata tai rakeistaa haluttuun muotoon. Tällä menetelmällä saadaan polymeerillä
35 sidottuja tuotteita, joiden tiheys on moninkertainen ilman painetta koaguloituihin tuotteisiin nähden. Patentti-

esimerkissä 13 tiheys oli 280 kg/m^3 ja patenttiesimerkissä 14 160 kg/m^3 . Alle 6 mm:n hiukkaskokoon rakeistettujen sidottujen solumuovien koostumukset ja fysikaaliset ominaisuudet annetaan taulukoissa 2 ja 3.

- 5 6.2 Yleisohje polymeerikantajamassojen valmistamiseksi keksinnön mukaisesti jatkuvalla tavalla
(jatkuva menetelmä = KV)

Laitteena käytetään kaksoisruuvikuljetinlaitetta, jonka tilavuus on noin 180 l ja pituus noin 300 cm ja jonka sekoitusakselit pyörivät päinvastaisiin suuntiin. Tuotetta syötetään pakotetusti syöttöaukosta poistoaukkoa kohden, jolloin sekoitusakselien välissä tapahtuu tietty vaivaaminen tai puristaminen. Hienonnettu polyuretaanisolumuovijäte ja muut täyteaineet syötetään erikseen annostelukourun kautta sekoittimen kouruun. Samaan kohtaan syötetään mäntäpumpulla lisänä mahdollisesti tarvittava vesi tai vesipitoinen polymeraattilateksi ja mahdollisesti pienimolekyyliset polyisosyanaatit ja hammaspyöräpumpun avulla mukana mahdollisesti käytettävä NCO-esipolymeeri. On 20 tarkoituksenmukaista, mutta ei ehdottoman välttämätöntä, sekoittaa polyisosyanaattiyhdisteitä polymeeridisersion tai noin kaksinkertaisen vesimäärän kanssa (veden lämpötila $10-25^{\circ}\text{C}$) läpivirtaussekoittimessa tai staattisessa sekoittimessa tehokkaasti 1-3 sekuntia ja muodostaa siten 25 emulsio, koska tällöin mahdollisesti käytettävät, kuivatut lisätäyteaineet kostuvat erinomaisen nopeasti ja tasaisesti mahdollisesti erikseen syötettävällä loppuosalla vettä, joka on edullisesti kuumennettu $30-60^{\circ}\text{C}$:seen ja hyvin hienojakoisessa muodossa olevat veteen sekoitetut polymeerit 30 peittävät kiintoaineet tasaisesti.

Kun seos on viipynyt ruuvikuljettimessa noin kolme minuuttia, ruiskutetaan sekoituslaitteen viimeiseen kolmannelkseen koagulointiaineen laimeaa vesiliuosta suuttimen (läpimitta 1 mm) avulla. Sekoittimen loppupäässä olevan 35 pohja-aukon kautta johdetaan esihyytynyt ja osittain jo koaguloitunut polymeerikantajamassa liukuhihnan avulla

kuumailmakuivauskanavaan ja saatetaan koaguloituminen loppuun 3-10 minuutin aikana tuotteen lämpötilan ollessa 40-90°C. Kuivurin jälkeen asennetussa, kallistetussa pyörítettävissä putkipesurissa, jossa syöttö tapahtuu pakotusti ylhäältä alaspäin ja jonka sisälle on koaksiaalisesti asennettu reikälevy, johon pesusuuttimet on sijoitettu, pestään tuotetta niin suurella määrällä vettä, että sekä mahdollisesti häiritsevät hyvin hienojakoiset aineosat että liukoiset suolat ovat poistuneet reaktiotuotteesta sen lähtiessä pesurista. Keskimääräisen viipymääjän ollessa kaksi minuuttia tarvitaan pesuun noin kolminkertainen määrä vettä polymeerikantajamassan kuiva-aineeseen nähden. Tuotantoteho on noin 1-2 tonnia kokonaisuudesta tunnissa.

15 6. Patenttiesimerkit 1-24

(Keksinnön mukaisten polymeerikantajamassojen valmistus ja käyttö)

Esimerkki 1 (valmistus)

20 Huokoinen, pehmeänjoustava, KLAT1:llä sidottu, PUR-solumuovia ja ruskohiiltä sisältävä polymeerikantajamassa.

40 paino-osaa kohdassa 5 kuvattuja pehmeitä solumuovirakeita ja 53,8 paino-osaa Aachenerin ruskohiili-alueelta louhittua luonnonruskhiiltä, joka on kuivattu voimakkaalla lämpökäsittelyllä jäännöskosteuspitoisuuteen 25 7 paino-% ja hienonnettu hiukkaskokoon alle 100 μ m ja on siten ruskohiilitomun muodossa, panostetaan menetelmän D1 mukaisesti huoneen lämpötilassa Eirich-sekoittimeen ja yhdistetään voimakkaasti sekoittaen 25 paino-osaan lateksia KLAT1. Kahden minuutin kuluttua lisätään 10 paino-osaa 30 2-%:ista rikkihappoliuosta, vähennetään sekoitustehoa huomattavasti ja lämmitetään reaktioseos 90°C:seen. 10 minuutin kuluessa muodostuu kantaja-aine, joka on vedessä paisutetun, lievästi elastisen kiintoaineen muodossa, joka suurimmaksi osaksi pysyy alle 12 mm:n kokoisina paloina 35 eikä yleensä vaadi lisähienonnusta.

Saatu, vedessä kellumaton kantaja-aine suspendoidaan nyt ylimäärään vettä, paisutetaan täydellisesti 24 tuntia (huoneen lämpötilassa ja dekantoidaan mahdollinen ylimääräinen vesi. Tästä kokeesta saatua arvoa, joka ilmoittaa, 5 kuinka monta paino-% vettä jää paisutettuun kantajaan ja sen välitiloihin (täyteainepitoiseen polyuretaaniureaan), kutsutaan tässä yhteydessä vedenimemiskyvyksi (WAF).

Esimerkissä 1 on kuiva-ainepitoisuus 1 litrassa suspensiota, josta on poistettu ylimääräinen vesi, 59,5 g 10 kiintoainetta. Suspension painon ollessa 1 001 g/l suspensiota saadaan suspensiotekijäksi $F4 = 1\ 001/59,5 = 16,8$. Yhdestä paino-osasta kantajakuiva-ainetta saadaan siten 15,8-kertaisen määrän kanssa vettä kuvattu paisutettu suspensio. Toisin ilmaistuna vedenimemiskyky on $15,8/16,8 \times$ 15 $100 = 94 \%$.

Kantajamassojen karakterisoimiseksi edelleen määritetään vielä kaatopainot S1 - S3 (g/l) erilaisten käsittelyjen jälkeen.

Edellä esitetyssä esimerkissä ovat täten määritetyt 20 arvot S1 - S3:

S1 (valutettu)	492 g/l
S2 (puristettu)	214 g/l
S3 (kuivattu)	73,5 g/l.

Esimerkin 1 mukaisen tuotteen koostumus ja tilavuus-, 25 puristus- ja paisumistekijöiden arvot F1 - F3 annetaan taulukoissa 2 ja 3 samoin kuin vastaavat tiedot muille esimerkeille.

Taulukko 2 Paljon täyteainetta sisältävien polymeerikantajamassojen koostumus ja valmistusmenetelmät; Esimerkit 1-15 sisältävät polyeetteri-PUR-pehmytsolumuovijätettä, hiukkaskoko 1-12 mm; patenttiesimerkit 16-20 ilman PUR-pehmytsolumuovia

Esim.	PSF	BK	AK	BKK	MAG	PUR	LAT	NCO	EL	HM	WS	MIRF	TS(S)	S1	S2	S3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	40	50	-	-	-	-	10K1	-	Mg	D1	90	50/10	59,5	492	214	73,5
2	50	-	33	-	-	-	15A2	2TDI	-	D1	80	50/40	40,3	335	183	48
3	40	50	-	-	-	-	8A3	-	S1	D1	90	50/35	59,5	427	196	73,5
							4A4									
4	40	50	-	-	-	-	10A6	-	-	D1	95	50/20	48,6	412	315	57,8
5	40	-	-	50	-	-	10N8	-	S2	D1	60	50/40	76,4	529	235	89,7
6	35	50	-	-	-	-	15A3	-	Mg	KV	85	50/25	59,6	430	233	69
7	40	50	-	-	-	10K4	-	-	Mg	D1	90	50/35	53,8	457	234	58,9
8	50	10	-	-	30	10K1	-	-	Mg	D1	80	50/40	51,8	387	155	56
9	50	-	-	8	30	10A2	-	20PP	-	D1	85	50/35	54,2	467	180	56,7

Taulukko 2 (jatkoa)

Esim.	PSF	BK	AK	BKK	MAG	PUR	LAT	NCO	EL	HM	WS	MIRF	TS(S)	S1	S2	S3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
10	40	45	-	-	-	15A3	-	-	S1	KV	90	50/40	61,5	500	201	69,5
11	36	50	-	-	-	7K1	7A3	-	-	D1	60	50/45	63,2	467	194	63,2
12	40	50	-	-	-	5K1	5K7	-	-	D1	80	50/35	60,0	365	197	68
13	60	20	-	-	-	-	20K1	-	Mg	D3	90	50/30	61	474	223	58
14	88	-	-	-	-	-	8A2	40PP	Mg	D3	90	50/40	43,5	391	158	39,4
15	30	-	-	50	-	20K1	-	-	-	D1	95	50/35	99,5	483	289	107
16	-	70	-	-	-	30K1	-	-	-	D3	90	35/12	291	644	644	373
17	-	-	-	70	-	-	30K1	-	-	D3	95	33/25	291	479	479	333
18	-	65	-	-	-	-	35A2	-	Mg	D3	85	35/25	173	681	664	216
19	-	-	60	-	-	40K4	-	-	Mg	D3	90	37/20	186	573	573	186
20	-	-	-	70	-	-	25K1	5BOPP	S1	D3	85	35/18	250	488	488	307

Selvennyksiä tauluukkoon 2

Määrät ovat paino-osia kuiva-aineesta laskettuna

Palstat

- | | |
|----|--|
| 1 | Patenttiesimerkin juokseva numero |
| 5 | 2-13 Koostumus ja reaktio-olosuhteet |
| | 2-6 Täyteaine A |
| 2 | PSF = polyeetteri-PUR-solumuovijäte, ominaisuudet annettu kohdassa 5 |
| 3 | Ruskohiilitomu, ks. esimerkki 1 |
| 10 | 4 Aktiivihiili, < 10 μm , 50 paino-% < 4 μm |
| | 5 Ruskohiilitomu, < 20 μm , 80 paino-% < 100 μm |
| | 6 Magnetiitti, hiukkaskoko 0,1 - 2 μm |
| | 7+8 Polymeeridisersioidit |
| | 7 Kationinen (K) tai anioninen (A) PUR-dispersio, ks. kohta 3 |
| 15 | |
| | 8 Kationinen (K) tai anioninen (A) polymeraattidispersio, ks. kohta 4 |
| | 9 NCO-yhdisteet |
| | TDI = 2,4- ja 2,6-di-isosyanaattitolueneeni painosuhteessa 80:20 |
| 20 | |
| | OPP = hydrofobinen NCO-esipolymeeri, ks. taulukko 1 |
| 10 | Elektrolyyttiliuokset |
| | Mg = 2-%.inen magnesiumsulfaattiliuos (noin 0,2 paino-% magnesiumsulfaattia polymeerikiintoaineesta) |
| 25 | S1 = 1 N rikkihappoliuos (noin 0,2 paino-% H_2SO_4 polymeerikiintoaineesta) |
| | S2 = 2-%.inen etikkahappoliuos (noin 0,4 paino-% jääetikkaa polymeerikiintoaineesta) |
| | L = 1 N natriumhydroksidiliuos (noin 0,3 paino-% natriumhydroksidia polymeerikiintoaineesta) |
| 30 | |
| | 11 Valmistusmenetelmät, ks. kuvaus kohdassa 6 (D = epäjatkuva, KV = jatkuva) |
| | 12 Lämpökäsittely, lämpötila $^{\circ}\text{C}$ (koagulointi) |
| | 13 Vesipitoisuus (paino-%) kokonaismäärästä |
| 35 | M = seoksen vesipitoisuus ennen koaguloitumista |

RF = jäännöskosteus koaguloinnin ja mahdollisesti osittaisen kuivauksen jälkeen

14-17 Fysikaaliset ominaisuudet

14 Kuiva-ainepitoisuus (kg/m^3 suspensiota täyttöasteen ollessa 100 %, ts. ilman ylimääräistä vettä)

5

15-17 S1 - S3, kaatopainot, ks. esimerkki 1 (valutettuna, puristettuna tai kuivattuna).

Taulukko 3:

Esimerkkien 1-20 mukaisten paljon täyteainetta sisältävien polymeerikantajamassojen tilavuus- (F1), puristus- (F2) ja paisumistekijät (F3), lisäksi suspensiotekijät (F4), vedenimemiskyky (WAF) ja suspensioiden kiintoainepitoisuudet (FKS)

Taulukko 3

15

	<u>Esimerkki</u>	<u>F1</u>	<u>F2</u>	<u>F3</u>	<u>F4</u>	<u>%WAF</u>	<u>%FKS</u>
	1	8,3	3,6	4,7	16,8	94,0	6,0
	2	8,3	4,5	5,4	24,8	96,0	4,0
	3	7,2	3,3	5,1	16,8	94,0	6,0
	4	8,5	6,5	5,0	20,6	95,1	4,9
20	5	6,9	3,1	4,4	13,2	92,4	7,6
	6	7,2	3,9	5,3	16,8	94,0	6,0
	7	8,5	4,4	5,2	18,6	94,6	5,4
	8	7,5	3,0	4,6	19,3	94,8	5,2
	9	8,6	3,3	5,2	18,5	94,6	5,4
25	10	8,1	3,3	5,2	16,3	93,9	6,1
	11	7,4	3,1	4,7	15,9	93,7	6,3
	12	6,1	3,3	4,1	16,7	94,0	6,0
	13	7,8	3,7	4,9	16,5	93,9	6,1
	14	9,0	3,6	5,7	23,1	95,7	4,3
30	15	4,9	2,9	3,3	10,1	90,0	10,0
	16	2,2	2,2	2,8	3,5	70,9	29,1
	17	1,7	1,7	1,7	3,5	71,4	28,6
	18	3,9	3,8	3,5	5,8	82,8	17,2
	19	3,1	3,1	3,3	5,4	81,5	18,5
35	20	2,0	2,0	2,0	4,0	75,0	25,0

Patenttiesimerkit 21-24Kantajamassojen käyttö biologisessa puhdistusmenetelmässä (keksinnön mukainen)

5 Käytetyn biologisen kiintokerros-/leijukerrosbio-reaktorin karakterisointi

Tässä yhteydessä kutsutaan kiintokerrosmenetelmällä toteutettavaa aerobista menettelyä menetelmä Ia):ksi ja leijukerrosmenetelmää vastaavasti menetelmä Ib):ksi.

10 Teollisen suurpuhdistamon ensimmäisestä aktiivilievaiheesta poistuvasta vedestä, jonka KHK-arvo on 350 ± 100 mg/l, satunnaisesti ± 250 mg/l ja PHK_5 -arvo 23 ± 15 mg/l, pumpataan osavirta jatkuvasti tornimaiseen bioreaktoriin, jonka tilavuus on 100 l. 2/3 bioreaktorista täytetään kantaja-aineella, johon aktiivilietemassan on määrä asettua, 15 ts. polymeerikantajamassa täyttää 66,6 % reaktorin tilavuudesta. Reaktorin kaasukäsittelyyn ja hapensyöttöön tarvittava kaasu syötetään reaktoriin alhaalta päin sintterin tai aukkolevyn avulla. Syöttämällä suuria määriä happipitoista kaasua voidaan pylvästä käyttää leijukerrosena tai, 20 kaasun syötön ollessa pienempi, kiintokerrosena. Happipitoinen kaasu tulee sintteristä tai reikälevystä pieninä kuplina ja virtaa reaktorin läpi alhaalta ylöspäin yhdessä samoin alhaalta syötettävän veden kanssa ja poistuu reaktorin yläpään kautta. Reaktorin täytteestä (polymeerikantajamassa) muodostuu muutaman päivän kuluttua biologinen 25 kasvusto. Käsitelty jätevesi johdetaan keskimäärin neljän tunnin viipymääjän jälkeen poistoputken kautta selkeyttiin. Bioreaktorista pois huuhtoutuneet pienet kasvustihiukkaset erottuvat selkeyttimessä ja voidaan poistaa sulkuhanan kautta. Selkeyttimestä lähtevä jätevesi on puhdistettu biologisesti esimerkeissä kuvattuja parannettuja tu- 30 loksia saavuttaen.

Käyttöaika on neljä viikkoa. Taulukossa 4 annetut analyysitulokset ovat kulloinkin 5 määrittelyn keskiarvoja. 35 Anaerobisessa biologisessa puhdistuksessa käytetään pääasiassa kiintokerrosmenetelmää ja ainoastaan pitoisuus-

erojen välttämiseksi syötetään bioreaktoriin ajoittain ilman sijasta inerttikaasua tai liikutellaan kantaja-ainetta ajoittain varovasti mekaanisin keinoin.

Patenttiesimerkit 21-24

5

Taulukko 4

(KHK:n aleneminen aerobisessa biologisessa puhdistuksessa, KHK = kemiallinen hapenkulutus)

	Esim.	Kantajamassaa vast. esim.	Tulo	Meno	Menetelmä	KHK:n aleneminen	
						mg/l	%
10	-		379	357	-	22	6
	"		240	211	-	29	12
	"		682	660	-	20	3
	21	1	379	170	Ia	209	55
	22	6	379	141	Ib	238	63
15	23	15	240	129	Ia	111	45
	24	1	682	218	Ib	462	68

Esimerkit 25 ja 26

20 Sulfiittisellutehtaan happivalkaisun jätevedettä, jonka KHK-arvo oli 5 500 mg/l, käsiteltiin rinnakkain kyt-ketyissä jatkuvatoimisissa laitteistoissa anaerobisesti mikrobien avulla.

Kokeet tehtiin 1,6 l:n vetoisissa anaerobisissa laitteistoissa, joita kuvaa esimerkiksi W.J. Jewell
25 [Journal of the Water Pollution Control Federation, 53 (nro 4), s. 484, kuvio 1b]. Jäteveden keskimääräinen hydraulinen viipymäaika reaktorissa oli 38 tuntia (1,6 vrk). Hajotuskokeet toteutettiin seuraavin vaihtoehtoisin tavoin:

30 Laitteisto 1 (nollakoe ilman kantaja-ainetta - vertailukoe)
400 ml suspendoituja soluja
Laitteisto 2 (keksinnön mukainen)
(Esimerkki 25)
400 ml suspendoituja soluja + 400 ml patenttiesi-
35 merkin 1 mukaista PUR-polymeerikantajamassaa (ks. taulukko 2, s. 50)

Laitteisto 3

(Esimerkki 26)

400 ml suspendoituja soluja ja 400 ml esimerkin 6 mukaista PUR-polymeerikantajamassaa (taulukko 2, s. 50).

5 Suspendoidut solut saatiin sokeritehtaan anaerobisesta reaktorista.

Tasapainotilan vakiinnuttua (34 vrk) saavutettiin seuraavat tulokset:

	Laitteisto	Poistoveden	Polymeerikantajamassa	
	nro	KHK (mg/l)		
10	Nollakoe	1	2 190	-
	Esimerkki			esimerkin 1 mukainen,
	25	2	1 630	taulukko 2
	Esimerkki			esimerkin 6 mukainen,
15	26	3	1 670	taulukko 2

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä täyteaineita sisältävien, polymeeril-
lä sidottujen kantajamassojen valmistamiseksi, t u n -
5 n e t t u siitä, että sekoitetaan

A) täyteaineita, jotka perustuvat ennalta muodos-
tettuihin kappalemaisiin tai jauhemaisiin solumuoveihin
ja/tai fossiilisiin lignoselluloosajauheisiin ja/tai hii-
lijauheisiin samoin kuin mahdollisesti muihin epäorgaani-
10 siin tai orgaanisiin täyteaineisiin ja/tai mahdollisesti
elävään ja/tai kuolleeseen biologiseen solumateriaaliin,
ja joiden määrä on 30-97 paino-% A):n ja B):n yhteismää-
rystä,

B) ionittomiin hydrofiilisiin, anionisiin tai ka-
15 tionisiin vesipitoisiin, koaguloitavissa oleviin ja kalvon
muodostaviin polymeeridispersioihin, joiden kiintoainepi-
toisuus on 3-60 paino-%,
lisäten mahdollisesti

C) vettä sellainen määrä, että kokonaisvesipitoi-
20 suus on 20-90 paino-% kaikista aineosista laskettuna, ja
lisäten mahdollisesti

D) muita apu- ja lisäaineita
ja saatetaan polymeeridispersio sitten koaguloitumaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
25 n e t t u siitä, että komponenttina A) käytetään täyte-
ainetta, joka on

a) kappalemainen tai jauhemuodossa oleva solumuovi,
b) fossiilinen lignoselluloosajauhe, edullisesti
ruskahiilijauhe tai turve,

30 c) muu hiilijauhe, edullisesti aktiivihiihi-, kivi-
hiili-, ruskohiilikoksi- tai puuhiilijauhe, tai

d) tällaisten täyteaineiden haluttu seos
yhdistettynä mahdollisesti

e) jauhemaisiin, ferromagneettisiin epäorgaanisiin
35 aineisiin.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponenttina A) käytetään täyteainetta, joka on

- a) kappalemainen tai jauhemuodossa oleva solumuovi
- 5 b) ja/tai fossiilinen lignoselluloosajauhe, edullisesti ruskohiilijauhe tai turve,
- c) mahdollisesti muun hiilijauheen, edullisesti aktiivihiili-, kivihiili-, ruskohiilikoksi- tai puuhiilijauheen, läsnäollessa tai
- 10 d) tällaisten täyteaineiden seos yhdistettynä mahdollisesti
- e) jauhemaisiin, ferromagneettisiin epäorgaanisiin aineisiin.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeerivesidisersiona käytetään

- a) olefiinisiin tyydyttymättömiin monomeereihin perustuvia polymeeridispersioita,
 - b) polyuretaanidispersioita,
 - 20 c) luonnonlateksia tai
 - d) tällaisten, toistensa kanssa yhteensopivien dispersioiden haluttuja seoksia,
- jolloin dispersioiden stabiilisuus saadaan aikaan ulkoisilla emulgaattoreilla, joita ei ole kemiallisesti sisällytetty rakenteeseen, ja/tai sisäisillä, kiintoainemakromolekyylin rakenteeseen kemiallisesti sisällytetyillä ionittomilla hydrofiilillä, anionisilla ja/tai kationisilla emulgaattoreilla tai hydrofiilillä ryhmittymillä.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mukana mahdollisesti käytettävänä muina apu- ja lisäaineina D) käytetään stabiiloivasti ja/tai silloittavasti vaikuttavia lisäaineita.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koaguloituminen saadaan aikaan koagulointiaineen ja/tai lämmityksen avulla.

7. Polymeerillä sidotut kantajamassat, t u n n e -
t u t siitä, että ne valmistetaan jonkin patenttivaati-
muksista 1-6 mukaisesti.

5 8. Jonkin patenttivaatimuksista 1-6 mukaisesti val-
mistettujen, polymeerillä sidottujen kantajamassojen käyt-
tö, t u n n e t t u siitä, että niitä käytetään kantajaan
sisällytettyjen tai sillä kasvavien biomassojen kantaji-
na jätevedenpuhdistuksessa, erityisesti biologisessa jäte-
vedenpuhdistuksessa, kantajina biologisen fermentoinnin
10 yhteydessä biologisissa konversioprosesseissa, kasvien
kasvualustoina tai hienojakoisesti dispergoituneiden ai-
neiden ja/tai raakaöljyn adsorbointiaineina.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av fyllmedelhaltiga, polymerbundna bärarmassor, k ä n n e t e c k n a t
5 därav, att man blandar

A) fyllmedel, vilka baserar sig på i förväg bildade skumplaster i stycke- eller pulverform, och/eller fossila lignocellulosapulver och/eller kolpulver samt eventuellt
10 andra oorganiska eller organiska fyllmedel och/eller eventuellt levande och/eller dött biologiskt cellmaterial och vilka är närvarande i en mängd av 30-97 vikt-% av totalmängden av A) och B), med

B) nonjonaktiva hydrofila, anjonaktiva eller kationaktiva vattenhaltiga, koagulerbara och filmbildande
15 polymerdispersionen med en fastmedelshalt av 3-60 vikt-%, eventuellt under tillsättning av

C) vatten i en sådan mängd, att den totala vattenhalten är 20-90 vikt-%, beräknat på alla beståndsdelar, och
20 eventuellt under tillsättning av

D) ytterligare hjälp- och tillsatsmedel och sedan underkastas polymerdispersionen koagulering.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t
25 därav, att som komponent A) används ett fyllmedel som är

a) en skumplast i stycke- eller pulverform,

b) ett fossilt lignocellulosapulver, företrädesvis brunkolspulver eller torv,

c) ett annat kolpulver, företrädesvis aktivkol-,
30 stenkols-, brunkolskoks- eller träkolspulver, eller

d) en önskad blandning av dylika fyllmedel eventuellt i kombination med

e) pulverartiga, ferromagnetiska oorganiska medel.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2,

35 k ä n n e t e c k n a t därav, att som komponent A) an-

vänds ett fyllmedel som är

- a) en skumplast i stycke- eller pulverform,
- b) och/eller ett fossilt lignocellulosapulver, företrädesvis brunkolspulver eller torv,
- 5 c) eventuellt i närvaro av ett annat kolpulver, företrädesvis aktivkol-, stenkols-, brunkolskoks- eller träkolspulver, eller
- d) en önskad blandning av dylika fyllmedel eventuellt i kombination med
- 10 e) pulverartiga, ferromagnetiska oorganiska medel.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att som polymervattendis-
persion används

- a) polymerdispersioner, som baserar sig på olefi-
15 niska omättade monomerer,
- b) polyuretandispersioner,
- c) naturlatex eller
- d) önskade blandningar av dylika, med varandra kom-
patibla dispersioner,

20 varvid stabilitet i dispersionerna uppnås medelst externa emulgatorer, som inte inkluderats kemiskt i strukturen, och/eller medelst interna, nonjonaktiva hydrofila, anjon-
aktiva och/eller katjonaktiva emulgatorer, som inkluderats kemiskt i strukturen av en fastmedelsmakromolekyl, eller
25 medelst hydrofila grupperingar.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att som eventuellt använd-
bara ytterligare hjälp- och tillsattsmedel D) används
tillsattsmedel, som har en stabiliserande och/eller tvär-
30 bindande inverkan.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att koaguleringen uppnås
med hjälp av ett koaguleringsmedel och/eller uppvärmning.

7. Polymerbundna bärarmassor, k ä n n e t e c k-
35 n a d e därav, att man framställer dem enligt något av patentkraven 1-6.

8. Användning av polymerbundna bärarmassor, som framställts enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a d därav, att man använder dem som bärare för i bäraren inkluderade eller på den växande biomassor vid avloppsvattenrening, i synnerhet vid biologisk avloppsvattenrening, som bärare vid biologisk fermentation i biologiska konversionsprocesser, som tillväxsubstrat för växter eller som adsorptionsmaterial för findispergerade ämnen och/eller råolja.