

(11) Patent numeris: **3224**

(51) Int.Cl.⁵: **C01B 33/146,
D21H 21/10,
D21H 17/74**

(21) Paraiškos numeris: **IP445**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 03 19**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 10 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 04 25**

(60) SU duomenys: **PCT/SE 90/00689, 1990 10 24**

(31,32,33) Prioritetas: **8903753, 1989 11 09, SE**

(72) Išradėjas:
**Hans Erik Johansson, SE
Bo Valdemar Larsson, SE**

(73) Patent savininkas:
Eka Nobel AB, S-445 80 Bohus, SE

(74) Patentinis patikėtinis:
**Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2-12, 2001
Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:
Silicio dioksido zoliai, jų gavimo būdas ir jų panaudojimas

(57) Referatas:

Išradimas siejasi su silicio dioksido zoliais, jų gavimo būdu ir jų panaudojimui popieriaus gamyboje. Išradimas skirtas naujiems silicio dioksido zoliams, turintiems didelį lyginamąjį paviršių ir didelį kiekį taip vadinamo mikrogelio. Siūlomi nauji zoliai, atskirai imant, gali būti panaudoti gaminant popierių kaip priedai kombinacijoje su katijoniniais polimerais.

Silicio dioksido zolius (šiame išradimo aprašyme šiuo terminu bus vadinami silicio dioksido hidrozočiai) sudaro vandens sistemos su labai mažomis dalelėmis, kurios gali būti panaudotos įvairiose srityse, o

5 galimos jų panaudojimo sritys priklauso nuo zolių dalelių dydžio. Pastaraisiais metais silicio dioksido zoliai su anijoninėmis dalelėmis vis plačiau taikomi popieriaus gamyboje. Tuo būdu pagrindinė zolių, įvedamų į popieriaus masę kombinacijoje su katijoniniais

10 polimerais, paskirtis yra padidinti išlaikymo ir dehidravimo laipsnį. Europos patento Nr. 41056 aprašyme, pavyzdžiui, pateiktas silicio dioksido koloidinių dalelių panaudojimas popieriaus gamyboje kombi-

15 nacijoje su katijoniniu krakmolu. PCT paraiškose WO 86/00100 ir WO 86/05826 aprašytos silicio dioksido zolių kombinacijos su dalelytėmis, kurių paviršinės grupės turi bent aliuminias, ir katijoninių gamtinių polimerų arba katijoninių poliakrilamidų. Tose

20 paraiškose pažymima, kad jose aprašyti silicio dioksido gelių lyginamasis paviršius sudaro 50-1000 m²/g. Popieriaus gamybos pramonėje naudojami koloidiniai zoliai, kurių dalelių dydis paprastai yra ribose nuo maždaug 4 iki maždaug 7 nm, kas sudaro lyginamąjį paviršių atitinkamai nuo maždaug 700 iki maždaug 300

25 m²/g ir daugiau, t.y. pramonėje buvo naudojami zoliai, kurių lyginamasis paviršius maždaug 500 m²/g. žinoma, kad geriausi rezultatai gaunami panaudojus zolius su minėto dydžio koloidinėmis dalelėmis ir kad tokio dydžio zoliai yra tinkamesni jų stabilumo atžvilgiu.

30 Kitas reikalavimas, paprastai pateikiamas pramonėje panaudojamiems silicio dioksido zoliams, yra maksimaliai galimas jų monodispersiškumas, t.y. tokie zoliai turi turėti galimai siaurą dalelių pasiskirstymą pagal dydį. Todėl gaunant tokius zolius siekiama

35 išvengti mikrogelių susidarymo.

Šis išradimas skirtas naujiems silicio dioksido zoliams, besiskiriantiems tuo, kad jie turi santykinai mažą S reikšmę ir didelį lyginamąjį paviršių. Buvo nustatyta, kad tokie zoliai, turintys anijoninių dalelių, gali būti naudojami popieriaus ir kitų analogiškų gaminių gamyboje ir kad jie kombinacijoje su katijoniniais polimerais charakterizuojami kaip efektyvesni išlaikymo ir dehidratavimo atžvilgiu. Pateikiamo išradimo objektu taip pat yra silicio dioksido zolių gavimo būdas ir jų panaudojimas, nurodyti toliau pateiktoje išradimo apibrėžtyje.

Kaip jau minėjome, šiame išradime siūlomi silicio dioksido zoliai, besiskiriantys tuo, kad jie turi didelį lyginamąjį paviršių ribose nuo 750 iki 1000 m^2/g . Tas lyginamasis paviršius nustatomas titravimo būdu su NaOH , kuris aprašytas Sears, Analytical Chemistry 28 (1956) : 12, 1981-1983. Pageidautina, kad lyginamasis paviršius būtų ribose nuo 750 iki 950 m^2/g , o dar geriau - 800 iki 950 m^2/g . Kita charakteringa siūlomų silicio dioksido zolių savybė yra dydžio S reikšmė, kuri yra pakankamai žema, palyginus su S reikšmėmis žinomų gaminamų zolių, naudojamų popieriaus pramonėje. Zolių dydžio S reikšmė pagal šį išradimą yra ribose nuo 8 iki 45, geriau nuo 10 iki 35, o dar geriau nuo 10 iki 30%. Dydis S buvo nustatomas ir skaičiuojamas būdu, aprašytu Iler, R.K. & Dalton, R.L. i J. Phys. Chem. 60 (1956), 955-957. Dydį S galima vertinti kaip agregavimo laipsnio matą arba mikrogelių sudarymo matą. Mažas S dydis charakterizuoja aukštą mikrogelio turinį ir gali tarnauti SiO_2 kiekio matu (sv.%) dispersijos fazėje. Be to, pagal šį išradimą zolio dalelės turi turėti paviršių, modifikuotą aliuminiu. Modifikacijos laipsnis turi sudaryti nuo 2 iki 25 %, geriau nuo 3 iki 20%. Modifikavimo aliuminiu laipsnis suprantamas kaip aliuminio atomų kiekis, pakeičiantis dalelių paviršiniame sluoksnyje silicio

atomus. Modifikacijos laipsnis pateikiamas procentais ir skaičiuojamas imant 8 silanolines grupes į nm^2 . Skaičiavimo būdas aprašytas Iler, R.K. Journal of Colloidal and Interface Science, 55 (1976) : 1, 25-34.

5 Pateiktos tų zolių S reikšmės labai gerai koreliuoja su dalelių pasiskirstymu pagal dydį. Zoliai pagal šį išradimą turi santykinai platų dalelių pasiskirstymą pagal dydį agregatų formavimo dėka. Kad tai patvirtinti, galima pažymėti, kad tokiuose zoliuose, kaip

10 taisyklė, daugiau kaip 10 svorio %, paprastai daugiau kaip 20% SiO_2 yra agregatų, didesnių negu 20 nm, pavidale. Pateikti pavyzdžiai buvo gauti naudojant gelio skvarbią chromatografiją (Kolonėlė: Shodex B-806; Eliuentas: 0,05 M NaHCO_3 tirpalas, kurio pH, naudojant

15 NaOH buvo nustatytas 9,2; Kiekis: 100 μl zolių, turinčių 1% SiO_2 ; Nustatymas: lūžio koeficiento matavimas). Šie zoliai turi sausos medžiagos kiekį, paskaičiuotą SiO_2 maždaug 3 svorio % iki maždaug 15 svorio % ir teikiant pirmenybę, kad sausos medžiagos

20 kiekis būtų intervale nuo maždaug 5 iki maždaug 12 svorio %.

Šio išradimo objektu taip pat yra silicio dioksido zolių, su santykinai mažu dydžiu S ir plačiu dalelių

25 pasiskirstymu pagal dydį, o taip pat aukštu lyginamuoju paviršiumi, gavimo būdas. Siūlomas būdas, be kitą ko, leidžia gauti zolius su aukščiau aprašytais charakteristikomis.

30 Pagal šį išradimą silicio dioksido zoliai gaunami pirminės medžiagos vietoje naudojant vandenyje tirpius šarminių metalų stiklus, pavyzdžiui kalio arba natrio, pirmenybę teikiant vandenyje tirpiam natrio stiklui. Molių santykis tarp SiO_2 ir Na_2O arba K_2O (toliau Na_2O

35 ir K_2O bus žymima M_2O) vandenyje tirpiame stikle gali, kaip žinoma, būti ribose nuo 1,5:1 iki 4,5:1, geriau 2,5:1 - 3,9:1. Naudoja vandenyje tirpaus stiklo

atskiestą tirpalą, kuriame SiO_2 yra maždaug nuo 3 svorio % iki maždaug 12 svorio %, geriau maždaug nuo 5 svorio % iki maždaug 10 svorio %. Vandenyje tirpaus stiklo tirpalą, paprastai turintį pH maždaug 13 arba
5 daugiau negu 13, parūgština iki pH maždaug nuo 1 iki maždaug 4. Parūgštinti galima žinomu būdu, pridedant mineralinės rūgšties, pavyzdžiui sieros, druskos arba fosforo rūgšties arba, norint, kitų žinomų chemikalų, vartojamų vandenyje tirpaus stiklo parūgštinimui, tokių
10 kaip amonio sulfatas ir anglies dvideginis. Naudojant mineralinę rūgštį, parūgštinimas atliekamas dviem etapais: pirmajame etape pH pasiekiamas iki maždaug 8 - 9, po to, prieš kitą parūgštinimą iki pH nuo maždaug 1 iki 4, atlieka brandinimą, t.y. išlaiko zolius iki
15 dalelių padidėjimo. Vienok, parūgštinimą geriau atlikti katijoninių dervų pagalba, kurios, greta kitų privalumų, užtikrina stambesnių ir praktiškai neturinčių natrio, rūgščių zolių gavimą. Parūgštinimą geriau atlikti panaudojant katijonines labai rūgščias dervas,
20 pavyzdžiui sulfoninių rūgščių tipo. Gerai būtų tirpalą parūgštinti iki pH nuo maždaug 2,0 iki 4,0, o dar geriau nuo pavyzdžiui maždaug 2,2 iki maždaug 3,0. Po parūgštinimo gautą rūgštų zolį po to šarmina. Šarminimą galima atlikti panaudojant įprastus šarmus, pavyzdžiui
25 natrio, kalio arba amonio hidroksidą. Geriau tai atlikti į zolius pridedant vandenyje tirpaus stiklo. Tam tikslui naudoja natrio arba kalio, geriau natrio, vandenyje tirpaus stiklo su minėtu moliniu santykiu SiO_2 su M_2O šioje šarminimo stadijoje. Geriau, kad
30 šarminimui naudojamuose vandenyje tirpaus stiklo tirpaluose SiO_2 kiekis būtų maždaug 3 % iki maždaug 35%, o dar geriau nuo 5 % iki 30 svorio %. Šarminimą atlieka iki pH ne mažiau 8, geriau nuo 8 iki 11. Geriau jį atlikti toliau iki kraštinio molinio SiO_2 su M_2O
35 santykio nuo maždaug 20:1 iki maždaug 75:1, dar geriau nuo maždaug 30:1 iki maždaug 60:1. Gaunant zolius su aukščiau minėtomis charakteristikomis mikrogelio kiekį

juose galima reguliuoti įvairiais būdais ir pasiekti reikiama jo laipsnį. Taip pavyzdžiui hidrogelio kiekį galima reguliuoti keičiant druskos kiekį, užsiduodama gaunant reikiamos koncentracijos rūgščius zolius ir

5 šarminimo stadijoje, kadangi šioje stadijoje mikrogelio kiekis keičiasi zolių stabilumui pereinant minimumą, esant pH maždaug 5. Didinant išlaikymo laiką, galima pasiekti reikiama mikrogelio kiekį. Mikrogelio kiekį, be to galima reguliuoti keičiant šarminimo stadijoje

10 sausos medžiagos (SiO_2) kiekį. Taigi, kuo daugiau sausos medžiagos, tuo didesnis S. Imant šarminimo stadijoje SiO_2 koncentraciją ribose nuo 7 iki 4,5 svorio %, galima reguliuoti S reikšmę nurodytame intervale 8 - 45 %.

15 Gauti zolius su S nuo 10 iki 30 %, šarminimo stadijoje pageidautina SiO_2 kiekį ribose nuo 6,8 iki 5,5 svorio %. Susidarančiose rūgščiuose zoliuose dalelių dydis atitinka aukštą lyginamąjį paviršių (daugiau negu 1000,

20 kaip taisyklė maždaug $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ eilės). Po šarminimo zolių dalelės stambėja ir to rezultate lyginamasis paviršius sumažėja. Po šarminimo dalelių stambinimo procesą atlieka tokiu būdu, kad gautų zolių su reikalingu lyginamuoju paviršiumi, kuri po to

25 stabilizuoja modifikuojant aliuminiu. Norimą paviršiaus sumažinimą galima pasiekti išlaikant silicį ilgesnį laiką kambario temperatūroje (nuo vienos dienos iki maždaug dviejų parų) arba terminio apdorojimo būdu. Apdorojant jo temperatūra ir trukmė yra atvirkščiai

30 proporcingi, t.y., kuo aukštesnė temperatūra, tuo trumpesnis terminio apdorojimo laikas. Bet, nors ir yra galimybė terminį apdorojimą atlikti esant pakankamai aukštai temperatūrai, labai neilgą laiką, praktiniu atžvilgiu tikslingiau šį apdorojimą atlikti žemesnėje

35 temperatūroje ir ilgesnį laiką. Praktiškai terminį apdorojimą tikslinga atlikti esant temperatūrai maždaug iki 50°C neilgą laiką, maždaug iki 2 valandų,

pavyzdžiui šildyti zolius maždaug 35°C temperatūroje maždaug vieną valandą. Tokiu būdu gautų zolių dalelių dydis turi labai aukštą lyginamąjį paviršių, nuo 750 m²/g iki 1000 m²/g eilės. Kad stabilizuotų tokią aukštą lyginamąjį paviršių, t.y. užtikrintų jo stabilumą saugant, zolių paviršių modifikuoja. Dalelių stabilizavimui jų paviršiaus modifikaciją atlieka aliuminio pagalba, tam panaudojant aliuminą, būtent natrio arba kalio aliuminą, geriau natrio aliuminą. Dalelių paviršiaus modifikaciją aliuminiu atlieka žinomu būdu, kad modifikacijos laipsnis, kaip buvo pažymėta, būtų nuo 2 iki 25%, dar geriau nuo 3 iki 20 %. Tuo atveju, kada zoliai iki modifikacijos aliuminiu turi didelį natrio kiekį, tai būtina jo perteklių pašalinti, o tai galima atlikti pasinaudojant jonitinėmis dervomis. Tam tikslui naudojant jonų kaitą, kad išvengti aluminato suirimo modifikacijos procese, gali pasirodyti būtina prieš pradedant modifikaciją nustatyti dalelių pH lygų maždaug 7. Pagal šio išradimo būdą, norint, po koncentravimo gali būti gauti silicio dioksido zoliai, turintys sausos medžiagos nuo maždaug 3 svorio% iki maždaug 15 svorio%. Šie zoliai saugojant pasižymi dideliu stabilumu, t.y. jie gali būti saugomi keletą mėnesių ir nepastebima žymesnio lyginamojo paviršiaus sumažėjimo ir gelio susidarymo.

Nauji zoliai su anijoninėmis dalelėmis pagal šį išradimą gali, be kita ko, būti naudojami popieriaus gamyboje. Kaip buvo pastebėta šio išradimo įvadinėje dalyje, žinomas zolių silicio dioksido pagrindu panaudojimas kombinacijoje su katijoniniais polimerais popieriaus gamyboje pagrinde, kad padidintų išlaikymo ir dehidratavimo laipsnį. Siūlomi silicio dioksido zoliai naudojami tiems patiems tikslams, kaip ir žinomi zoliai su anijoninėmis dalelėmis, be to, kombinacijoje su katijoniniais polimerais jie leidžia esminiai pagerinti išlaikymo ir dehidratavimo procesą, gaminant

- popierių, parametrus. Tie aukšti rezultatai pasiekiami dėka to, kad yra žema S reikšmė ir siūlomų zolių didelis lyginamasis paviršius. Greta zolių dalelių paviršiaus stabilizavimo jo modifikacija aliuminiu užtikrina aukštą neigiamo krūvio išsaugojimą ir, esant rūgščioms pH reikšmėms, ko nebūna su zoliais, nemodifikuotais aliuminiu. Tai reiškia, kad tokius zolius galima sėkmingai naudoti visame pH intervale nuo 4 iki 10, kuriame vykdomas popieriaus gavimo procesas.
- Dehidratavimo proceso pagreitinimas taip pat reiškia, kad popieriaus gamybos mašina gali būti eksploatuojama didesniu greičiu ir, be to, kad į popieriaus gamybos mašinos presavimo ir džiovinimo skyrius reikės pateikti mažesnę vandens kiekį, t.y. rezultate žymiai padidėja proceso ekonomiškumas. Tuo būdu, gauti tą patį rezultatą, reikės žymiai mažiau zolių (apskaičiuojant dėl SiO_2), negu aukščiau minėtų, šiuo metu gaminamų prekybinių zolių.
- Šis išradimas taip pat skirtas popieriaus gamybos būdui, kuris toliau apibrėžtas išradimo apibrėžtyje. Pagal šį išradimą katijoniniai polimerai yra polimerai, paprastai naudojami popieriaus gamyboje kaip išlaidantys ir/arba padidinantys agentų atsparumą, kada jie yra drėgni. Gali jie būti gamtiniai, t.y. angliandeninių pagrindu arba sintetiniai. Tinkamų katijoninių polimerų pavyzdžiais gali būti katijoninis krakmolas, katijoninė guaro derva, katijoniniai poliakrilamidai, polietileniminai, polimidoaminai ir poli(dialililammonio chloridas). Minėti katijoniniai polimerai gali būti naudojami atskirai, taip ir kombinacijose vienas su kitu. Pirmenybė teikiama katijoniniams polimerams, tokiems kaip katijoninis krakmolas ir katijoninis poliakrilamidas. Sutinkamai su siūlomo būdo įgyveninimu, pirmenybė teikiama variantui, kada dioksido zolis naudojamas kombinacijoje su katijoniniu krakmolu

ir su katijoniniu sintetiniu polimeru, tame tarpe su katijoniniu poliakrilamidu.

Silicio dioksido zolio ir katijoninio polimero kiekis, gaminant popierių šiame išradime siūlomu būdu, greta kitų faktorių, priklausomai nuo naudojamos medžiagos kilmės, užpildų buvimo ir kitų sąlygų, gali varijuoti plačiose ribose. Tikslinga, kad naudojamo zolio kiekis sudarytų ne mažiau kaip 0,01 kg/t (apskaičiuojant SiO_2) sauso pluošto ir užpildų, geriau 0,05 - 5 kg/t, dar geriau 0,1 - 2 kg/t. Tikslinga pridėti zolio prie pradinės medžiagos, turinčios 0,1 - 5 svorio% sausos medžiagos. Įdedamo katijoninio polimero kiekis žymia dalimi priklauso nuo polimero kilmės ir kitų jo sukeliamų naudingų efektų. Jei naudojami sintetiniai katijoniniai polimerai, jų sunaudojama paprastai mažiausiai 0,01 kg/t sauso pluošto ir užpildų (jei jie naudojami). Geriausiu atveju jų sunaudojama 0,01 - 3, o dar geriau 0,03 - 2 kg/t. Kada naudojami katijoniniai polimerai angliavandenių pagrindu, tokie kaip katijoninis krakmolas ir katijoninė guaro dreva, minimalus sunaudojimas (skaitant sausus pluoštus ir užpildus, jei tokie naudojami) sudaro 0,1 kg/t. Šio tipo polimerų geriau naudoti 0,5 - 30 kg/t, o dar geriau 1 - 15 kg/t. Katijoninių polimerų ir zolių (apskaičiuojant SiO_2) svorių santykis paprastai sudaro mažiausiai 0,01: 1, o dar geriau 0,2:1. Katijoninio polimero viršutinioji riba visų pirma nustatoma atsižvelgiant į ekonomiškumą ir krūvio dydį. Naudojant polimerus su mažesniu disociacijos laipsniu, tokius kaip katijoninis krakmolas (naudojamo individualiai arba kombinacijoje su kitais katijoniniais polimerais), jų sunaudojama labai daug (netgi iki santykio 100:1 ir daugiau), ir riba paprastai nustatoma atsižvelgiant į proceso ekonomiškumą. Daugumai sistemų pirmenybė teikiama, kad santykis katijoninio polimero ir zolio (skaitant SiO_2) būtų ribose nuo 0,2:1 iki 100:1. Jeigu silicio dioksido

zolis naudojamas kombinacijoje su katijoniniu krakmolu ir sintetiniu katijoniniu polimeru, geriau kartu su katijoniniu poliakrilamidu, tai tikslinga, kad svorių santykis tarp dviejų pastarųjų katijoninių polimerų būtų ribose nuo 0,5:1 iki 200:1, o geriau nuo 2:1 iki 100:1. Šiame išradime siūlomi silicio dioksido zoliai, aikšku, gali būti naudojami popieriaus gamyboje kombinacijoje su paprastai popieriaus gamyboje naudojamais chemikalais, tokiais kaip hidrofobiniai priedai, agentai, padidinantys sauso arba drėgno pluošto stiprumą ir pan. Be to, tikslinga naudoti siūlomus zolius ir katijoninius polimerus kombinacijoje su aliuminio junginiais, kadangi paaiškėjo, kad pastarieji dar labiau sustiprina jų gebėjimą išlaikymui ir dehidravimui. Taigi, galima naudoti bet kokius aliuminio junginius, kurie paprastai naudojami popieriaus gamyboje, pavyzdžiui aliuminio oksidas, polialiumininiai junginiai, aluminatai, aliuminio chloridas ir aliuminio nitratas. Naudojamo junginio kiekis taip pat gali kisti plačiose ribose. Geriau, jei jų svorių santykis (skaičiuojant Al_2O_3) ir zolio (skaičiuojant SiO_2) sudarytų bent 0,01: 1. Pageidautina, kad jie nevirsytų 3:1 ir geriau, kad būtų ribose nuo 0,2:1 iki 1,5:1. Polialiumininiai junginiai gali būti, pavyzdžiui polialiumininiai sulfatai, polialiumininiai chloridai ir polialiumininiai junginiai, turintys sulfat- ir chlorid- jonų. Polialiumininiai junginiai gali turėti ir kitų, skirtingų nei chlorido jonai, anijonų, pavyzdžiui sieros rūgšties, fosforo rūgšties, organinių rūgščių, tokių kaip citrinos rūgštis ir rūgštynių rūgšties anijonai.

Siūlomi silicio dioksido zoliai ir katijoniniai polimerai gali būti naudojami gaminant popierių iš įvairių tipų pradinės medžiagos celiuliozės pluošto pagrindu, o taip pat iš pradinės medžiagos, turinčios tokių pluoštų, skaitant bent 50% sausos medžiagos

svorio. Naudotos komponentės gali, pavyzdžiui, būti naudojamos kaip pagrindinių medžiagų iš medienos celiuliozės pluošto priedai, būtent sulfatinės ir sulfitinės celiuliozės, termomechaninės medienos masės, rafinuotos medienos masės arba medienos pluošto, kaip kietos (lapuočių medžių) medienos, taip ir spygliuočių medžių medienos. Nurodytos pradinės medžiagos taip pat gali turėti įprastinius mineralinius užpildus, tokius kaip kaoliną, titano dioksida, gipsą, kreidą ir talką. Šiame išradimo aprašyme naudojami popieriaus terminai ir popieriaus gavimas apima, aišku, ne tik popierių, bet ir kitus produktus, turinčius celiuliozės pluošto lakštų pavidalę arba austos formos, tokius kaip kartonas ir vyniojamasis popierius, ir jų gavimą.

Siūlomi zoliai gali būti naudojami popieriaus gamyboje plačiame pH intervale, nuo maždaug 4 iki maždaug 10. Nors priedai gali būti įdedami bet kokia tvarka, vienok, pageidautina iš pradžių įdėti katijoninį polimerą, o po to zolį. Naudojant katijoninio krakmolo ir sintetinio katijoninio polimero kombinaciją, pageidautina juos įdėti nurodyta tvarka.

Išsamiau išradimas paaiškinamas žemiau aprašomais pavyzdžiais, kurie, vienok, neapriboja jo apimtys. Dalys ir procentai, jeigu nėra kitų nurodymų, yra imami svorio dalys ir svorio procentai.

Pavyzdžiai 1A - 1L

Pateikti pavyzdžiai iliustruoja zolių gavimą pagal šį išradimą. Visuose pavyzdžiuose, jei nėra papildomos informacijos, vandenyje tirpiu stiklu yra natrio silikatas, kurio molių santykis SiO_2 ir M_2O apytikriai lygus 3,5, o visuose tirpaluose natrio aluminato Al_2O_3 kiekis sudaro 25%.

Pavyzdys 1 A

3400 g natrio silikato tirpalo, turinčio SiO_2 24,2% atskiedė 11560 g vandens (iki 5,5% turinio). Tokiu būdu
 5 gautą tirpalą prapumpavo per kolonėlę, užpildytą katijonitine derva tipo Amberlite IR-120. 14000 g tirpalo, apdoroto jonitine derva, buvo atskiesta vandeniu iki SiO_2 5,20% kiekio ir pašarminata 1350 g natrio silikato tirpalu, turinčiu 5,5% SiO_2 . Tokiu būdu
 10 pašarminimo stadijoje SiO_2 kiekis sudarė maždaug 5,25%.

Gautą tirpalą šildė iki 38°C 40 min. ir po to atšaldė iki kambario temperatūros.

15 Kad stabilizuotų gauto zolio aukštą lyginamąjį paviršių, jį po to modifikavo aliuminiu. Modifikavimą atliko tokiu būdu. Į 5000 g tirpalą maišant pridėjo jonitinės dervos vandenilinėje formoje iki tokio kiekio, kol tirpalo pH sumažėjo maždaug iki 7,5, po to
 20 jonitinę dervą nufiltravo. Toks apdirbimas pagerina galutinio produkto stabilumą, kadangi taip apdorojant sumažėja natrio kiekis. Tirpalą šildė iki 35°C , po to į jį pridėjo 56,55 g natrio aluminato tirpalo. Prieš naudojant natrio aluminatą atskiedė 443,5 g vandens.

25 Baigus dėti aluminato tirpalą, gautas zolis A, kurio dalelių dydis atitiko lyginamąjį paviršių maždaug $910 \text{ m}^2/\text{g}$ ir jų paviršius pasižymėjo stabilumu. Gauta zolio dydis S buvo lygus 32, aluminio modifikacijos laipsnis
 30 - 10%, o pH - maždaug 9,5.

Pavyzdys 1 B

35 Gautas zolis A, modifikuotas aliuminiu, buvo apdorojamas, kad gautų zolį su atitinkamai didesne aluminio modifikacija. Tam į zolį A maišant dėjo jonitinės dervos IR-120 tol, kol pH dydis sumažėjo maždaug iki

7,5. To reikėjo, kad modifikavimo aliuminiu stadijoje pH nebūtų labai aukštas, nes tai neigiamai veikia gaunamo zolio stabilumą.

- 5 Po to jonitinę dervą nufiltravo, tirpalą pašildė iki 35°C ir per 45 min. į jį pridėjo 6,60 g natrio aluminato tirpalo. Prieš dedant aluminato tirpalą, atskiedė 58,4 g vandens.
- 10 Rezultate buvo gautas zolis B su aukštesniu modifikacijos aliuminiu laipsniu, negu zolis A, būtent, su 15% modifikacijos laipsniu. Visos kitos jo charakteristikos buvo kaip zolio A.

15 **Pavyzdys I C**

3400 g natrio silikato tirpalo, turinčio 24,2 % SiO_2 atskiedė 8800 g vandens (iki 6,74% SiO_2 kiekio).

- 20 Tokiu būdu gautą tirpalą kolonėlėje apdorojo jonitine derva taip pat, kaip ir Pavyzdyje 1 A, kol pH dydis sumažėjo iki 2,5.

- 25 11000 g tirpalo apdorojo jonitine derva iki 6,54% SiO_2 kiekio ir pašarmino 1100 g natrio silikato tirpalu, kur SiO_2 sudarė 6,74%. Tuo būdu šarminant SiO_2 kiekis nusistovėjo lygus maždaug 6,55%. Terminį apdorojimą atliko tuo pačiu būdu, kaip ir Pavyzdyje 1 A.

- 30 5000 g termiškai apdirbto zolio modifikavo aliuminiu taip pat, kaip ir Pavyzdyje 1 A.

- 35 Pridedamo natrio aluminato kiekis sudarė 69,4 g. Prieš dedant natrio aluminatą, atskiedė 580,6 g vandens. Rezultate gauto zolio C dalelių dydis atitiko 894 m^2/g lyginamąjį paviršių, o dydis S - 13%. Modifikacijos aliuminiu laipsnis buvo lygus 10%.

Pavyzdys 1 D

1000 g zolio C pH sumažinto katijonine derva tokiu
5 būdu, kaip ir Pavyzdyje 1 B.

Nufiltravus jonitinę dervą, tirpalą šildė iki 35°C ir
maišant į jį dėjo 7,4 g natrio aluminato tirpalo.
Natrio aluminatą, prieš dedant į tirpalą, atskiedė
10 67,6 g vandens. Rezultate gavo zolį, kurio paviršiaus
dalelių modifikacijos aliuminiu laipsnis sudarė 15%.

Pavyzdys 1 E

15 Natrio silikato tirpalą atskiedė vandeniu ir apdorojo
jį kolonėlėje derva tokiu būdu, kad gautų zolį, turintį
5,23% SiO₂.

Į 4000 g šio zolio pridėjo 415 g natrio silikato
20 tirpalo, turinčio 5,25% SiO₂.

Pašarminus tirpalą, šildė 40 min. iki 40°C ir po to iš
karto atšaldė.

25 Po to zolio dalelių paviršių stabilizavo aliuminiu
aukščiau aprašytu būdu. Į 2000 g zolio pridėjo 23,9 g
aluminato tirpalo, iš anksto atskiesto 240 g vandens.
Gauto zolio dalelių dydis atitiko 863 m²/g lyginamąjį
paviršių, dydis S buvo lygus 32% ir modifikacijos
30 aliuminiu laipsnis sudarė 10%.

Pavyzdys 1 F

Analogišku Pavyzdžiui 1 E būdu natrio silikato tirpalą
35 apdorojo jonitine derva tokiu būdu, kad gauto rūgštaus
zolio SiO₂ kiekis būtų lygus 6,30%.

Į 4000 g tokio apdorojimo rezultate gauto zolio pridėjo 499, 7 g vandenyje tirpaus stiklo, turinčio 5,25% SiO_2 . Pašarminus SiO_2 kiekis zolyje tapo lygus 6,18 %. Gauto zolio terminį apdorojimą atliko tokiu pat būdu, kaip ir

5 Pavyzdyje 1 E.

Po to zolį modifikavo aliuminiu tokiu pat būdu, kaip ir Pavyzdyje 1 E, ir į 2000 g pridėjo 28,6 g natrio aluminato tirpalo, prieš tai atskiesto 280 g vandens.

10

Gauto zolio F dalelių dydis atitiko $873 \text{ m}^2/\text{g}$ lyginamąjį paviršių. Zolio dydžio S reikšmė buvo lygi 21%, o modifikacijos aliuminiu laipsnis sudarė 10%.

15

Pavyzdys 1 G

1000 g zolio F, kuris buvo termiškai apdorotas, bet nemodifokuotas aliuminiu, naudojo kaip pradinę medžiagą.

20

Tą zolį modifikavo aliuminiu tokiu pat būdu, bet iki žemesnio modifikacijos laipsnio. Tam į 1000 g zolio pridėjo tik 7,1 g natrio aluminato tirpalo, kurį prieš pridedant atskiedė 62,9 g vandens. Rezultate gauto

25 zolio modifikacijos aliuminiu laipsnis sudarė 5%.

Pavyzdys 1 H

Į 1000 g zolio pridėjo jonitinės devos (Amberlite IR-120) kol pH tapo lygiu maždaug 7,5, po to jonitinę dervą nufiltravo.

30

Po to modifikavo aliuminiu, į zolį pridėjo 7,0 g natrio aluminato tirpalo, atskiesto 63 g vandens. Rezultate

35 gautas zolio modifikacijos laipsnis sudarė 15%.

Pavyzdys 1 J

Vandenyje tirpaus stiklo tirpalą, kurio SiO_2 ir M_2O santykis 3,53, atskiedė iki 7,05 tūrio% ir apdorojo
5 kolonėlėje jonitine derva.

Į 4000 g zolio, gauto apdorojant jonitine derva, pridėjo 376,1 g vandens ir 392,4 g tirpalo su 7,05% vandenyje tirpaus stiklo.

10

Pašarmintą tirpalą nakčiai paliko brandinti kambario temperatūroje.

Gautą su aukštu lyginamuoju paviršiumi zolį stabilizavo
15 aliuminiu. Tam į 200 g zolio pridėjo 31,4 g natrio aluminato, kuris prieš tai buvo atskiestas 268,6 g vandens. Rezultate gauto zolio dalelių dydis atitiko $962 \text{ m}^2/\text{g}$ lyginamąjį paviršių, dydis S - 12% ir modifikacijos laipsnis - 10%.

20

Pavyzdys 1 K

Pavyzdį 1 J atitinkantį zolį, pašarmintą ir termiškai apdorotą, bet nemodifikuotą aliuminiu, modifikavo iki
25 žemesnio modifikacijos laipsnio. Tam į 2000 g zolio pridėjo 15,7 g natrio aluminato tirpalo, prieš tai atskiesto 134,3 g vandens. Rezultate gavo zolį su modifikacijos laipsniu - 5%.

30

Pavyzdys 1 L

Vandenyje tirpaus stiklo tirpalą atskiedė ir apdorojo
jį jonitine derva kolonėlėje, kad gautų rezultate 930 kg zolio, turinčio 6,24% SiO_2 . Į tą zolį pridėjo 66 kg
35 vandens ir 26 kg vandenyje tirpaus stiklo tirpalo, turinčio 23,4% SiO_2 . Po to tą tirpalą laikė visą naktį kambario temperatūroje, kolonėlėje apdorojo katijo-

nitine derva, o po to, nusistovėjus reikiamai pH reikšmei, modifikavo aliuminiu pridedant natrio aluminato. Natrio aluminato tirpalo pridėjo 7,2 g. Prieš pridedant, jį atskiedė 22,8 kg vandens. Skiedimą atliko per 4 valandas. Rezultate gauto zolio dalelių dydis atitiko $828 \text{ m}^2/\text{g}$ lyginamąjį paviršių, dydis S - 25% ir dalelių paviršiaus modifikavimo aliuminiu laipsnis - 5%.

10 **Pavyzdžiai 2a) - 2f)**

Žemiau pateikti pavyzdžiai iliustruoja naujų zolių panaudojimą popieriaus gamyboje kombinacijoje su katijoniniais polimerais. Išlaikymo savybes vertino naudojant Britt Dynamic Drainage Jar, esant 800 aps./min., gerai žinomą ir naudojamą popieriaus pramonėje bandymo metodu.

Dehidratavimo bandymus atliko Canadian Standard Freeness (CSF) Tester atitinkamai su SCAN-C 21:65. Chemikalus pridėjo sutinkamai su Britt Dinamic Drainage Jar su uždaru išėjimu, esant 800 aps./min. 45 sek. ir po to visą masę perdėjo į aukščiau minėtą aparatūrą. Gauti rezultatai pateikti kaip CSF ml.

25

Pavyzdys 2a)

Šiame pavyzdyje pradinė medžiaga buvo sudaryta iš 60% balintos sulfatinės beržo celiuliozės ir 40% balintos sulfatinės pušies celiuliozės. Prie šios medžiagos kaip užpildą pridėjo 30% kreidos ir po to atskiedė iki koncentracijos 5 g/l. Po to į skiedinį pridėjo 1 g/l $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

35 Lengvos frakcijos kiekis pradinėje medžiagoje sudarė maždaug 37,2%, pH dydis - 7,5.

Kaip katijoninį polimerą naudojo katijoninį krakmolą (CS) su 0,042 pakeitimo laipsniu ir katijoninį poliakrilamidą (PAM) su vidutiniu krūviu ir pakankamai dideliu molekuliniu svoriu, arba atskirai imant arba 5 kombinacijoje vienas su kitu. Šiame pavyzdyje panaudotas zolis G pagal Pavyzdį 1. Palyginimui naudojo modifikuotą aliuminio silicio dioksido zolį, kurio lyginamasis paviršius 500 m²/g, aprašytą PCT paraiškoje WO86/00100. Chemikalus pridėjo tokia seka: katijoninį 10 krakmolą, katijoninį poliakrilamidą zolį. Po to nustatė išlaikymo laipsnį. Visi rezultatai, pateikti lentelėje, imti skaičiuojant sausai pradinei medžiagai.

CS, kg/t	PAM kg/t	zolis G, kg/t	Komercinis zolis, kg/t	Išlaikymas, %
-	-	-	-	18,0
10				35,9
	0,3			53,5
10	0,3			51,7
10		0,5		61,2
10		1,0		79,2
10			0,5	47,9
10			1,0	60,1
10	0,3	0,5		71,1
10	0,3	1,0		86,7
10	0,3		0,5	61,8
10	0,3		1,0	70,7

15 Pateiktas pavyzdys liudija, kad išlaikymo laipsnis žymiai padidėja naudojant zolį, kurio aukštas lyginamasis paviršius ir maža reikšmė S pagal išradimą, palyginus su žinomais zoliais, kurių lyginamasis paviršius mažesnis. Panaudojus 10 kg/t katijoninio 20 krakmolo ir 0,5 kg/t zolio, išlaikymo laipsnis išauga nuo 47,9% iki 61,2%, o panaudojus 1,0 kg/t zolio, nuo 60,1% iki 79,2%.

Pridėjus 0,3 kg/t katijoninio poliakrilamido, išlaikymo laipsnis panaudojus 0,5 kg/t zolio išauga nuo 61,8 5 iki 71,1%, o panaudojus 1,0 kg/t - nuo 70,7% iki 86,7%.

5 Įdėjus tik vieno katijoninio poliakrilamido 0,3 kg/t išlaikymo laipsnis sudaro 53,5%. Įdedant papildomą katijoninio krakmolo 10 kg/t, išlaikymo laipsnis sumažėja 51,7%. Naudojant abiejų minėtų polimerų su zoliu kombinaciją pasiekiamas nelauktai aukštas
10 efektas.

Pavyzdys 2b)

Šiame pavyzdyje naudojant zolius A, B, C ir D buvo
15 vertinamas dehidratavimo efektas.

Kaip pradinę medžiagą naudojo mišinį, sudarytą iš 60% balintos beržo sulfatinės celiuliozės ir 40% balintos pušies sulfatinės celiuliozės. Prie šio mišinio kaip užpildą pridėjo 30% kreidos. Paruoštą mišinį atskiedė
20 iki koncentracijos 3 g/l ir pridėjo 1 g/l $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Pradinės medžiagos pH buvo 7,5, dehidratavimo galimybė sudarė 380 CSF. Kaip katijoninį polimerą naudojo katijoninį krakmolą su pakeitimo laipsniu 0,038, kuri
25 dėjo pirmuoju, o po to dėjo zolį. Palyginimui naudojo tokį pat aliuminiu modifikuotą silicio dioksido zolį su lyginamuoju paviršiumi 500 m²/g kaip pavyzdyje 1. Buvo gauti tokie rezultatai:

CS, kg/t	Zolis A, kg/t	Zolis B, kg/t	Zolis C, kg/t	Zolis D, kg/t	Komercinis zolis, kg/t	CSF ml
8-	-	-	-	-		420
8	0,5					510
8	1,0					610
8	1,5					640
8		0,5				500
8		1,0				620

CS, kg/t	Zolis A, kg/t	Zolis B, kg/t	Zolis C, kg/t	Zolis D, kg/t	Komercinis zolis, kg/t	CSF ml
8		1,5				660
8			0,5			490
8			1,0			580
8			1,5			600
8				0,5		510
8				1,0		600
8				1,5		635
8					0,5	470
8					1,0	530
8					1,5	570

Kaip matyti iš lentelės, zoliai A - D yra efektyvesni, negu žinomas zolis, kurio lyginamasis paviršius 500 m²/g.

5

Pavyzdys 2c)

Zolius E, F, G ir H bandė su ta pačia pradine medžiaga, kaip ir pavyzdyje 2b), bet labiau susmulkinta, todėl prieš pridedant katijoninio krakmolo, kurio sumalimo laipsnis buvo 310 ml CSF. Pridėjus tik vieno katijoninio krakmolo 5 kg/t, sumalimo laipsnis buvo lygus 360 ml CSF. Visuose bandymuose, kurių rezultatai pateikti žemiau, pridėjo tokio paties katijoninio krakmolo, kaip ir Pavyzdyje 2a). Jo naudojo 5 kg/t. Krakmolą dėjo pirma zolio. Palyginimui naudojo toki žinomą zolį, kaip ir anksčiau aprašytuose pavyzdžiuose.

10

15

Zolis A, kg/t	Zolis F, kg/t	Zolis G, kg/t	Zolis H, kg/t	Komercinis zolis, kg/t	CSF ml
0,25					405
0,5					415
	0,25				420
	0,5				430
		0,25			425
		0,5			445
			0,25		395
			0,5		415
				0,25	375
				0,5	400

5 Kaip matyti iš pateiktų rezultatų, naujų pridėdamų zolių kiekis gali būti dvigubai sumažintas palyginus su žinomais zoliais, o gaunami tokie pat arba geresni rezultatai.

Pavyzdys 2d)

10 Kad ištirtų naujų zolių, turinčių aukštą lyginamąjį paviršių efektyvumą esant rūgščioms pH reikšmėms, ruošė pradinį mišinį, į kurį dėjo 60% atbalintos beržo sulfatinės celiuliozės ir 40% atbalintos pušies sulfitinės celiuliozės be užpildų. Panaudojant

15 atskiestą sieros rūgštį pasiekė mišinio pH lygų 5,3 ir skiedė šį mišinį iki koncentracijos 3 g/l. Į tokiu būdu gautą pradinį mišinį įdėjo 0,5 kg/t alūno (paskaičiuota $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$). Kaip katijoninį polimerą naudojo katijoninį krakmolą (CS) su pakeitimo laipsniu 0,035

20 kombinacijoje su polietileniminu (PEI). Vietoje zolio naudojo zolį L, o palyginimui - tokį pat zolį, kaip ir anksčiau aprašytuose pavyzdžiuose. Nepridėjus chemikalų, pradinės medžiagos CSF dydis buvo lygus 200 ml.

CS kg/t	PEI, kg/t	Zolis L, kg/t	Komercinis zolis, kg/t	CSF, kg/t
5	0,25			215
5	0,25	0,75		310
5	0,25		0,75	260

Pavyzdys 2e)

Šiame pavyzdyje, panaudojant įvairius sintetinius katijoninius polimerus ir katijoninį krakmolą (CS) kombinacijoje su zoliu L, buvo stebimas dehidratavimo efektas. Palyginimui naudojo tą patį žinomą zolį, kaip ir prieš tai aprašytuose pavyzdžiuose. Šiame pavyzdyje naudojo pradinę medienos medžiagą, kurios koncentracija 3 g/l ir pH - 7,8. Sumalimo laipsnis, neįdėjus chemikalų, buvo lygus 180 CSP. Kaip sintetinį katijoninį polimerą naudojo katijoninį poliakrilamidą (PAM), poli(dialildimetilamoniochloridą) (poli(DADMAC)) ir katijoninį poliamidaminą (PAA).

CS, kg/t	PAM, kg/t	poli(DADM AC), kg/t	PAA, kg/t	Zolis L, kg/t	Komercinis zolis, kg/t	CSF ml
6						240
6	0,3					310
6		0,3				295
6			0,3			285
6				1,0		395
6					1,0	330
6	0,3			1,0		500
6	0,3				1,0	395
6		0,3		1,0		455
6		0,3			1,0	345
6			0,3	1,0		425
6			0,3		1,0	340

Kaip matyti iš lentelės, panaudojus zolius kombinacijoje su katijoniniu krakmolu ir sintetiniu katijoniniu polimeru, gautas netikėtai geras efektas.

5 **Pavyzdys 2f)**

Šiame pavyzdyje tiriamas medienos masės dehidratavimo efektas esant rūgščioms pH reikšmėms. Pradinės medžiagos pH buvo 5,2, koncentracija - 3 g/l. Į masę pridėjo alūno kiekiu 2 kg/t, paskaičiuojant $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Pradinės medžiagos be priedų dydis CSF buvo lygus 185. Kaip katijoninį polimerą naudojo katijoninį krakmolą (CS) su pakeitimo laipsniu 0,045, gryną arba kombinacijoje su katijoniniu poliakrilamidu (PAM), tokiuo pat, kaip ir Pavyzdžio 2a) atveju. Katijoninį polimerą dėjo pirma zolio, kuriuo šiuo atveju naudojo zolį L. Palyginimui naudojo tokį pat žinomą zolį, kaip ir prieš tai aprašytuose pavyzdžiuose.

20

CS, kg/t	PAM, kg/t	Zolis L, kg/t	Komercinis zolis, kg/t	CSF ml
5			0,75	345
5			1,0	365
5			0,5	375
5			0,75	395
5	0,2		0,5	400
5	0,2		0,75	430
5	0,2	0,5		470
5	0,2	0,75		500

Pateikti rezultatai liudija aukštą naujųjų zolių efektyvumą naudojant juos rūgščioje aplinkoje: aukšti rezultatai gaunami sunaudojant nedaug zolio ir labai aukštas efektyvumas pastebimas naudojant juos kombinacijoje su kitais katijoniniais, gamtiniais ir sintetiniais polimerais.

25

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Silicio dioksido zolis, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad agregavimo laipsnis arba mikrogelio kiekis S
jame lygus dydžiui nuo 8% iki 45% ir kad anijoninių
silicio dioksido dalelių dydis atitinka lyginamąjį
paviršių nuo 750 iki 1000 m²/g, išmatuotam titruojant
natrio hidroksidu, o dalelių paviršius modifikuotas
aliuminiu iki modifikacijos laipsnio nuo 2% iki 25%.
10
2. Silicio dioksido zolis pagal 1 punktą, b e s i s -
k i r i a n t i s tuo, kad silicio dioksido dalelių
dydis atitinka lyginamąjį paviršių nuo 800 m²/g iki 950
m²/g.
15
3. Silicio dioksido zolis pagal 1 arba 2 punktą, b e -
s i s k i r i a n t i s tuo, kad jo dydis S yra ribose
nuo 10% iki 30%.
- 20 4. Silicio dioksido zolio gavimo būdas, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad jis apima vandenyje tirpaus
stiklo parūgštinimą iki pH nuo 1 iki 4, rūgštaus zolio
šarminimą iki pasiekiamas SiO₂ ribose nuo 7 iki 4,5
svorio %, zolio brandinimą iki dalelių dydžio,
25 atitinkančio lyginamąjį paviršių nuo 750 m²/g iki 1000
m²/g, išmatuotą titruojant natrio hidroksidu, ir dalelių
paviršiaus modifikavimą aliuminiu iki modifikacijos
laipsnio nuo 2 % iki 25 %.
- 30 5. Silicio dioksido zolio gavimo būdas pagal 4 punktą,
b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad šarminimą vykdo
naudojant vandenyje tirpaus stiklo tirpalą.
- 35 6. Popieriaus gavimo būdas iš celiuliozės turinčių
pluoštų suspensijos, kuri gali turėti užpildų, per
kuriuos į suspensiją įdedami katijoniniai polimerai ir
anijoninis silicio dioksido zolis ir suspensija

- formuoja ir dehidratuoja ant vielinio tinklo, b e -
s i s k i r i a n t i s tuo, kad į suspensiją deda
katijoninį polimerą ir zolį, kurio agregavimo laipsnis
ir mikrogelio kiekis atitinka dydį S nuo 8% iki 45% ir
5 turi anijoninių silicio dioksido dalelių, kurių dydis
atitinka lyginamąjį paviršių nuo 750 m²/g iki 1000 m²/g,
išmatuotą natrio hidroksido titravimo būdu, be to
dalelių paviršių modifikuoja aliuminiu iki modifi-
kacijos laipsnio nuo 2% iki 25%.
- 10 7. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad zolio S dydis yra ribose nuo 10% iki 30%.
- 15 8. Būdas pagal 6 arba 7 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i s tuo, kad silicio dioksido zolio dalelių dydis
atitinka lyginamąjį paviršių nuo 800 m²/g iki 950 m²/g.
- 20 9. Būdas pagal 6, 7 arba 8 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad į suspensiją deda zolio ir
katijoninio polimero, o kaip katijoninį polimerą nau-
doja katijoninį krakmolą arba katijoninį poliakril-
amidą.
- 25 10. Būdas pagal 6, 7 arba 8 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad į suspensiją deda zolį,
katijoninį krakmolą ir sintetinį katijoninį polimerą.