

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patento numeris: **3618**

(51) Int.Cl.⁵: **C02F 1/56,**
C08F 218/00,
C08F 220/00

(21) Paraiškos numeris: **IP1578**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 12 09**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 06 26**

(45) Patento paskelbimo data: **1995 12 27**

(60) SU duomenys: **SU 4742651, 1989 12 18**

(31,32,33) Prioritetas: **285933, 1988 12 19, US 285940, 1988 12 19, US**

(72) Išradėjas:
Roger Edgar Neff, US
Joseph Jacinto Pellon, US
Roderick Glyn Ryles, US

(73) Patento savininkas:
AMERICAN CYANAMID COMPANY, One Cyanamid Plaza, Wayne, New Jersey 07470,
US

(74) Patentinis patikėtinis:
Reda Žabolienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Didelio efektyvumo polimerinių flokulantų gavimo būdai ir vandens atskyrimo nuo suspenduotų kietų medžiagų būdai

(57) Referatas:

Vandenyje tirpius šakotus stambiamolekulinius polimerinius flokuliantus, kurie visiškai sugeba parodyti savo potencialą be šlyties deformacijos, gauna polimerizuojant monomerus su dviguba jungtimi ir šakojimąsi sąlygojančią priemonę, esant kinetinės grandinės nešikliui. Polimerai naudotini vandens atskyrimui nuo suspenduotų kietų medžiagų dispersijų.

Šis išradimas susijęs su šlyties deformacija nepaveiktais stambiamolekuliais stipriai šakotais vandenyje tirpiaais polimerais, o konkrečiau, su tokių polimerinių kompozicijų gavimo būdu ir jų panaudojimų flokuliantais.

Nusodinimas dribsnių pavidalu (flokuliacija) yra vienas iš skystos ir kietos fazių atskyrimo formų, padedančių pašalinti mažiausias daleles iš skysčių, aglomeruojantis bei didėjant suspenduotoms dalelėms, ir ji yra dažnai vartojama išpylimo srauto praskaidrinimui iki reikalingų normų. Flokuliacija gali būti atliekama, panaudojant chemines priemones, pvz., pridedant flokuliantą.

Sintetiniai organiniai polimeriniai flokuliantai pradėti naudoti pramonėje jau 50-aisiais metais. Specialistai pažymėjo, kad kaip flokuliantai ypač naudingi yra stambiamolekuliai, tirpūs vandenyje polimerai. Specialistai žino daug vandenyje tirpių stambiamolekulių polimerinių flokuliantų.

Su tam tikru pasisiekimu perteklinio dumblo apdirbimui flokuliantais buvo naudojami linijiniai vandenyje tirpūs polimerai. Tačiau dabartinis požiūris į aplinkos apsaugą, dumblo sudegimo ir transportavimo kainos reikalauja įprastų linijinių flokuliantų efektyvumo pagerinimo ir sukūrimo flokuliantų, kurie užtikrintų keko, turinčio didelį kietų dalelių, susidarymą.

Šiame išradime siūlomas naujo stipriai šakoto stambiamolekulio vandenyje tirpaus flokulianto gavimo būdas, panaudojant kaip šakojimąsi sąlygojančią priemonę toki polifunkcinį polimerą, kaip metilenbisakrilamidas, polietilenglikolio dimetakrilatą, vinilakrilamidą ir pan.

Auksčiau buvo aprašyti keli stambiamolekulių šakotų vandenyje tirpių polimerų gavimo bandymai. JAV patente 405922, išduotame Zweigle pavarde, aprašytas šakojimąsi skatinančios priemonės panaudojimas, gaunant pilnai susiūtą sistemą, tačiau tuo būdu gauti flokuliantai yra netirpūs vandenyje, ir todėl neefektingi. JAV patente 3698037, išduotame Morgan ir kt. pavarde, aprašyti katijoniniai šakoti homogeniniai polimerai, gauti įvedant polifunkcinę šakojimąsi sąlygojančią priemonę, nereguliuojant molekulinę masę ir nesant kinetinės grandinės nešiklio.

Specialistai gerai žino, kad tokių katijoninių homogeninių polimerų molekulinis svoris yra ribotas, tačiau tuo pat metu, vykstant katijoninių monomerų ir akrilamidų kopolimerizacijai, gali susidaryti didesnio molekulinio svorio polimerai. Auksčiau pateiktuose patentuose nieko nepasakyta apie produktų molekulinį svorį.

Prancūzijos patente 2589145, išduotame Pech vardu, aprašytas šakotas kopolimeras, gautas polimerizuojant tirpale, esant didelio aktyvumo kinetinės grandinės nešikliui. Tačiau patente aprašytų polimerų molekulinis svoris yra mažesnis už 1 milijoną, esant tirpalo klampaui 2200-360 mPa ir polimero koncentracijai 20 %, o tai rodo, kad polimerai, iš tikrųjų, yra žemo molekulinio svorio kopolimerai. Šio išradimo pačio mažiausio molekulinio svorio polimero molekulinis svoris yra žymiai didesnis (virš 1 milijono), tai rodo polimero tirpalo klampa.

Kituose patentų aprašymuose pateikiami susiūtų polimerinių grandinių šlyties deformacijos panaudojimo būdai, norint pasiekti pakankamą tirpumą vandenyje. JAV patente 4705640, išduotame Whittaker vardu, aprašyta netirpaus vandenyje polimerinio gelio šlyties deformacija, fiziškai suardant jį tokiu mastu, kad jis pasi-

daro tirpus vandenyje. Rekomenduojamas suardymo būdas priskiriamas mechaniniam tipui, esant didelio veikimo laipsnio kertamajam poveikiui, pavyzdžiui, veikiant praskiestus polimerų tirpalus mentėmis, besisukančiomis
5 iki 20000 aps/min greičiu. Kaip pareikšta, suardymas pagerina flokuliacinę savybę dėka polimero efektyvaus joniškumo padidėjimo. Efektyvaus joniškumo padidėjimą kiekybiškai charakterizuoja matuojant joniškumo padidėjimą (JP) : $JP = (JPS - JIS) / JPS \times 100$, kur JPS -
10 joniškumas po suardymo ir JIS - joniškumas iki suardymo. Joniškumas gali būti nustatomas koloidinio titravimo būdu, aprašytu tame pačiame patente, o taip pat pagal JAV patentą 4270346, išduotą Flesher ir kt. vardu, kuriame aprašytas kietų medžiagų vandeninių suspensijų flokuliacijos būdas, panaudojant polimerinę
15 mažų dalelių pavidalo medžiagą, o ne tikrąjį tirpalą. Flesher ir kt. vardu išduotame patente taip pat nurodyta, kad susiūtą polimerinę medžiagą būtina paveikti šlyties deformacija, kad polimero joniškumo padidėjimas
20 pasiektų 15-70 %, kadangi polimerai, turintys per mažą JP reikšmę, neduoda reikalingo efekto. Flesher su bendradarbiais šlyties deformaciją apibūdina kaip deformaciją, sukuriama analitiškai suteikiant polimerams tokias savybes, kaip JP, esant vélesnei galimybei panau-
25 doti polimerus šiame išradime. 11 psl., 3-10 eilutės, Flesher su bendradarbiais taip pat nurodo didesnių flokulianto koncentracijų, kartais daugiau nei 20 %, panaudojimo būtinumą tam, kad pasiektų optimalų flokuliantų nuosėdų stabilumą, lyginant su įprastiniais vanden-
30 denyje tirpiaisiais linijiniais polimerais. Flesher nurodo, kad šakoti kopolimerai gali būti gauti naudojant tokius kinetinės grandinės nešiklius, kaip: izopropanolis ir merkaptioetanolis, derinyje su susiuvimo priemonėmis. Tačiau jokie pavyzdžiai nepateikiami ir atrodo visai
35 neįtikėtina, kad Flesher rastos kompozicijos, atitinkančios kompozicijas, pareikštas šiame išradime, kurios

yra pranašesnės už Flesher medžiagas ir paprastesnės vartojant.

5 JAV patento 4759856, išduoto Farrar vardu, 6 psl., 1-6 eilutėse, taip pat nurodomas susiūtų polimerų šlyties deformacijos būtinumas (nes kitu atveju šiuos polimerus reiktų atvesti, arba jie pasižymėtų silpnomis flo-

10 kuliacinėmis savybėmis) tam, kad pervesti juos į formas, pasižyminčias labai geromis flokuliacinėmis savybėmis. Patente nurodyta tokia šlyties deformacija, kuriai veikiant polimero joniškumas padidėja bent 15 %, paverčiant jį į veiksmingą polimerinį flokuliantą.

15 Mes netikėtai aptikome, kad stambiamolekuliai stipriai šakoti vandenyje tirpūs polimeriniai flokuliantai gali būti gauti nenaudojant aukšto lygio šlyties deformacijos, ir nepriklauso nuo joniškumo padidėjimo reikšmės. Polimeriniai flokuliantai, gauti šio išradimo būdu, yra veikiami tik minimalia šlyties deformacija, kurios užtenka tik tam, kad sukeltų polimero soliublizaciją, nesuardant arba nežymiai jį suardant. Be to, šio išradimo nejoninių ir katijoninių polimerinių flo-

20 kuliantų JP reikšmės yra nuo 0 iki 70 % intervale, tuo būdu šiu polimerų pagerintas efektyvumas neauga kylant efektyviam joniškumui, priešingai - jie pasireiškia taip pat gerai esant joniškumo reikšmėms, kurias apima žinomas technikos lygis, o taip pat nesant joniškumui. Šio išradimo polimeriniai flokuliantai yra pranašesni už žinomo technikos lygio flokuliantus, sudarydami keke

25 didelį kietų medžiagų kiekį, dažnai esant mažesnėms jų pačių koncentracijoms. Be to, šio išradimo polimeriniai flokuliantai ir jų mišiniai yra patogesni vartojime ir pigesni, palyginus su žinomo technikos lygio flokuli-

30 liantais, kurie, žiūrint iš vartotojo pusės, reikalauja prieš vartojimą naudoti įrengimus, sukeliančius šlyties deformaciją tam, kad pasiektų optimalų flokuliuojantį

35

veikimą, o tai užima daugiau laiko ir kelia operacijos kainą.

Šis išradimas leidžia gauti tikruosius vandenyje tirpius stipriai šakotus stambiamolekulius polimerus, kurie ypač naudingi kaip cheminiai flokulantai. Šio išradimo polimerai gaunami panaudojant šakojimąsi sąlygojančią priemonę, esant kinetinės grandinės nešikliui, gaunamas stipriai šakotas ir vandenyje tirpus produktas. Be to, išradimo polimerai nereikalauja reguliuojamos šlyties deformacijos panaudojimo, norint pasiekti optimalų efektyvumą, o tai sąlygoja jų kainos sumažėjimą. Kaip nustatyta, šis išradimas ypač naudotinas šakotų kopolimerų, turinčių akrilamidą ir bent vieną anijoninį, katijoninį arba nejoninį monomera su dviguba jungtimi, panaudojimo atveju.

Pagal šį išradimą gaunami šlyties deformacijos nepaveikti katijoniniai vandenyje tirpūs šakoti polimeriniai flokulantai, be to, polimerinių flokulantų klampa yra bent 1,8 mPa, matuojant Brukfildo viskozimetru su VL-perėjimu 25°C temperatūroje, esant polimero koncentracijai 0,1 masės % 1 M NaCl, 60 aps/min, tirpumo koeficientui didesniau už 30 % ir išsišakojimą sąlygojančios priemonės koncentracijai 4-80 molinių milijoninių dalių, skaičiuojant pradiniam monomero kiekiui. Rekomenduojama, kad katijoninių polimerinių flokulantų tirpimo koeficientas viršytų 40 %, išsišakojimą sąlygojančios priemonės koncentracija būtų 80-20 molinių milijoninių dalių, skaičiuojant pradiniam monomero kiekiui ir tirpalo klampumas būtų bent 2,4 mPa, matuojant Brukfildo viskozimetru su VL-perėjimu 25°C temperatūroje, esant polimero koncentracijai 0,1 % 1M NaCl ir 60 aps/min. Šio išradimo aprašyme, o taip pat esančioje išradimo apibrėžtyje terminas "šlyties deformacijos nepaveiktas" neatmeta paprasto maišymo, naudojamo polimero dispergavimui. Pavyzdžiui, žemiau apra-

šytas maišymas, panaudojant magnetinę maišyklę, neduoda "šlyties deformacijos paveikto" polimero, tačiau išradimo ribose polimeras net po 2 valandų maišymo bus "šlyties deformacijos nepaveiktu" polimeru.

5

Šis išradimas siūlo šlyties deformacijos nepaveikto vandenyje tirpaus šakoto polimerinio flokulianto, pagal aukščiau pateiktą definiciją, gavimo būdą, apimančią vieno arba kelių anijoninių, nejoninių arba katijoninių monomerų su dviguba jungtimi polimerizaciją su bent vienu šakojimąsi sąlygojančią priemonę, kurios kiekis yra 4-80 molinių milijoninių dalių, skaičiuojant pradiniam monomero kiekiui, esant bent vienam kinetinės grandinės nešikliui. Naudojant katijoninį monomerą, kinetinės grandinės nešiklio naudojamas toks kiekis, kurio užtenka, kad gaunamo flokulianto tirpumo koeficientas viršytų 30 %.

Rekomenduojama, kad tokiame būde šakojimąsi sąlygojančios priemonės būtų dedama 80-20 molinių milijoninių dalių, skaičiuojant pradiniam monomero kiekiui. Šakoto katijoninio polimerinio flokulianto tirpumo koeficientas yra didesnis už 40 %, o tirpalo klampa bent 2,4 mPa, matuojant Brukfildo viskozimetru su VL-perėjimu, esant 25°C temperatūrai, polimero koncentracijai 0,1 masės % 1 M NaCl, 60 aps/min; šie rezultatai gaunami, kai naudojamas nurodytas rekomenduotas šakojimąsi sąlygojančios priemonės kiekis.

Šis išradimas taip pat siūlo nejoninius vandenyje tirpius stipriai šakotus polimerinius flokuliantus, sudarytus iš vieno ar kelių nejoninių monomerų su dviguba jungtimi, be to, polimerinių flokuliantų tirpalo klampa yra bent 1,9 mPa, pirmenybė turi bent 2,4 mPa, matuojant Brukfildo viskozimetru su VL-perėjimu, esant 25°C temperatūrai, polimero koncentracijai 0,1 masės % 1 M NaCl, 60 aps/min ir esant šakojimąsi sąlygojančios priemonės kiekiui, kuris viršija 30 %.

priemonės koncentracijai 4-80 molinių milijoninių dalių, skaičiuojant pradiniam monomero kiekiui; taip pat siūlomas tokio polimerinio flokulianto gavimo būdas.

5 Be to, šiame išradime pateikiamas šlyties deformacijos nepaveiktų vandenyje tirpių šakotų anijoninių polimerinių flokuliantų, pagal aukščiau pateiktą definiciją, gavimo būdas, apimantis vieno arba kelių anijoninių monomerų su dviguba jungtimi polimerizaciją su bent viena
10 šakojimąsi sąlygojančia priemone, kurios kiekis yra 4-80 molinių milijoninių dalių, skaičiuojant pradiniam monomero kiekiui, esant bent vienam kinetinės grandinės pernešėjui.

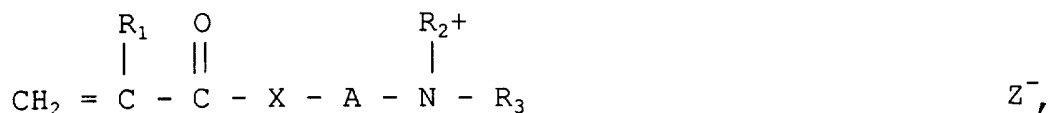
15 Šis išradimas siūlo suspenduotą kietų medžiagų, kaip neapdorotos nuosėdos, dispersijų flokuliacijos būdą, apimantį: (a) pridėjimą į dispersiją 0,1-50000 milijoninių dalių šlyties deformacijos nepaveikto vandenyje tirpaus šakoto polimerinio anijoninio, katijoninio ir
20 nejoninio flokulianto ir (b) suspenduotų kietų medžiagų dispersijos ir polimerinio flokulianto nuvandeninimas.

Stambiamolekuliai šlyties deformacijos nepaveikti stipriai šakoti vandenyje tirpūs polimeriniai flokuliantai
25 gaunami polimerizuojant anijoninius, katijoninius ir/arba nejoninius monomeres su dviguba jungtimi grynu pavidalu arba su komonomerais, esant optimaliems šakojimąsi sąlygojančios priemonės ir kinetinės grandinės nešiklio santykiams.

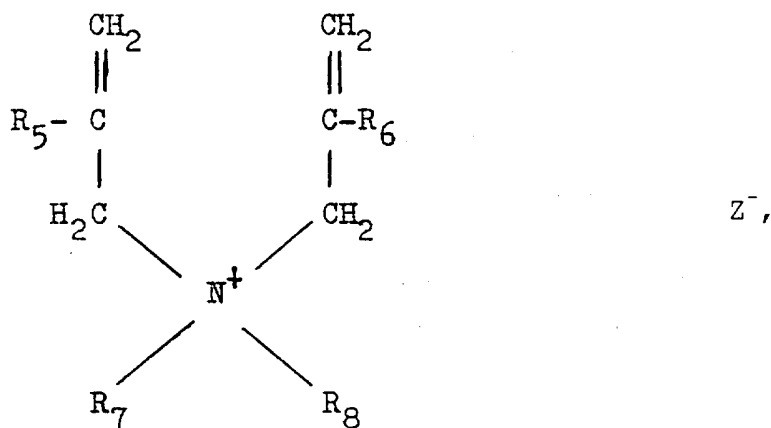
30

Šiame išradime naudojami katijoniniai monomerai yra: dialildimetilamonio chloridas, akriloksietiltrimetilamonio chloridas, N,N-dialkilaminoalkilinių junginių (met)akrilatai, o taip pat tokie ketvirtiniai junginiai
35 ir jų druskos, kaip N,N-dimetilaminoetilakrilato metilchlorido druska, N,N-dialkilaminoalkil(met)akrilamidų tipo monomerai, jų druskos ir tokie ketvirtiniai jun-

giniai, kaip: N,N-dialkilaminoetilakrilamidai, metakrilamidopropiltrimetilamonio chloridas, 1-metakriloil-4-metilpiperazinas ir pan. Katijoniniai monomerai gali būti pavaizduoti šiomis bendromis formulėmis:



kur R_1 - vandenilis arba metilas, R_2 - vandenilis arba žemesnysis $\text{C}_1\text{-C}_4$ - alkilas, R_3 ir/arba R_4 - vandenilis, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ - alkilas, arilas arba hidroksietilas, R_2 ir R_3 arba R_2 ir R_4 kartu gali sudaryti ciklą su vienu arba keliais heteroatomais, Z yra konjuguota su rūgštimi bazė, X - deguonis arba $-\text{NR}_1-$, kur R_1 reikšmės nurodytos aukščiau, ir A - $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ - alkilenas arba



kur R_5 ir R_6 - vandenilis arba metilas, R_7 - vandenilis, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ - alkilas arba benzilas ir R_8 - vandenilis, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ - alkilas, benzilas arba hidroksietilas ir Z reikšmė nurodyta aukščiau.

Šiame išradime naudojami nejoniniai monomerai, dažniausiai, yra: akrilamidas, metakrilamidas, tokie N-alkilakrilamidai, kaip N,N-dimetilakrilamidas, metilakrilatas, metilmetakrilatas, akrilonitrilas, N-vinilacetamidas arba N-vinilformamidas, N-vinilacetatas arba vinilpirolidonas ir pan.

Šio išradimo anijoniniai monomerai yra parenkami iš anijoninių junginių, turinčių dvigubą jungtį. Dažniausiai, šie junginiai yra: (met)akrilo rūgštys, sulfoalkil(met)akrilo rūgštys, sulfurinti stirenai, nesočios dikarboninės rūgštys, sulfoalkil (met)akrilamidai, išvardintų rūgščių druskos ir pan.

Tokie turintys dvigubą jungtį monomerai gali būti taip pat sukopolimerizuoti, gaunant anijoninius, katijoninius arba nejoninius kopolimerus. Rekomenduojama toki nejoninį monomerą, kaip akrilamidą, sukopolimerizuoti su anijoniniu, nejoniniu arba katijoniniu komonomeru, gaunant kopolimerą. Šiame išradime naudojami katijoniniai, anijoniniai ir/arba nejoniniai kopolimerai turi 1-99 masės dalis, pvz., akrilamidinio monomero ir 99-1 masės dalis anijoninio, nejoninio arba katijoninio komonomero.

Monomerų polimerizacija vykdoma, esant polifunkcinei šakojimąsi sąlygojančiai priemonei, susidarant šakotam homopolimerui arba kopolimerui. Polifunkcinės šakojimąsi sąlygojančios priemonės apima junginius su bent dviem dvigubomis jungtimis, su dviguba jungtimi ir reakcinga grupe arba su dviem reakcingomis grupėmis. Polifunkcinės šakojimąsi sąlygojančios priemonės turi būti bent kiek tirpios vandenyje. Tokių junginių, turinčių bent dvi dvigubas jungtis, pavyzdžiai yra: metilenbisakrilamidas, polietilenglikolio dimetiakrilatas, N-vinilakrilamidas, divinilbenzolas, trietilamonio druskos, N-metilalilakrilamidas ir pan.

Polifunkcinės šakojimąsi sąlygojančios priemonės, turinčios bent vieną dvigubą jungtį ir bent vieną reakcingą grupę, yra: glicidilakrilatas, akroleinas, hidroksimetilakrilamidas ir pan. Polifunkcinės šakojimąsi sąlygojančios priemonės su bent dviem reakcingomis gru-

pėmis yra tokie aldehidai, kaip glioksalis, diepoksidariniai, epichlorhidrinas ir pan.

5 Šakojimąsi sąlygojančias priemones reikia naudoti to-
kiaais kiekiais, kurių užtektų garantiniam stipriai ša-
koto produktų gavimui. Šakojimąsi sąlygojančios prie-
monės, dedamos sukelti pakankamą polimerinės grandinės
išsišakojimą, rekomenduojamas kiekis yra 4-80 molinių
10 milijoninių dalių, skaičiuojant pradiniam monomero kie-
kiui.

Realizuojant šį išradimą, norint reguliuoti polimero
sandarą ir tirpumą, žymų vaidmenį atlieka modifi-
kuojančio molekulinį svorį kinetinės grandinės opti-
15 malios koncentracijos pridėjimas. Nesant kinetinės
grandinės nešiklio, net labai mažų kiekių, pvz. 5 mi-
lijoninių dalių, šakojimąsi sąlygojančios priemonės
pridėjimas gali būti polimero susiuvimo ir jo netirpumo
vandenyje priežastimi. Tačiau šiame išradime gaunami
20 tirpūs stipriai šakoti polimerai, naudojant optimalius
kinetinės grandinės nešiklio kiekius derinyje su ša-
kojimąsi sąlygojančia priemone. Specialistas žino daug
tokių kinetinės grandinės nešiklių: spiritai, merkap-
tanai, tiorūgštys, fosfitai ir sulfritai, kaip izopro-
25 pilo spiritas ir natrio hipofosfitas, tačiau gali būti
naudojami ir kiti kinetinės grandinės nešikliai.

Norint gauti stipriai šakotą vandenįje tirpų produktą,
labai svarbu panaudoti optimalią kinetinės grandinės
30 nešiklio koncentraciją. Pridedant labai nedidelius ki-
netinės grandinės nešiklio kiekius, susidaro netirpus
polimerinis produktas, o esant kinetinės grandinės ne-
šiklio pertekliui, susidaro produktas su per maža klam-
pa tirpale, t.y. su per mažu molekulinio svoriu.

35 Katijoninių polimerų atveju optimalų kinetinės gran-
dinės nešiklio kiekį nustato matuojant tirpumo koefi-

ciantą. Šiame išradime tirpumo koeficientas išreiškiamas kaip polimero katijoniškumo bendro molinio %, nustatyto anijono surišimo būdu (CEQ), pvz. koloidiniu titravimu, dalumo iš bendro katijoniškumo, nustatyto analiziniu būdu, nepriklausančiu nuo anijono surišimo, pvz. panaudojant branduolinį magnetinį rezonansą, infraraudoną spektroskopiją arba cheminę analizę, ir ši dalmenį padaugina iš 100. Katijoniškumas yra nustatomas matuojant CEQ taip, kaip tai aprašyta "Journal of Chemical Education, t. 62, Nr. 7, psl. 627-629, 1985 m., liepa", čia katijoniškumas nustatomas panaudojant koloidinį titravimą, nustatant tirpumą vandenyje. Naudojant tokias kinetinės grandinės nešiklio koncentracijas, kurioms esant tirpumo koeficientas yra mažiau 30 %, susidaro netirpūs produktai. Tik naudojant optimalias koncentracijas, kurioms esant tirpumo koeficientas viršija 30 %, polimerai pasižymi reikiamais tirpumo rodikliais. Tuo būdu visų tirpių katijoninių išradimo polimerų minimalus tirpumo koeficientas viršija 30 %, pirmenybę turi 40 %, o dar didesnę pirmenybę turi 50 %. Daugelio polimerų tirpumo koeficientas viršija 90 %.

Nejoninių ir anijoninių polimerų atveju kinetinės grandinės nešiklio deda tokį kiekį, kad būtų gaunami polimerai, turintys klampą tirpale bent 1,9 mPa ir bent 3 mPa, matuojant Brukfildo viskozimetru su VL-perejimu, esant 25°C temperatūrai, polimero koncentracijai 0,1 masės % 1 M NaCl aps/min, to dėka pasiekama reikiama klampa.

Praktikoje polimerizacija gali būti vykdoma gelyje arba emulsijoje (suspensijoje). Specialistai gerai žino abu būdus.

Polimerizacija emulsijoje apima dviejų fazių paruošimą. Vandinė fazė dejonizuoto vandens tirpale turi mo-

nomerą(us), šakojimąsi sąlygojančią priemonę, o taip pat tokius gerai specialistams žinomus priedus, kaip: stabilizatoriai ir pH reguliatoriai. Aliejinė fazė yra vandenyje netirpios paviršiaus aktyvios medžiagos(u) 5 tirpalas angliavandenilyje. Po to vandeninę ir aliejinę fazes sumaišo ir homogenizuoja įprastiniame įrenginyje, kol gaunamos apie mikrono dydžio dalelės ir pasiekama būtina visos masės klampa. Po to emulsija pernešama į tinkamą indą, kuriame emulsiją maišo ir per ją apie 10 30 min pučia azotą. Tam kad pradėtų polimerizaciją, po to į tirpalą nepertraukiamai deda toki polimerizacijos iniciatorių, kaip natrio metabisulfitas. Polimerizacijos temperatūra iki reikiamo lygio yra perkeliama reakcijos šilumos sąskaita ir po to šaldant palaikoma 15 tame pačiame lygyje tol, kol šaldymo daugiau nebereikia. Galutinį emulsinį produktą atšaldo iki 25°C.

Pagal įprastą polimerizacijos gelyje metodiką, monomerą(us), šakojimąsi sąlygojančią priemonę ir kinetinės 20 grandinės nešiklį ištirpina dejonizuotame vandenyje ir nustato būtiną pH reikšmę. Tirpalą patalpina į polimerizacijos indą ir per jį 6°C temperatūroje prapučia azotą. Po to prideda iniciatorių iki maksimalios temperatūros reikšmės pakilimo dėl polimerizacijos šilumos. Pasiekus maksimalią temperatūrą, mišinį perneša 25 maždaug 8 valandoms į 70°C temperatūros krosnį. Gautą gelį susmulkina į sliekų pavidalo granules, išdžiovina ore ir susmulkina iki miltelių.

30 Vandeninės ir aliejinės fazių stabilizavimui gali būti panaudoti bet kurie įprastiniai priedai. Tinkami priedai yra: amonio sulfatas, etilendiamintetraacto rūgštis (dinatrio druska), dietilentriaminopentaacetatas (pentanatrio druska). Žr. "Dabartinė plastmasių enciklopedija/88, MacGrou Hill, 1987, spalio, psl. 147-148". 35

Tam kad pradėti polimerizaciją, gali būti panaudoti bet kurie žinomi iniciatoriai. Šiame išradime iniciatoriai tinkami yra azobisbutironitrilas, natrio sulfitas, natrio metabisulfitas, 2,2'-azobis(2-metil-2-amidino-
5 propan)dischloro hidratas, amonio persulfatas, geležies(II) - amonio sulfato heksahidratas ir pan. Dvigubą ryšį turinčių monomerų polimerizacijai gali būti panaudoti organiniai peroksidadai. Šiame išradime ypatingai naudingas yra tretinio butilo hidroperoksidas. Žr.
10 "Dabartinė plastmasių enciklopedija/88, MacGrou Hill, 1987, spalio, psl. 165-168".

Rezultate gautas produktas yra šlyties deformacijos nepaveiktas stambiamolekulinis stipriai šakotas vanden-
15 nyje tirpus anijoninis, katijoninis arba nejoninis polimeras, ypač naudotinas kaip cheminis flokuliantas ir neverčiantis naudoti šlyties deformaciją, norint pasiekti optimalų efektyvumą.

20 Norint atskirti vandenį nuo kietų medžiagų suspenduotos dispersijos, flokuliacijos ir nuvandeninimo stadijos yra atliekamos pridedant į suspensiją šlyties deformacijos nepaveikto stambiamolekulinio vandenyje tirpaus anijoninio, katijoninio arba nejoninio polimerinio flo-
25 kulianto tirpalą, po to įprastiniame įrenginyje, skirtame vandens atskyrimui, nuo suspensijos atskiriamas vanduo; ir gaunamas krikštoliškai skaidrus nupilamasis srautas.

30 Šio išradimo produktai naudotini įvairiausiose kietų ir skystų medžiagų atskyrimo operacijose, optimizuojant tokias operacijas, Polimeriniai flokuliantai gali būti panaudoti suspensuotų kietų medžiagų ir kitų pramoninių nuosėdų nuvandeninimui, celiuliozės suspensijų, pavyz-
35 džiui gaunamų popieriaus gamyboje, nusausinimui, o taip pat įvairių neorganinių suspensijų nusistojimui.

Pirmenybę turinčių išradimo realizavimo variantų aprašymas

Žemiau pateikti išradimą iliustruojantys pavyzdžiai.

5 Pateikti pavyzdžiai jokių būdu neapriboja išradimo.

1-9 pavyzdžiai

10 Katijoninis akrilamidinis polimeras gaunamas polimerizuojant emulsiją. Vandeninę fazę ruošia 189,3 g dejonizuoto vandens tirpinant 87 g pardavime esančio kristalinio monomerinio akrilamido, 210,7 g 75 %-nio akriloksietiltrimetilamonio chlorido, 4,1 g amonio sulfato, 4,9 g 5 %-nės etilendiamintetraacto rūgšties (dinatrio druskos), 3,68 g 1,5 %-nio 2-propanolio, kaip kinetinės grandinės nešiklio, 1 g 0,245 %-nio /10 milijoninių dalių (mln. d.) /metilenbisakrilamido, kaip šakojimąsi sąlygojančios priemonės (5 B pavyzdys), ir 2,56 g tretinio butilo hidroperoksido, kaip polimerizacijos iniciatoriaus. Pridedant sieros rūgštį, nureguliuojamas pH=3,5 ($\pm 0,1$).

Aliejinę fazę gauna ištirpinant 12 g sorbito monooleato 173,4 g neturinčiame kvapo vazelino aliejuje.

25

Vandeninė ir aliejinė fazės sumaišomos ir homogenizuojamos, kol negaunamos apie 1 mikrono dydžio dalelės.

30 Emulsiją perneša į 1 litro tūrio trigurklę apvaliadugnę kolbą, turinčią maišiklį, vamzdelį azoto padavimui, natrio metabisulfito (aktyvatoriaus) padavimo liniją ir termometrą.

35 Po to emulsiją sumaišo, prapučia pro ją azotą ir nustato 25°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) temperatūrą. 30 min 0,028 ml/min greičiu prapūtus azotą, prideda 0,8 %-nį natrio metabisulfito (NMB). Polimerizacija vyksta išsiskiriant šilu-

mai, ir temperatūra reguliuojama lediniu vandeniu. Po to, kai šaldymo, reikalingo būtinos temperatūros palaikymui, nebereikia, 0,8 %-nio NMB tirpalo pridėjimo greitį padidina ir būtinos temperatūros palaikymui naudoja šildymo marškinėlius. Visa polimerizacija trunka 4-5 valandas. Po to gautą emulsinį produktą atšaldo iki 25°C. Bandymą kartoja keičiant izopropilo (IPS) ir metilenbisakrilamido (MBA) kiekius bazinio monomero atžvilgiu. Nustato tirpalo klampą ir tirpimo koeficientą, nustatymų rezultatai pateikti žemiau esančioje 1 lentelėje. Tirpalų klampą ir tirpumo koeficientą (CEQ %) nustato remiantis paruoštais vandeniniais-emulsiniais tirpalais. Vandeninį 0,2 %-nį emulsinio produkto tirpalą gauna disperguojant litrinėje cheminėje stiklinėje 1,7 g 34 %-nio emulsinio produkto 298 g dejonizuoto vandens ir 0,2 g deemulguojančios paviršiaus-aktyvios medžiagos. Dispersiją maišo 2 valandas 250 aps/min greičiu ant magnetinės maišyklės, naudojant 6 cm ilgio ir 1 cm diametro magnetiniu strypeliu. Po to tirpalą skiedžia iki 0,1 % koncentracijos, kuriai esant nustato tirpalo klampą ir CEQ reikšmę, neveikiant šlyties deformacijai.

Palyginimui taip pat gauna 0,1 %-nį tirpalą, paveiktą šlyties deformacija. Neveikiant šlyties deformacijai gautą 0,1 %-nį tirpalą (gautą praskiedus 0,2 %-nį tirpalą, žr. aukščiau) perneša į 30 uncijų (0,9 l) Uaringo maišytuvą su apie 7 cm vidiniu diameteru ir 4 besisukančiomis apie 4 cm diametro mentėmis, prie to dvi mentės nukreiptos į viršų apie 30° kampu, o dvi mentės nukreiptos žemyn 30° kampu. Menčių storis 1 mm ir jos sukasi 2 valandas 12100 aps/min greičiu. Šias dvi valandas, veikiant šlyties deformacijai, temperatūrą palaiko 25°C arba žemesnę.

Tirpalo klampą nustato pridėjus į šlyties deformacija paveiktą arba šlyties deformacija nepaveiktą 0,1 %-nį

polimero tirpalą (100 g) 5,84 g natrio chlorido ir lėtai maišant 15 minučių. Klampą nustato Brukfildo viskozimetru, modelis LVT su VL-perėjimu, esant 25°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) ir 60 aps/min.

5

Tirpumo koeficientą (CEQ %) nustato matuojant tirpalo katijoniškumą koloidinio titravimo būdu pagal CEQ nustatymo metodiką, pateiktą "Journal of Chem. Ed., t. 62, Nr. 7, 1985 liepa, psl. 627-629". Panaudotos kompozicijos ir gauti rezultatai pateikti 1 lentelėje.

10

1 LENTELE. Katijoninių kopolimerų akrilamidas/Q-9 tirpalų klampa ir tirpumas

Pavyzdys	Q-9 mol. %	IPS %	MBA		T.K. mPa	CEQ %	CEQ(Š) %	JP %
			mas. mln.d.	mol. mln.d.				
IA ^x	40	0	5	3,9	1,81	18,0	76,8	76,6
IB ^x	40	0	10	7,8	1,71	16,0	66,0	75,8
IC ^x	40	0	20	15,6	1,55	16,2	69,0	76,5
ID ^x	40	0	30	23,4	1,39	11,8	42,9	72,5
IE ^x	40	0	50	39,0	1,41	6,5	25,6	97,0
IF ^x	40	0	100	78,0	1,26	4,1	12,6	67,5
2A ^x	40	0,125	20	15,6	1,49	13,7	56,1	75,6
2B ^x	40	0,25	20	15,6	1,78	29,5	96,9	69,6
3A ^x	40	0,5	0	0	3,67	85,6	94,3	9,2
3A	40	0,5	5	3,9	3,98	79,9	98,5	18,9
3B	40	0,5	10	7,8	3,53	66,4	97,0	31,5
3C	40	0,5	15	11,7	2,75	54,6	92,2	40,8
3D	40	0,5	25	19,5	1,80	30,6	93,7	67,3
4A ^x	40	1,0	0	0	2,94	90,0	93,7	3,9
4A	40	1,0	5	3,9	3,19	84,1	92,5	8,4
4B	40	1,0	10	7,8	3,34	87,1	94,0	7,3

1 LENTELES tęsinys

Pavyz- dys	Q-9 mol. %	IPS %	MBA		T.K. mPa	CEQ %	CEQ(Š) %	JP %
			mas. mln.d.	mol. mln.d.				
4C	40	1,0	15	11,7	2,71	53,7	95,2	4,4
4D	40	1,0	25	19,5	1,92	31,5	94,0	62,5
4B ^x	40	1,0	50	39,0	1,48	16,3	76,5	78,7
5A ^x	40	1,5	0	0	2,12	95,8	97,0	1,2
5A	40	1,5	5	3,9	2,76	93,4	94,6	1,3
5B	40	1,5	10	7,8	2,74	91,6	95,2	3,8
5C	40	1,5	20	15,4	3,01	92,8	94,3	1,6
5B ^x	40	1,5	50	39,0	1,74	27,0	90,4	70,1
5C ^x	40	1,5	100	78,0	1,46	14,1	72,9	80,7
6A ^x	40	2,0	0	0	2,24	97,5	98,8	1,3
6A	40	2,0	5	3,9	2,36	97,6	97,6	0
6B	40	2,0	10	7,8	2,45	92,8	94,3	1,6
6C	40	2,0	15	11,7	2,44	96,4	97,3	0,9
6D	40	2,0	25	19,5	2,50	97,6	97,6	0
6E	40	2,0	50	39,0	2,81	92,8	94,3	1,6
7A	40	4,0	25	19,5	1,90	96,9	97,6	0,7
7B	40	4,0	50	39,0	2,18	92,7	94,6	2,0
7C	40	4,0	100	78,0	1,92	54,0	95,5	43,5
8A ^x	20	0	10	6,2	2,01	21,4	73,8	71,0
8B ^x	20	0	25	15,5	1,43	10,3	37,3	72,4
8A	20	1,5	10	6,2	2,69	79,8	83,2	4,1
8B	20	1,5	25	15,5	3,20	65,0	70,6	19,4
9A ^x	60	0	10	9,4	1,89	15,5	79,1	80,4
9B ^x	60	0	25	23,5	2,46	8,8	62,2	85,9
9A	60	1,5	10	9,4	2,49	83,5	88,3	5,4
9B	60	1,5	25	23,5	2,46	82,7	85,3	3,0

x - kontrolinis pavyzdys

(Š) - šlyties deformacija paveiktas polimero tirpalas

Q-9 - akriloksietiltrimetilamonio chloridas

5 IPS - izopropilo spiritas (kinetinės grandinės pernešėjas)

MBA - metilenbisakrilamidas (šakojimąsi sąlygojanti priemonė)

T.K. - tirpalo klampa

JP - /CEQ(Š)-CEQ/:CEQ(Š)

10 mas.mln.d. - masės milijoninės dalys

mol.mln.d. - molinės milijoninės dalys

15 Iš 1 lentelės matyti, kokią milžinišką efektą kationinio šakoto kopolimero tirpimui tirpale turi kinetinės grandinės nešiklio pridėjimas, kai, gaunant kopolimerus, į polimerinę grandinę yra įvedamas bifunkcinis monomeras. Stebimas kati-joniškumas yra betarpiškas polimero tirpumo matas. Tirpių polimerų tirpumo koeficientas viršija 30 %, o kopolimerai, kurių

20 tirpumo koeficientas yra mažesnis už 30 %, yra netirpūs. Klampa tirpale yra kopolimero molekulinio svorio matas, ir ji parodo, kad visų tirpių kopolimerų molekuliniai svoriai yra labai dideli ir viršija 1 milijoną.

25

1 pavyzdys aiškiai parodo, kad net labai nedidelio (5 mas. mln.d.) šakojimąsi sąlygojančios priemonės kiekio idėjimas, nesant kinetinės grandinės nešiklio, yra kopolimero netirpumo priežastis. Tačiau tirpūs stipriai šakoti didelio molekulinio svorio produktai lengvai gali būti gauti pridėdant optimalius kinetinės grandinės nešiklio (IPS) kiekius.

30

Pavyzdžiai 2A ir 2B rodo, kad polimerai, kurie nepatenka į šio išradimo paraiškos sferą, susidaro nau-

35

dojant metodiką, kurios rekomenduoja nedidelių kinetinės grandinės nešiklio kiekių vartojimą.

Reikia pažymėti, kad šlyties deformacijos panaudojimas, esant optimaliai kinetinės grandinės nešiklio koncentracijai, esmingai neįtakoja polimerų tirpumą (žr., pvz., pavyzdžius 4A, 4B, 5A, 5B, 5C, 6A, 6B, 6C, 6D, 6E, 7A, 7B, 8A, 9A ir 9B). Tačiau 1 lentelės duomenys apie CEQ(Š) derinasi su žinomu tvirtinimu, kad šlyties deformacija gali netirpius polimerus paversti tirpiaais, o apie tai buvo kalbama aukščiau. Reikia pažymėti, kad 1 lentelėje $JP = CEQ(Š) - CEQ : CEQ(Š)$ ir yra joniškumo padidėjimo matas. Polimerai su didelėmis JP reikšmėmis nebūtinai yra netirpūs, kaip tai buvo tvirtinama aukščiau, t.y. JP nėra tirpumo matas, o paprasčiausiai yra joniškumo matas, išryškinamas panaudojant šlyties deformaciją. Pagal šį išradimą gautų polimerų JP svyruoja plačiame reikšmių intervale, tačiau jų tirpumas nėra JP reikšmės funkcija. Tokių polimerų, kaip pateikti 6A ir 6E pavyzdžiuose, $JP = 0$, o jų tirpumo koeficientas yra 97,6 %.

10, 11 pavyzdžiai

Šakotus polimerus gauna pagal 1 pavyzdžio metodiką, išskyrus tai, kad kaip šakojimąsi sąlygojančią priemonę, vietoj MBA, naudoja polietilenglikolio dimetakrilatą ($MS = 600$). Buvo nustatytos paveiktų šlyties deformacija ir šlyties deformacija nepaveiktų polimerų klamos tirpale ir tirpumai, gauti rezultatai pateikti žemiau esančioje 2 lentelėje.

2 LENTELE. Kopolimerų Q9-AMD (40:60), gautų esant DMA PEG, tirpalų klampos ir tirpumai

Pavyz- dys	IPS %	DMA PEG		T.K. mPa	CEQ %	CEQ(Š) %	JP %
		mas. mln.d.	mol. mln.d.				
10	1,5	49,4	7,8	2,93	76,5	89,5	14,5
11	1,5	123,4	19,5	1,88	45,0	90,4	50,2

5 AMD - akrilamidas

Žr. 1 lentelės nuorodas

2 lentelė rodo, kad šlyties deformacija nepaveikti stip-
10 riaai šakoti stambiamolekuliai polimerai, atitinkantys
ši išradimą, gali būti gauti naudojant ir alternatyvias
šakojimąsi sąlygojančias priemones.

12 pavyzdys

15

Katijoninis akrilamidinis kopolimeras gaunamas poli-
merizuojant gelyje (sausie milteliai). 412,33 g deju-
nizuoto vandens ištirpina 89,98 g akrilamido, 218,2 g
75 %-nio akriloksietiltrimetilamonio chlorido, 0,2 g
20 10%-nio dietilentriaminpentaacetato (pentanatrio drus-
ka), 15 g adipino natrio hipofosfito (100 mln.d. mono-
mero atžvilgiu) ir 1 g 0,254 %-nio metilenbisak-
rilamido. Paruoštą monomero tirpalą patalpina į vienos
kvartos (0,95 l) polimerizacijos indą, turintį vamzdelį
25 azoto prapūtimui termometrą ir kiaurymę, skirtas
aktyvatoriaus padavimui. Per tirpalą 6°C (±1°C) tem-
peratūroje 30 min prapučia azotą. Po prapūtimo prideda
10 ml 2 %-nio 2,2-azobis(2-metil-2-amidinopropan)di-
chlorhidrato, 0,8 ml 0,25 %-nio amonio persulfato ir
30 0,8 ml 0,25 %-nio geležies(II)-amonio sulfato hek-
sahidrato (aktyvatoriai). Sustingus monomero tirpalui,
azoto prapūtimo vamzdelį pakelia į viršutinę polime-

rizacijos indo dalį. Mišinio temperatūra, polimerizacijos šilumos dėka, pakyla iki maksimalaus lygio (šilumą izoliuojantis konteineris), po to indą patalpina į iki 70°C pašildytą krosnį. Gautą klampų gelį susmulkina sliekų forma iki 1/8 colio (0,33 cm), džiovina 65°C temperatūroje 2 valandas ore ir po to susmulkina iki miltelių, kurių mes skaičius yra 9-20. Tirpumų ir klampas tirpale nustato pagal 1 pavyzdžio metodikas, gauti rezultatai pateikti žemiau esančioje 3 lentelėje.

10

3 LENTELE. Kopolimero Q-9/AMD (40:60) klamos tirpale ir tirpumai, kopolimerizacija gelyje

Pavyz- dys	HIP mln.d.	MBA		T.K. mPa	CEQ %	CEQ(Š) %	JP
		mas. mln.d.	mol. mln.d.				
12A ^x	0	5	3,9	(n)	-	-	-
12B ^x	0	25	19,5	(n)	-	-	-
12C ^x	75	25	19,5	(n)	-	-	-
12A	100	5	3,9	2,83	84,6	87,7	1,2
12B	100	10	7,8	2,88	87,0	92,5	1,1
12C	100	25	19,5	2,98	86,8	89,8	1,1

15 x - kontrolinis pavyzdys

HIP - natrio hipofosfitas

mol.mln.d. - molinės milijoninės dalys

(n) - netirpus

20 Iš 3 lentelės matyti, kad šis išradimas gali būti panaudotas šlyties deformacija nepaveiktų tirpių stipriai šakotų stambiamolekulių kopolimerų gavimui, panaudojant polimerizaciją gelyje, ir gali būti panaudotas bet koks kinetinės grandinės pernešėjas, jei tik bus naudojama optimali jo koncentracija.

25

13-17 pavyzdžiai

Kaip vandens atskyrimo nuo neapdorotų (drėgnų) nuosėdų priemonės, imant kelias skirtingas dozuotes, norint ke-
5 ke gauti optimalų kietų medžiagų kiekį, išbandyti įvairūs polimeriniai produktai. 400 ml cheminėje stiklinėje sumaišo nustatytus kiekius 2 %-nio kopolimero tirpalo vandenyje ir 200 g neapdorotų nuosėdų ir 3 min maišo su trimente turbinine maišykle, esant 750 aps/min.
10 Dribsniais iškritusias nuosėdas, 8 cm matmenų vamzde-lyje, turinčiame filtruojančią terpę, palieka 3 min laisvam nuvandeninimui. Po to virš keko patalpina vieną gabalą filtruojančios terpės ir, naudojant stūmoklinį presą, sudaro slėgį pagal šią grafiką: 0,1 min esant
15 10 psi (0,7 atm), 0,1-2 min esant 20 psi (1,4 atm), 2-3 min esant 30 psi (2,1 atm) ir 3-6 min esant 40 psi (2,8 atm). Kėką atskiria nuo filtruojančios terpės, pasveria, džiovina 16 val, esant 95°C temp., dar kartą pasveria ir nustato kietų medžiagų procentinį kiekį
20 keke. Norint palyginti, buvo gauti taip pat šlyties deformacija paveikti polimerai, kurie buvo išbandyti kaip vandens atskyrimo nuo neapdorotų nuosėdų priemonės. Šlyties deformacija paveikti polimerai gaunami veikiant šlyties deformacija 0,1 masės % šlyties de-
25 formacija, nepaveiktų polimerų tirpalus Silversono 12P maišytuve. Silversono maišytuve yra kvadratinė kiau-rymė, ekranas, sukuriantis didelę šlyties deformaciją, ir 3 mm diametro rotorius, 15 min besisukantis 3000 aps/min greičiu. Temperatūros palaikymui 22°C ribose, per visas
30 15 šlyties deformacijos veikimo minučių naudoja šaldymo vonią. Toks šlyties deformacijos poveikio būdas yra tipinis žinomam technikos lygiui ir aprašytas Europos patento 0201237 11 psl., 17-19 eilutėse. Gauti rezultatai pateikti žemiau esančioje 4 lentelėje.

4 LENTELE. Nuosėdų nuvandeninimas (Grinvin, CT 1°/2°)

Pavyzdys	13A	13B	13C(Š)	14A	14B	14C(Š)	15A	15B(Š)	16(m) ^x	17(p) ^x
Ankstesnis pavyzdys	5B	1B ^x	1B ^x (Š)	1C	1C ^x	1C ^x (Š)	1F ^x	1F ^x (Š)		
Medžiaga										
AMD, %	60	60	60	60	60	60	60	60	-	-
Q-9, %	40	40	40	40	40	40	40	40	-	-
IPS, %	1,5	0	0	1,5	0	0	0	0	-	-
MBA, mas:mln.d.	10	10	10	20	20	20	100	100	-	-
mol.mln.d.	7,8	7,8	7,8	15,6	15,6	15,6	78,0	78,0	-	-
Savybės										
T.K., mPa	2,74	1,71	-	3,01	1,55	-	1,26	-	-	-
T.K. (Š)mPa	-	-	1,70	-	-	1,62	-	1,31	-	-
CEQ, %	91,6	18,0	-	92,8	16,2	-	4,1	-	-	-
CEQ(Š), %	-	-	19,6	-	-	14,5	-	39,0	-	-
Kietos keko medžiagos, %										
6,7, Lb/ton	28,6			27,9					23,2	20,0
7,8, Lb/ton	30,3			29,2					28,4	22,9
9,0, Lb/ton	30,6			30,3					28,4	31,0
10,1, Lb/ton	30,7	A	A	31,1	A	A			21,1	25,2
11,2, Lb/ton	29,0	A	A	27,9	A	A				
15.6 Lb/ton		A	27,4		A	28,0				

4 LENTELĖ tėsinsys

17,9 Lb/ton	22,8	29,9	-	A	29,0
20,1 Lb/ton	25,7	29,7		A	29,4
22,3 Lb/ton	28,8	30,8		21,8	32,0
24,6 Lb/ton				-	29,6
26,8 Lb/ton				28,8	

Ankstesnis pavyzdys

31,3 Lb/ton				X	X
35,7 Lb/ton				28,5	A
120,7 Lb/ton				28,3	
136,8 Lb/ton				22,1	27,1
				27,1	29,0

(Š) - šlyties deformacija paveiktas polimeras

X - kontrolinis pavyzdys, 16(m) ir 17(p) yra šiems tikslams nenaudojami poliakrilamidai

AMD - akrilamidas

Q-9 - akriloksietiltrimetilamonio chloridas

IPS - izopropilo spiritas

MBA - metilbisakrilamidas

T.K. - tirpalo klampa

Lb/ton - tikro polimero svarai vienai tonai sausų nuosėdų (1 svaras = 0,45 kg)

A - nesudaro keko

Iš 4 lentelės aiškiai matyti, kad šio išradimo polimerai pastoviai duoda kekus, turinčius didesnę kietų medžiagų kiekį, lyginant su prototipų polimerais, ir funkcionuoja esant žymiai mažesniems dozavimams, negu šlyties deformacija paveiktų netirpių šakotų polimerų atveju. Dar daugiau, nors ir patvirtinta, kad šlyties deformacija padidina netirpių polimerų efektyvumą, tačiau jų veikimas žymiu mastu nusileidžia šio išradimo šlyties deformacija nepaveiktiems polimerams. Kitas šio išradimo kopolimerų pranašumas yra tame, kad plačiame kopolimero naudojimų dozavimų intervale susidaro kekas, turintis didelį kietų medžiagų kiekį.

18-21 pavyzdžiai

Atkartota 13 pavyzdžio metodika, naudojant įvairaus tipo nuosėdas. 18 ir 19 pavyzdžiuose naudoja alternatyvini maišymo metodą. Vietoje trimentės turbininės maišyklės, polimerą ir neapdorotas nuosėdas 3 min plaka 1 kvortos (0,95 l) inde, esant 45 aps/min. Nustato kietų medžiagų kiekį keke, gauti rezultatai pateikti žemiau esančioje 5 lentelėje.

Ir šiuo atveju pateikto išradimo polimerai, esant mažesniai dozavimui, pranoksta netirpius šakotus polimerus ir šlyties deformacija paveiktus polimerus. Akiivaizdu, kad maišymo būdas, iš esmės, neturi įtakos šio išradimo polimerinių flokuliantų efektyvumui.

22 ir 23 pavyzdžiai

Atkartota 13 pavyzdžio metodika, keičiant katijoniškumo reikšmes ir naudojant dviejų tipų nuosėdas. Gauti rezultatai pateikti žemiau esančioje 6 lentelėje.

5 LENTELĖ. Nuosėdų nuvandeninimas (Stenford, CT 1°/2°), maišymo įtaka

Pavyzdys	Ankstesnis pavyzdys	Maišymas	IPS, %	MBA		Kietos keko medžiagos, %					
				mas	mas.mln.d.	mol.mln.d.	6,2 ^{xx}	8,2 ^{xx}	12,4 ^{xx}	16,4 ^{xx}	24,6 ^{xx} 32,8 ^{xx}
18A	5B	T	1,5	10	7,8	23,9	24,4	25,5	25,1	25,4	23,8
18B	1B ^x	T	0	10	7,8	A	21,6	21,8	-	24,7	21,6
18C(Š)	1B ^x (Š)	T	0	10	7,8	A	22,0	24,1	23,6	24,1	22,8
19A	5C	T	1,5	20	15,6	22,9	24,9	-	24,6	26,5	26,3
19B	1C ^x	T	0	20	15,6	-	A	-	20,0	24,6	22,8
19C(Š)	1C ^x (Š)	T	0	20	15,6	-	A	-	21,9	24,4	21,6
20A	5B	Tt	1,5	10	7,8	24,5	25,7	25,7	27,4	25,8	27,6
20B	1B ^x	Tt	0	10	7,8	A	24,9	24,9	24,4	25,6	19,5
20C(Š)	1B ^x (Š)	Tt	0	10	7,8	A	24,3	23,6	23,6	25,3	21,9
21A	5C	Tt	1,5	20	15,6	24,9	25,8	25,8	28,2	24,7	25,4
21B	1C ^x	Tt	0	20	15,6	A	21,5	23,3	23,3	25,2	24,9
21C(Š)	1C ^x (Š)	Tt	0	20	15,6	A	23,4	23,7	25,2	24,0	

X - kontrolinis pavyzdys, xx - dozavimas svarais tikro polimero 1 tonai sausų nuosėdų (1

mas. 0,45 kg)

T - maišymas stūmokliu

Tt - maišymas mentine turbinine maišykle

A - keko nesudaro

6 LENTELĖ. Nuosėdų nuvandeninimas ($1^{\circ}/2^{\circ}$), katijoniškumo įtaka

Pavyzdys	Ankstesnis IPS, %	MBA		Q-9 Nuosėdos mol. %	Kietos keko medžiagos, %		
		mas. mln.d.	mol. mln.d.		II, II ^{xx}	16,67 ^{xx}	22,22 ^{xx} 23,33 ^{xx}
22A	8B	1,5	25	15,5	20	St	21,4 - 21,0 21,7
22B	8B ^x	0	25	15,5	20	St	A - 21,0 21,7
22C	8B ^x (Š)	0	25	15,5	20	St	A - 22,1 23,3

Pavyzdys	Ankstesnis pa-vyzdys, %	MBA		Q-9 Nuosėdos mol. %	Kietos keko medžiagos, %		
		mas. mln.d.	mol. mln.d.		6,3 ^{xx}	7,4 ^{xx} 8,4 ^{xx} 9,5 ^{xx} 10,5 ^{xx} 12,0 ^{xx}	21,0 ^{xx} 25,2 ^{xx} 29,4 ^{xx}
23A	9A	1,5	10	9,4	60	G	27,2 29,8 30,0 31,0 30,8
23B	9A ^x	0	10	9,4	60	G	A 28,8 26,8 25,6
23(S)	9A ^x (Š)	0	10	9,4	60	G	A - 27,8 30,0

X - kontrolinis pavyzdys

XX - dozavimas svarais tikro polimero 1 tonai sausų nuosėdų (1 svaras = 0,45 kg)

St - nuosėdos Stenford, CT

G - nuosėdos Grivin, CT

A - keko nesusidaro

(Š) - paveiktas šlyties deformacija

Šio išradimo šlyties deformacija nepaveiktas šakotas tirpus kopolimeras pranoksta kaip netirpius, taip ir šlyties deformacija paveiktus kopolimerus, susidarant kekui su didesniu procentiniu sausų medžiagų kiekiu, esant mažesniai dozavimui.

24-30 pavyzdžiai

Atkartota 13 pavyzdžio metodika, tačiau pakeistos koncentracijos ir šakojimąsi sąlygojančios priemonės tipas. Gauti rezultatai pateikti žemiau esančioje 7 lentelėje.

7 lentelėje lengva pamatyti pagerintą šio išradimo nuvandeninanti veikimą, naudojant alternatyvinę šakojimąsi sąlygojančią priemonę. Gautame keke yra daugiau sausų medžiagų, naudojant mažesnę dozavimą.

31-35 pavyzdžiai

Atkartota 13 pavyzdžio metodika, naudojant įvairias IPS ir MBA koncentracijas. Gauti rezultatai pateikti žemiau esančioje 8 lentelėje.

36 pavyzdys

Norint palyginti, buvo atlikta šio išradimo kopolimero, turinčio patį mažiausią molekulinį svorį, ir žemos molekulinės masės šakotų kopolimerų iš Prancūzijos patento 2589145 (Pech) analizė, matuojant klampas masėje, esant nedidelėms koncentracijoms. Gauti rezultatai pateikti žemiau esančioje 9 lentelėje.

Šio išradimo polimerai turi žymiai didesnę molekulinę, lyginant su polimerais, aprašytais Pech patente, kurių klampa, esant 20 masės % koncentracijai, yra 2200-3600 mPa. Šio išradimo polimerų klampa yra 5570, esant žymiai mažesnei koncentracijai (2,3 masės %), t.y. šių polimerų molekulinis svoris yra žymiai didesnis.

7 LENTELĖ. Nuosėdų nuvandeninimas (Stenford, CT 1°/2°), šakojimąsi sąlygojančios priemonės itaka

Pavyzdys	Ankstesnis pav. vyzdys	IPS, %	Šakojimąsi sąlygojanti priemonė		Kieto keko medžiagos, %									
			mas. mln.d.	mol. mln.d.	Tipas	6,4 ^{xx}	8,6 ^{xx}	10,8 ^{xx}	12,9 ^{xx}	15,1 ^{xx}	17,2 ^{xx}	21,5 ^{xx}	25,8 ^{xx}	30,2 ^{xx}
24 ^x	2A ^x	0,125	20	15,6	MBA				24,4	-	-	27,2	28,1	25,0
25 ^x	2B ^x	0,25	20	15,6	MBA		25,5	-	27,0			27,1		
26	5C	1,5	20	15,6	MBA	27,7	29,6	29,5	28,8	27,5				
27	4C	1,0	15	11,7	MBA	26,1	28,1	29,6	31,1	28,0	27,4			
28	4B	1,0	10	7,8	MBA	28,6	27,8	27,8	27,8	27,9	26,5			
29	10	1,5	49,4	7,8	DMAPEG		28,5	30,4	27,9	29,8	28,8			
10	11	1,5	123,4	19,5	DMAPEG		27,0	-	29,9	-	29,2	29,2	28,0	

^x - palyginamasis pavyzdys

XX - dozavimas svarais tikro polimero 1 tonai sausų nuosėdų (1 svaras = 0,45 kg)

MBA - metilenbisakrilamidas

DMAPEG - polietilenglikolio dimetakrilatas

8 LENTELE. Nuosėdų nuvandeninimas (Stenford, CT 1°/2°)

Pavyz- dys	Ankstes- nis pa- vyzdys	IPS, %	MBA		Kieto keko medžiagos, %									
			mas. mln.d.	mol. mln.d.										
31A	3B	0,5	10	7,8	A	31,7	32,9							
31B	3C	0,5	15	11,7	A	31,7	-	34,4	34,1	35,4				
31C	3D	0,5	25	19,5	A	-	33,9	32,2	32,1					
32A	4A	1,0	5	3,9	A	-	31,2	33,0	31,0	-	29,6			
32B	4B	1,0	10	7,8	A	-	31,6	33,2	30,4					
32C	4C	1,0	15	11,7				A	32,5	33,2	34,8	34,9	33,3	
32D	4D	1,0	25	19,5					30,8	-	34,9	32,6	32,7	
33	5B	1,5	10	7,8	31,9	31,3	32,3	32,3	31,3					
34A	6B	2,0	10	7,8					30,8	-	31,6			
34B	6D	2,0	15	11,7	29,1	-	30,0	-	29,1	29,7				
34C	6C	2,0	25	19,5	28,9	-	31,2	-	29,8	29,5				
34D	6E	2,0	30	39,0	A	-	29,8	-	27,3	26,5				

$17, 8^x, 22, 3^x, 26, 7^x, 31, 2^x, 35, 6^x, 44, 5^x$

35A	7A	4, 0	25	19, 5	29, 0	30, 1	32, 8	30, 4
35B	7B	4, 0	50	39, 0	30, 9	-	31, 4	31, 8
35C	7C	4, 0	100	78, 0	A	29, 2	30, 8	33, 8
								32, 7

x - dozavimas svarais tikro polimero 1 tonai sausų nuosėdų (1 svaras = 0,45 kg)

A - keko.nesudaro

9 LENTELĖ. Polimero klampa masėje

Pavyzdys 7 C

Pavyzdys	Ankstesnis pavyzdys	Q-9, mol. %	IPS, %	MBA		Polimero kon- centracija, %	Klampa masėje ¹ , mPa
				mas, mln.d.	mol. mln.d.		
36A	7C	40	4,0	100	78,0	1,00	1,168
36B	7C	40	4,0	100	78,0	1,66	2,240
36C	7C	40	4,0	100	78,0	2,32	5,570

1. - Brukfildo viskozimetras (Nr. 2 verpstinis) 30 aps./min., 25°C

Palyginimui, pagal 13 pavyzdžio metodiką buvo gauti šlyties deformacija paveikti iš šlyties deformacija nepaveikti polimeriniai flokulantai, turintys, iš esmės, vienodus tirpumo ir klampos rodiklius. Šlyties deformacija paveiktas polimerinis tirpalas (37B^x) gaunamas Silversono maišytuve, 60 min veikiant šlyties deformacija, esant 5000 aps/min. Nuvandeninimas atliekamas nuosėdų pavyzdžių purtymo būdu (Grinvin, CT 1°/2°). Polimero tirpalo charakteristikos ir gauti nuvandeninimo rezultatai pateikti žemiau esančioje 10 lentelėje.

Išeiga 10 lentelėje yra sausų nuosėdų, apdorojus jas juostiniu presu, išeigos matas. Keko įvertinimas tai kokybinė keko fizinių savybių charakteristika, kur 5 balai atitinka patį blogiausią variantą, t.y. kekas labai lipnus ir sunkiai atsiskiria nuo filtr-presu medžiagos, o tai užteršia filtrą. 0 balų atitinka geriausią variantą, kuriame kekas lengvai atsiskiria nuo preso medžiagos, kuri lieka švari ir be nuosėdų liekanų.

Iš 10 lentelės matyti, kad nors šlyties deformacija paveiktas polimeras, turintis vienodus su šio išradimo polimeru tirpumo ir klampos rodiklius vienodo dozavimo sąlygomis duoda to paties procentinio kietų medžiagų kiekio keką, tačiau nuosėdų išeiga ir kokybiniai rodikliai yra nepalyginami. Sausų nuosėdų išeiga yra pageidautina iš ekonominės pusės, o neprilimpantis, lengvai pašalinamas kekas yra pageidautinas iš filtro valymo paprastumo pusės, o reiškia ir jo tarnavimo laiko prailginimo pusės. 37A ir 37B pavyzdžiuose pateikti polimerai, turintys vienodus klampos rodiklius su šlyties deformacija paveiktu polimeru 37B^x, be to 37A pavyzdžio polimeras turi mažesnę CEQ% reikšmę, o 37B pavyzdžio polimeras turi kiek didesnę CEQ% reikšmę.

10 LENTELE. Šlyties deformacija paveiktų ir nepaveiktų kopolimerų Q-9-AMD (40:60) sąvėbės ir sugėbėjimas nuvandeninti nuosėdas

Pavyzdys	Ankstesnis pa- vyzdys	IPS, %	MBA mas.mln.d. mol.mln.d.	T.K., mPa	CEQ, %	Dozavimas, svaras/t	Keko kietos medžiagos, %	Išėiga, %	Keko iver- tinimas
37A ^x	IB ^x	0	10	7,8	1,71	16,0	31,9	A	-
							39,8	24,6	93,6
							47,8	23,1	90,6
37B ^x	IB ^x (3)	0	10	7,8	1,88	45,8	27,9	25,2	84,9
							31,9	24,5	96,2
							35,8	26,3	88,0
37A	3D	0,5	25	19,5	1,80	30,6	27,9	24,2	92,2
							31,9	23,8	91,2
							35,8	25,6	98,4
37B	7C	4,0	100	78,0	1,92	54,0	27,9	24,4	96,2
							31,9	26,4	99,0
							35,8	24,7	95,2

IPS-izopropilo spiritas (kinetinės grandinės nešiklis), MBA - metilenbisakrilamidas (šakoji-
masį salygojanti priemonė), xx - dozavimas svarais tikro polimero 1 tonai sausų nuosėdų
(1 svaras = 0,45 kg), A - keko nesudaro, Q-9 - akriloksietilmetilamonio chloridas, T.K. - tir-
palo klampa, mas.mln.d. - masės milijoninės dalys, x - kontrolinis pavyzdys, mol.mln.d. - mo-
linės milijoninės dalys

Taip pat matyti, kad šlyties deformacijos pasekoje polimero klampa pastebimai nepadidėja. 37B^x pavyzdžio polimerą vieną valandą veikia šlyties deformacija, esant 5000 aps/min, o tai atitinka įprastą žinomo technikos lygio praktiką. Kaip jau buvo paminėta, ši brangiai kainuojanti ir daug laiko atimanti stadija nėra būtina šio išradimo polimeriniams flokulantams, kurie gaunami vartojimui paruoštame pavidale.

10 38-40 pavyzdžiai

Akrilamido šakotus homopolimerus gauna, esant kinetinės grandinės pernešėjui, emulsinės polimerizacijos būdu, kuris aprašytas 1 pavyzdyje. Palyginimui taip pat gaunami, nepridedant kinetinės grandinės nešiklio, šlyties deformacija paveikti ir nepaveikti akrilamido homopolimerai. Šlyties deformacija tęsiama 15 min, esant 3000 aps/min. Po to gauti polimerai išbandomi kaip flokulantai silicio oksido nusodinimo pavyzdyje. Silicio oksido nusodinimo metodika susiveda į 150 g silicio oksido mišinio (-200 meš), disperguoto viename litre vandens, apdorojimą 0,027 svaro/g (0,0123 kg/t) polimeru. Gauti rezultatai ir informacija apie sudėtį pateikti žemiau esančioje 11 lentelėje.

25

11 LENTELĖ. Silicio oksido flokuliacija, panaudojant homopoliakrilamidą

Pavyzdys	IPS, %	MBA		T.K. mPa	Nusodinimo greitis, cm/s
		mas.mln.d.	mol.mln.d.		
38	1,0	7,5	3,5	3,28	0,618
38A ^x	0	7,5	3,5	1,85	0,452
38A(Š) ^x	0	7,5	3,5	1,66	D.N.
39	1,0	15	7,0	2,88	0,511
39A ^x	0	15	7,0	1,55	0,382

11 LENTELĖS tęsinys

Pavyzdys	IPS, %	MBA		T.K. mPa	Nusodinimo greitis, cm/s
		mas.mln.d.	mol.mln.d.		
39A(Š) ^x	0	15	7,0	1,51	D.N.
40	1,0	25	11,5	2,02	0,470
40A ^x	0	25	11,5	1,29	D.N.
40A(Š) ^x	0	25	11,5	1,28	D.N.

x - kontrolinis pavyzdys

5 (Š) - šlyties deformacija paveiktas polimeras

T.K. - tirpalo klampa

IPS - izopropilo spiritas

MBA - metilenbisakrilamidas

D.N. - dribsniai nesusidaro

10

Kaip galima pastebėti iš pateiktos 11 lentelės, šio išradimo šlyties deformacija nepaveiktas homopoliakrilamidas pasižymi charakteristikomis, išvardintomis pridėtoje išradimo apibrėžtyje, ir pranoksta homopoliakrilamidus, gautus nepridedant kinetinės grandinės nešiklio. Atkreipiame dėmesį į tai, kad šlyties deformacija paveikti homopoliakrilamidai yra netinkami silicio oksido flokuliacijai.

15

20

41-43 Pavyzdžiai

Pagal 1 pavyzdžio metodiką, polimerizuojant emulsiją ir esant kinetinės grandinės pernešėjui gauti įvairūs šakoti akrilamido kopolimerai. Palyginimui buvo gauti katijoniniai akrilamido polimerai be kinetinės grandinės nešiklio. Gauti rezultatai pateikti žemiau esančioje 12 lentelėje.

25

12 LENTELĖ. Šakotų katijoninių kopolimerų gavimas

Pavyzdys	Katijoninis monomeras	Mol. %	IPS, %	MBA		T.K. mPa
				mas.mln.d.	mol.mln.d.	
41	A	40	1,5	25	25,4	2,10
41 ^x	A	40	0	25	25,4	1,80
42	B	10	1,5	25	14,2	2,24
42 ^x	B	10	0	25	14,2	1,45
43	C	10	1,5	25	13,0	2,17
43 ^x	C	10	0	25	13,0	1,50

44 pavyzdys

5

Pagal 1 pavyzdžio metodiką, polimerizuojant emulsijoje ir esant kinetinės grandinės nešikliui, gauna šakotą katijoninį dimetilaminoakrilmetilchlorido druskos homopolimerą. Palyginimui taip pat buvo gauti nesant kinetinės grandinės nešikliui šlyties deformacija paveikti ir nepaveikti šakoti akriloksietiltrimetilamonio chlorido homopolimerai (0-9). Šlyties deformacija vykdoma 15 minučių, esant 3000 aps/min. Pagal aukščiau pateiktą metodiką atliekamas nuosėdų nuvandeninimas.

15 Gauti rezultatai, o taip pat duomenys apie sudėti pateikti žemiau esančioje 13 lentelėje.

20

Iš žemiau pateiktos 13 lentelės matyti, kad katijoniniai homopolimerai 0-9 turi pridėtoje išradimo apibrėžtyje nurodytus rodiklius ir pasižymi geresniu bendru flokuliaciniu sugebėjimu, lyginant su šlyties deformacija paveiktais ir nepaveiktais homopolimerais 0-9, kurie gaunami nenaudojant kinetinės grandinės nešiklio.

13 LENTELĖ. Neapdorotų nuosėdų nuvandeninimas (Grinvud, CT 1°/2°), panaudojant Q-9 kopolimerus

Pavyzdys	IPS, %	MBA		T.K. MPa	CEQ, %	Dozavimas, svarai/t	Išeiga, %	Keko kietos medžiagos, %
		mas.mln.d.	mol.mln.d.					
44	1,0	35	44,1	2,0	39,1	21,9	84,3	21,8
						25,5	89,0	23,6
						29,2	98,0	24,0
						32,8	93,2	23,2
44 ^x	0 ^x	25	31,5	1,84	26,5	21,9	A	A
						25,5	A	A
						29,2	81,0	22,2
						32,8	89,7	23,5
44(Š) ^x	0	25	31,5	-	-	21,9	85,9	22,6
						25,5	86,1	22,1
						29,9	81,6	24,4
						32,8	95,2	21,9

X - kontrolinis pavyzdys, svarai/t - svarai tikro polimero vienai tonai sausų neapdorotų nuosėdų (1 svaras - 0,45 kg), A - kietas kekas nesusidaro, (Š) - paveiktas šlyties deformacija

45-47 pavyzdžiai

5 Pagal 44 pavyzdžio metodiką taip pat gauti homopolimerai iš: 45) metakriloksitrimetilamonio chlorido, 46) metakrilamidopropiltrimetilamonio metasulfato, 47) dialildimetilamonio chlorido. Rezultate gauti stambiamolekuliai šakoti vandenyje tirpūs polimerai.

48-51 pavyzdžiai

10

Pagal 28 pavyzdžio metodiką nejoniniai šakoti vandenyje tirpūs stambiamolekuliai homopolimerai gauti iš: 48) N-metilakrilamido, 49) N,N-dimetilakrilamido, 50) N-vinilpirolidono ir 51) N-vinilmetilacetamido. Visais atvejais gauti puikūs rezultatai.

15

52-55 pavyzdžiai

20

Pagal 1 pavyzdžio metodiką, tačiau akrilamidą pakeičiant 52) N-metilakrilamidu ir 53) N-vinilmetilformamidu, gauti analogiškai kopolimerai.

Aukščiau cituoti patentai ir publikacijos šiame aprašyme pateikiami kaip nuorodos.

25

Iš aukščiau pateikto aprašymo specialistui akivaizdūs daugelis šio išradimo pakeitimų. Pavyzdžiui, kaip šakojimąsi sąlygojanti priemonė, vietoj metilenbisakrilamido, gali būti panaudotas bet koks polifunkcinis monomerinis junginys, jų tarpe: glicidilakrilatas, tokie dialdehidai, kaip glioksalis ir pan. Vietoje izopropilo spirito gali būti panaudotas platus spektras tokių kinetinės grandinės nešiklių, kaip: natrio hipofosfitas, merkaptanai, sulfitai ir pan.

35

Monomerų pavyzdžiais gali būti bet kokie akrilo arba vinilo monomerai, turintys dvigubą jungtį. Kitų nau-

dotinų monomerų pavyzdžiai apima: natrio akrilatą, 2-akrilamidometilpropansulfonata, vinilacetatą ir pan. Taip pat galimi polimerizacijos ir nuvandeninimo būdų pakeitimai.

5

Visas tokias akivaizdžias modifikacijas apima visas pridėtos išradimo apibrėžties turinys.

56 pavyzdys

10

Stambiamolekulinio šakoto tirpaus dimetilaminometilpoliakrilamido ir jo ketvirtinio darinio gavimas.

15

Prie 378 dalių 39 pavyzdžio bazinio poliakrilamido prideda kvapo neturinčio parafininio tirpiklio (106 dalis) ir sorbito monooleato (9 dalis). Po to 30°C temperatūroje maišant per 0,5 val prideda iš anksto gautą mišinį, susidedantį iš 60 %-nio vandeninio dimetilamino (39 dalys) ir 37 %-nio vandeninio formaldehido. Po to reakcijos užbaigimui kaitina 204 val 40°C temperatūroje. Po to prideda 5,2 %-nį guanidino nitrata (30 dalių) ir gauna dimetilamino metilintą poliakrilamidą, turintį 22,7 % kieto polimero ir CEQ reikšmę, viršijančią 30 %.

25

Slėgį atlaikančiame reaktoriuje prie 238 dalių aukščiau aprašyto dimetilamino metilinto akrilamido per 2 valandas prideda metilenchloridą (54 dalis), po to mišinį kaitina 3 valandas 38°C temperatūroje iki ketvirtinio junginio pilno susidarymo. Gautasis dimetilamino metilinto poliakrilamido ketvirtinis darinys turi CEQ reikšmę didesnę už 30 %.

30

35

Stambiamolekuliai stipriai šakoti tirpūs dimetilamino metilinti poliakrilamidai ir jų ketvirtiniai dariniai yra efektyvūs flokulantai ir nuvandeninantys priedai.

57-59 pavyzdžiai

- Polimerizuojant emulsijoje gauna amonio akrilato-akrilamido anijoninį kopolimerą. Vandeningą fazę gaunama
- 5 tirpinant 107 g dejonizuoto vandens 291,1 g pardavime esančio monomerinio akrilamido (50 %), 64 g akrilo rūgšties, 2,1 g izopropilo spirito, kaip kinetinės grandinės nešiklio, 1,5 g 0,209 %-nio metilenbisakrilamido, kaip šakojimąsi sąlygojančios priemonės, 0,6 g
- 10 etilendiamintetraacto rūgšties dinatrio druskos, kaip chelatinės priemonės, ir 1,3 g 20 %-nio tretinio butilo hidroperoksido, kaip polimerizacijos iniciatoriaus. Pridedant 4,49 g amonio hidroksido, nustato pH=6,5.
- 15 Aliejinę fazę gaunama tirpinant 17,5 g sorbito mono-leato 178,5 g neturinčiame kvapo parafino aliejaus.
- Vandeninę ir aliejinę fazes sumaišo ir homogenizuoja, kol nesusidaro apie vieno mikrono dydžio dalelės.
- 20 Po to emulsiją perneša į litrinę trigurklę apvaliadugnę kolbą, turinčią maišiklį, vamzdelį azoto prapūtimui, natrio metabisulfito (aktyvatoriaus) padavimo liniją ir termometrą.
- 25 Emulsiją sumaišo, prapučia pro ją azotą ir nustato 25°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) temperatūrą. 30 min 0,028 ml/min greičiu prapūtus tirpalą į jį prideda 0,8 %-nį natrio metabisulfito (NMB) tirpalą. Polimerizacija vyksta išsiskiriant šilumai, ir reakcijos temperatūrą reguliuoja šaldant lediniu vandeniu. Kai nebereikia šaldyti, 0,8 %-nio NMB tirpalo pridėjimo greitį padidina ir temperatūros palaikymui naudoja šildomą apvalkalą. Visa polimerizacija vyksta 4-5 valandas. Po to gautą emulsinį
- 30 produktą atšaldo iki 25°C. Bandymą keičiant izopropilo spirito (IPS) ir metilenbisakrilamido (MBA) kiekius bazinio polimero atžvilgiu. Nustato tirpalo klampą,
- 35

gauti rezultatai pateikti žemiau esančioje 14 lentelėje. Nustato paruošto emulsinio tirpalo klampą. 0,2 %-ni emulsinio produkto tirpalą gauna disperguojant 1,7 g 34 %-nio emulsinio produkto litrinėje cheminėje stiklinėje, kurioje yra 298 g dejonizuoto vandens ir 0,2 g disperguojančios paviršiaus aktyvios medžiagos. Dispersija maišoma ant magnetinės maišyklės 250 aps/min greičiu, naudojant 6 cm ilgio ir 1 cm diametro magnetinį strypelį. Po to tirpalą skiedžia vandeniu iki 0,1 % koncentracijos.

Palyginimui taip pat gaunamas 0,1 %-nis šlyties deformacija paveiktas tirpalas. Šlyties deformacija nepaveiktas 0,1 %-nis tirpalas, gautas iš 0,2 %-nio tirpalo (žr. aukščiau) pernešamas į stiklinį indą 30 uncijų (0,9 l) Uaringo maišytuvo su 7 cm vidiniu diametru ir keturiomis apie 4 cm diametro besisukančiomis mentimis, be to, 2 mentės 30°C kampu nukreiptos į viršų, o 2 mentės 30° kampu nukreiptos žemyn. Menčių storis 1 mm, ir jos 2 valandas sukasi 12100 aps/min greičiu. Viso 2 valandų šlyties deformacijos veikimo metu tirpalo temperatūrą palaiko 25°C arba žemesniame lygyje.

Nustato klampą tirpalo, paruošto pridėdant 5,84 natrio chlorido į 100 g 0,1 %-nio šlyties deformacijos paveikto arba nepaveikto polimero tirpalą ir lėtai maišant 15 minučių. Po to nustato klampą LVT modelio Brookfildo viskozimetru su VL-perėjimu, esant 25°C (-0,1°C) temperatūrai ir 60 aps/min.

Po to išbando anijoninio kopolimero sugebėjimą nusodinti molių pagal šią metodiką. Litriniam kalibruotame cilindre 2 valandas mirko 20 g molio (kaolinito) 800 g dejonizuoto vandens. Pagal aukščiau pateiktą metodiką gauna 0,2 %-ni tikrąjį natrio akrilato-akrilamido kopolimero tirpalą. 300 g dejonizuoto vandens disperguoja 1 g 0,2 %-nio vandeninio polimero tirpalo, o po to,

panaudojant perforuotą stūmoklį, kuris 4 sekundes juda pirmyn-atgal, gautasis tirpalas sumaišomas su 800 g molio suspensijos. Fiksuoja laiką, reikalingą tam, kad flokulianto molio paviršiaus riba nusileistų nuo kalibruoto cilindro 1000 ml žymės iki 600 ml žymės (14,1 cm).

Nusėdimo greitis (cm/s) apskaičiuojamas dalinant nusėdimo atstumą (14,1 cm) iš užfiksuoto laiko. Gauti rezultatai, o taip pat duomenys apie sudėtį pateikti žemiau esančioje 14 lentelėje.

14 LENTELE. Molio flokuliacija, panaudojant amonio akrilato-akrilamido kopolimerus

Pavyzdys	MBA		IPS, %	T.K. mPa	T.K. (š) mPa	Nusodinimo greitis, cm/s	
	mas. mln.d.	mol. mln.d.				be šlyt.	su šlyt.
57A	15	6,9	0	2,39	2,92	0,147	0,290
57B	15	6,9	1,0	3,09	-	0,979	-
57C	15	6,9	1,5	4,21	-	1,240	-
58A ^x	25	11,6	0	1,95	2,11	0,130	0,160
58B ^x	25	11,6	1,0	2,14	-	0,367	-
58A	25	11,6	1,5	3,55	-	0,691	-
59A ^x	50	23,2	0	1,64	1,51	0,112	0,111
59B ^x	50	23,2	1,0	1,53	-	0,152	-
59C ^x	50	23,2	1,5	1,91	-	0,224	-

15

MBA - metilenbisakrilamidas

mas.mln.d. - masės milijoninės dalys

IPS - izopropilo spiritas

T.K. - tirpalo klampa

(Š) - paveiktas šlyties deformacija

x - kontrolinis pavyzdys

mol.mln.d. - molinės milijoninės dalys

- 5 Iš 14 lentelės matyti, kad tirpūs anijoniniai stipriai šakoti kopolimeriniai flokulantai gali būti gauti ne-naudojant gremėzdiškų ir brangių įrenginių, naudojamų šlyties deformacijos sukūrimui. Dar daugiau, iš len-
 10 telės aiškiai matyti, kad šio išradimo šlyties defor-
 macijos nepaveikti anijoniniai stipriai šakoti kopo-
 limeriniai flokulantai žymiai pranoksta žinomo tech-
 nikos lygio šlyties deformacija paveiktus anijoninius
 polimerus, pagreitindami suspenduotų kietų medžiagų nu-
 sodinimą, esant mažesniai dozavimui.

15

60-68 pavyzdžiai

- Atkartota 57 pavyzdžio metodika, pakeičiant amonio
 akrilatą kitais monomerais: 60) akrilo rūgštimi, 61)
 20 metakrilo rūgštimi, 62) natrio sulfoetilmetakrilatu,
 63) natrio metakrilatu, 64) itakono rūgštimi, 65) nat-
 rio takonatu, 66) 2-akrilamido-2-metilpropansulfonato
 natrio druska, 67) sulfopropilakrilato natrio druska,
 68) natrio akrilato mišiniu su akrilo rūgštimi. Šie
 25 monomerai naudojami kaip anijoniniai monomerai. Gauti
 šlyties deformacija nepaveikti vandenyje tirpūs šakoti
 anijoniniai polimeriniai flokulantai yra analogiški
 57 pavyzdžio flokulantams.

30 69-74 pavyzdžiai

- Atkartota 57 pavyzdžio metodika, pakeičiant akrilamidą
 įvairiais nejoniniais monomerais. Naudojami šie mono-
 merai: 69) metakrilamidas, 70) N-vinilmetakrilamidas,
 35 71) N-vinilmetilformamidas, 72) vinilacetatas, 73) N-vi-
 nilpirolidonas, 74) akrilamido mišinys su metakril-
 amidu. Gauti šlyties deformacija nepaveikti vandenyje

tirpūs šakoti anijoniniai polimeriniai flokulantai yra analogiškai 57 bandymo flokulantams.

75-77 pavyzdžiai

5

Atkartota 57 pavyzdžio metodika, naudojant joninius monomeras. Naudojami šie anijoniniai monomerai: 75) natrio akrilalas, 76) akrilo rūgštis, 77) natrio akrilato mišinys su akrilo rūgštimi. Gauti šlyties deformacija nepaveikti vandenyje tirpūs šakoti anijoniniai homopolimerai, pasižymintys puikiu stabilumu.

10

78-84 pavyzdžiai

15

Atkartota 57 pavyzdžio metodika, varijuojant šakojimąsi sąlygojančią priemonę. Vietoje metilenbisakrilamido naudoja šiuos junginius: 78) metilenbismetakrilamidą, 79) polietilenglikolio diakrilatą, 80) polietilenglikolio dimetakrilatą, 81) N-vinilakrilamidą, 82) glicidilakrilatą, 83) glioksali, 84) akroleiną. Gauti šlyties deformacija nepaveikti vandenyje tirpūs šakoti anijoniniai polimeriniai flokulantai yra analogiškai 57 pavyzdžio flokulantams.

20

25

85 pavyzdys

Atkartota 57 pavyzdžio metodika, naudojant natrio hipofosfitą, kinetinės grandinės nešikliu, vietoje izopropilo spirito. Gautas šlyties deformacija nepaveiktas vandenyje tirpus šakotas polimerinis anijoninis flokulantas.

30

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Šlyties deformacija nepaveikto vandenyje tirpaus
šakoto katijoninio flokulianto, charakterizuojamo bent
5 1,8 mPa klampa tirpale, išmatuota Brukfildo viskozi-
metru su VL-perėjimu, esant 25°C temperatūrai, 0,1 ma-
sės % polimero koncentracijai 1 M NaCl ir 60 aps/min,
gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad
vieno arba kelių katijoninių vandenyje tirpių monomerų
10 su dviguba jungtimi polimerizaciją vykdo su bent viena
šakojamasi salygojančia priemone, kurios koncentracija
yra 4 - 80 molinių milijoninių dalių, skaičiuojant pra-
diniam polimero kiekiui, esant bent vienam kinetinės
grandinės nešikliui, o jo kiekio užtenka, kad šakoto
15 polimerinio flokulianto tirpumo koeficientas viršytų 30 %.
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad polimerinis flokuliantas yra polimeras, gautas
iš vieno arba kelių monomerų su dviguba jungtimi,
20 išrinktų iš akrilamido, metakrilamido, N-alkilakril-
amido, N,N-dialkilakrilamidų, N-vinilmetilacetamido, N-
vinilmetilformamido, vinilacetato, N-vinilpirolidono,
N,N-dialkilaminoalkilakrilatų arba -metakrilamidų ir jų
ketvirtinių druskų arba druskų su rūgštimis, arba
25 dialkildimetilamonio druskų su rūgštimis.
3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad polimerinis flokuliantas yra polimeras, su-
darytas akrilamidų derinyje su bent vienu katijoniniu
30 monomeru.
4. Vandens atskyrimo nuo suspenduotų kietų medžiagų
dispersijos būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo,
kad atlieka (a) pridėjimą prie kietų medžiagų dis-
persijos 0,1-50000 milijoninių dalių šlyties defor-
35 macija nepaveikto šakoto vandenyje tirpaus katijoninio
polimerinio flokulianto, kurio klampa tirpale yra bent

- 1,8 mPa, matuojant Brukfildo viskozimetru su VL-perėjimu, esant 25°C temperatūrai, 0,1 masės % polimero koncentracijai 1 M NaCl ir 60 aps/min, tirpumo koeficientas apie 30 % ir šakojimasi sąlygojančios priemonės koncentracija jame yra 4-80 molinių milijoninių dalių, skaičiuojant pradiniam monomero kiekiui, ir (b) suspenduotų kietų medžiagų dispersijos ir polimerinio flokulianto mišinio nuvandeninimą.
- 5
- 10 5. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad polimerinis flokuliantas yra polimeras, sudarytas iš vieno arba kelių monomerų su dviguba jungtimi, išrinktų iš akrilamido, metakrilamidų, N-alkilakrilamidų, N,N-dialkilakrilamidų, N- vinilmetilacetamido, N-vinilmetilformamido, vinilacetato, N-vinilpirolidono, N,N-dialkilaminoalkilakrilatų arba -metakrilatų ir jų ketvirtinių druskų arba druskų su rūgštimis, N,N-dialkilaminoalkilakrilamidų arba -metakrilamidų ir jų ketvirtinių druskų arba druskų su rūgštimis
- 15
- 20 arba dialkildimetilamonio druskų su rūgštimis.
6. Šlyties deformacija nepaveikto vandenyje tirpaus šakoto nejoninio polimerinio flokulianto, turinčio bent vieną nejoninį monomerą su dviguba jungtimi ir turinčio
- 25 4-80 molinių milijoninių dalių, skaičiuojant pradiniam monomero kiekiui, šakojimasi sąlygojančios priemonės, gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad vieno arba kelių vandenyje tirpių nejoninių monomerų su dviguba jungtimi polimerizacija yra vykdoma su bent
- 30 viena atšaką sudarančia priemone, kurios kiekis yra nuo 4 iki 80 molinių milijoninių dalių, skaičiuojant pradiniam monomero kiekiui, esant bent vienam kinetinės grandinės nešikliui, o jo kiekio užtenka, kad šakoto polimerinio flokulianto klampa būtų bent 1,9 mPa,
- 35 matuojant Brukfildo viskozimetru su VL-perėjimu, esant 25°C temperatūrai, 0,1 masės % polimero koncentracijai 1 M NaCl ir 60 aps/min.

7. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad polimerinis flokuliantas yra polimeras, sudarytas iš vieno ar kelių nejoninių monomerų su dviguba jungtimi, išrinktų iš akrilamido, metakrilamidų, alkilakrilamidų, N,N-dialkilakrilamidų, N-vinilpirolidono arba jų mišinių.

8. Suspenduotų kietų medžiagų dispersijos flokuliacijos būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad atlieka
10 (a) pridėjimą prie dispersijos 0,1-100 milijoninių dalių šlyties deformacija nepaveikto vandenyje tirpaus šakoto polimerinio nejoninio flokulianto, turinčio bent vieną nejoninį monomerą su dviguba jungtimi ir šakojimąsi sąlygojančios priemonės kiekis jame yra 4-
15 80 milijoninių dalių, skaičiuojant pradiniam monomero kiekiui, kurio klampa tirpale yra bent 1,8 mPa, matuojant Brukfildo viskozimetru su VL-perėjimu, esant 25°C temperatūrai, 0,1 masės % polimero koncentracijai 1 M NaCl ir 60 aps/min, ir (b) suspenduotų kietų medžiagų dispersijos ir polimerinio flokulianto mišinio
20 nuvandeninimą.

9. Būdas pagal 4 arba 8 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dispersijoje biologiškai apdoroja dumb-
25 lą.

10. Šlyties deformacija nepaveikto vandenyje tirpaus anijoninio šakoto polimerinio flokulianto, kurio klampa tirpale yra bent 3 mPa, matuojant Brukfildo viskozimetru su VL-perėjimu, esant 25 C temperatūrai, 0,1 masės % polimero koncentracijai 1M NaCl ir 60 aps/min, gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad
30 vieno arba kelių vandenyje tirpių anijoninių polimerų su dviguba jungtimi polimerizaciją vykdo su bent viena šakojimąsi sąlygojančia priemone, kurios koncentracija
35 yra 4-80 molinių milijoninių dalių, skaičiuojant pra-

diniam polimero kiekiui, esant bent vienam kinetiniam grandinės nešikliui.

11. Būdas pagal 10 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
5 tuo, kad polimerinis flokuliantas yra polimeras, sudarytas iš vieno arba kelių monomerų su dviguba jungtimi, išskirtų iš (met)akrilo rūgščių, sulfoalkil(met)akrilo rūgščių, sulfuruotų styrenų, nesočių dikarboninių rūgščių, sulfoalkil(met)akrilamidų, nurodytų rūgščių
10 druskų ir pan.

12. Būdas pagal 11 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad polimerinis flokuliantas yra polimeras, sudarytas iš vieno arba kelių nejoninių monomerų, išrinktų
15 iš akrilamido, N-alkilakrilamidų, N,N-dialkilakrilamidų, metakrilamidų, vinilacetato, alkil(met)akrilatų, akrilonitrilo, N-vinilmetilacetamido ir N-vinilpirolidono.

13. Vandens atskyrimo nuo suspenduotų kietų medžiagų dispersijos būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad atlieka (a) pridėjimą prie kietų medžiagų dispersijos 0,1-50000 milijoninių dalių šlyties deformacija nepaveikto vandenyje tirpaus anijoninio polimerinio
20 flokulianto, kurio klampa tirpale yra bent 3 mPa, matuojant Brukfildo viskozimetru su VL-perėjimu, esant 25°C temperatūrai, 0,1 masės % polimero koncentracijai 1 M NaCl ir 60 aps/min, ir šakojimąsi sąlygojančios priemonės kiekis jame yra 4-80 milijoninių dalių, skaičiuojant pradiniam polimero kiekiui, ir (b) suspenduotų
30 kietų medžiagų dispersijos ir anijoninio polimerinio flokulianto mišinio nuvandeninimą.

14. Būdas pagal 13 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
35 tuo, kad polimerinis flokuliantas yra anijoninis polimeras, gautas iš vieno ar kelių monomerų su dviguba jungtimi, išrinktų iš (met)akrilo rūgščių, sulfoal-

kil(met)akrilo rūgščių, sulfuruotų stirenų, nesočių dikarboninių rūgščių, sulfoalkil(met)akrilamidų, nurodytų rūgščių druskų ir pan.

- 5 15. Būdas pagal 13 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad polimerinis flokuliantas yra anijoninis poli-
meras, gautas iš akrilamido, N-alkilakrilamidų, N,N-
dialkilakrilamidų, metakrilamidų, vinilacetato, alkil
(met)akrilatų, akrilonitrilo, N-vinilmetilacetamido ir
10 N-vinilpirolidono.