

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3694**

(51) Int.Cl.⁵: **C08F 20/10,
C08F 20/52,
C08F 26/10,
C02F 1/56**

(21) Paraiškos numeris: **IP1576**

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

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

(45) Patent paskelbimo data: **1996 02 26**

(60) SU duomenys: **SU 4894743, 1991 03 22**

(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) Patent savininkas:

**AMERICAN CYANAMID COMPANY, One Cyanamid Plaza, Wayne, New Jersey 07470,
US**

(74) Patentinis patikėtinis:

Reda Žabollėnė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Vandenyje tirpus anijoninio polimerinio flokuliavimo būdai

(57)

Referatas:

Šis išradimas nagrinėja nepasiduodančių šlyties deformacijai didelio molekulingumo, didelio šakotumo vandenyje tirpių polimerų gavybos būdą. Šis būdas pagrįstas tuo, pilomerizuojami vandenyje tirpstantys monomerai, turintys dvigubą jungtį, su bent viena šakotumą didinančia priemone, turinčia 4-80 molinių dalių milijonui, perskaičiavus į pradinį monomero turinį, esant bent vienam kinetinės grandinės kėlikliui, kurio kiekio užtektu suteikti šakotam polimeriniam flokuliavimui didesnę kaip 30% tirpumo koeficientą.

Šis išradimas nagrinėja nepasiduodančių šlyties deformacijai didelio molekulingumo, didelio šakotumo vandenyje tirpių polimerų gavybos būdą.

5 Nusodinimas dribsnių pavidaliu (flokuliacija) yra viena iš skystos ir kietos fazių atskyrimo formų, padedanti iš skysčių pašalinti smulkiausias daleles suspenduotų dalelių aglomeracijos būdu padidinant matmenis, ir jis dažnai taikomas išeinančiam srautui reikiamai nuskaidrinti.

15 Flokuliacija gali būti atliekama cheminėmis priemonėmis, pavyzdžiui, pridedant flokulianto. Sintetiniai organiniai polimeriniai flokulantai pradėti taikyti pramonėje jau nuo 30-ųjų metų. Specialistai pažymi, kad kaip flokulantai ypač geri yra didelio molekulingumo polimerai, tirpstantys vandenyje. Specialistams žinoma daugelis vandenyje tirpių didelio molekulingumo polimerinių flokulantų.

20 Kaip flokulantai pertekliniam dumblui perdirbti kartais sėkmingai buvo naudojami vandenyje tirpūs polimerai. Tačiau šiuolaikinis požiūris į gamtos apsaugą, dumblo deginimo ir transportavimo kaštai primygtinai verčia gerinti įprastų linijinių flokulantų efektyvumą ir kurti flokuliantus, leidžiančius susidaryti kekui, turinčiam daug kietų dalelių.

30 Šis išradimas siūlo naujo didelio šakotumo didelio molekulingumo vandenyje tirpstančio flokulianto gavybos būdą, naudojančią funkcinių monomera, tokį kaip metilenbisakrilamidas, polietilenglikolio dimetakrilatas, vinilakrilmidas ir pan., kaip šakotumą didinančią priemonę. Anksčiau aprašyti keli bandymai, siekiantys gauti didelio molekulingumo šakotus vandenyje tirpstančius polimerus. JAV patente 405 9522 Zweigle vardu aprašytas šakotumą didinančios priemonės taikymas visiškai su-

siūtai sistemai gauti, tačiau šiuo būdu gauti floku-
liantai netirpsta vandenyje ir todėl yra neefektyvūs.
JAV patente 2698 037 Mooa ir kt. vardu aprašyti šakoti
katijoniniai homopolimerai, gauti polifunkciniu šakotumu
5 didinančia priemone, nereguliuojant molekulinės masės
arba nesant kinetinės grandinės kėliklio. Specialistai
gerai žino, kad tokių katijoninių homopolimerų moleku-
linis svoris ribotas, bet kartu gali susidaryti dides-
nio molekulingumo polimerai, besikopolimerizuojant ka-
10 tijoniniams monomerams su akrilamidais. Aukščiau mi-
nėtuose patentuose nieko nepasakyta apie produktų mole-
kulinių svarių.

Prancūzijos patente 22 589 145 Pech vardu aprašytas ša-
15 kotas kopolimeras, gautas polimerizacijos būdu tirpale,
esant labai aktyviam kinetinės grandinės kėlikliui. Ta-
čiau patente aprašytų polimerų molekulinė masė yra
mažesnė kaip 1 milijonas, esant 2200-360 mPa tirpalo
klampumui, kai polimero koncentracija 20%, o tai reišk-
20 kia, kad iš tikrųjų šie polimerai yra mažo molekulin-
gumo kopolimerai. Šio išradimo paties mažiausio moleku-
linės masės polimeras turi gerokai didesnę molekulinę
masę (daugiau kaip 1 milijoną), tą rodo polimero tir-
palo klampumas.

25 Be kita ko patentų aprašymuose pateikiami susietų po-
limerinių grandinių šlyties deformacijos taikymo būdai,
kuriais siekiama gauti būtiną tirpumą vandenyje. JAV
patente 4 705 640 Whittaker vardu aprašoma vandenyje
30 netirpstančio polimerinio gėlio šlyties deformacija,
kai jis fiziškai suardomas iki tokio lygio, kad tampa
tirpus vandenyje. Rekomenduojamas ardymo būdas yra me-
chaninis, esant dideliame skaldančiojo tipo poveikiui,
pavyzdžiui, atskiestus polimero tirpalus veikiant
35 20000 aps/min. greičiu besisukančiomis mentėmis suardy-
mas (kaip pareiškama) pagerina flokuliacinę sugebė-
jimą, nes padidėja polimerų efektyvusis joniškumas.

Efektyviojo joniškumo didėjimas kiekybiškai charakterizuojamas matuojant joniškumo didėjimą $(JD:JD=(SPD-JIS)/JPS*100$, kur JPS-joniškumas po suskaldymo ir JIS-joniškumas iki suskaldymo. Joniškumas gali būti nustatomas koloidiniu titravimu, aprašytu tame pačiame patente, taip pat pagal JAV patentą 4 720 346 Flesher ir kt. vardu, kur aprašomas vandeninių suspensijų kietųjų dalelių flokuliacijos būdas naudojant polimerinę medžiagą nedidelių dalelių, o ne tikrojo tirpalo pavidalu. Patente Flesher ir kt. vardu taip pat nurodoma, kad yra būtina susiūtos polimerinės medžiagos šlyties deformacija, kad polimero joniškumo didėjimo reikšmė siektų 15-70%, nes polimerai, turintys labai mažą JD reikšmę, neduoda reikiamos naudos.

Flesher ir bendraautoriai nusako šlyties deformaciją, kaip deformaciją, sukuriama, analitiškai suteikiant polimerams tokių savybių kaip JD, o vėliau pritaikant polimerus šiam išradimui. 11 psl. 3-10 eilutėse Flesher ir bendraautoriai, taip pat nurodo, kad būtinos daug didesnės flokulantų koncentracijos, kartais didesnės daugiau kaip 20%, kad būtų galima pasiekti flokulantų nuosėdų optimalų stabilumą, lyginant su įprastais vandenyje tirpstančiais linijiniais polimerais.

Flesher nurodo, kad šakoti kopolimerai gali būti gautami, panaudojus kinetinės grandinės kėliklius, tokius kaip izopropanolis ir merkaptioetanolis, derinyje su susiuvamomis priemonėmis. Tačiau nepateikiama jokių pavyzdžių, ir atrodo visiškai neįtikėtina, kad Flesher rastos kompozicijos atitinka kompozicijas, paskelbtas šiame išradime, kurios pralenkia Flesher duomenis, ir yra daug paprasčiau jas naudoti.

JAV patente 4 759 856 Farrar vardu 6 psl. 1-6 eilutėse taip pat nurodoma, kad būtina susiūtus polimerus (kuruos priešingu atveju reiktų atmesti arba kurie turėtų

silpnų flokuliuojančių savybių) paveikti šlyties deformacija, kad būtų galima gauti formų, turinčių labai gerų flokuliuojančių savybių. Patente nurodyta tokia šlyties deformacija, dėl kurios polimero joniškumo didėjimo reikšmė mažiausiai 15%, geriau bent 30%, paprastai bent 50% gaunama, veikiant šlyties deformacijai, kad būtų gautas efektyvus polimerinis flokuliantas.

10 Mūsų netikėtai rasta, kad didelio molekulingumo, didelio šakotumo vandenyje tirpstantys polimeriniai flokuliantai gali būti gaunami, netaikant aukštesnio lygio šlyties deformacijos, ir nepriklauso nuo joniškumo didėjimo reikšmės. Šio išradimo būdu gauti polimeriniai
15 flokuliantai veikiami tik minimalios šlyties deformacijos, reikalingos tik tam, kad sukeltų polimero solubilizaciją, jeigu jis neįra arba įra labai silpnai. Šio išradimo polimeriniai flokuliantai, dažnai esant labai mažoms jų pačių koncentracijoms, pralenkia žinomo technikos lygio flokuliantus, sudarydami keke didelį kiekį kietųjų dalelių. Be to, šio išradimo polimeriniai flokuliantai ir jų mišiniai pigesni ir patogesni naudoti, lyginant su žinomo technikos lygio flokuliantais ar reikalaujančiais iš vartotojo prieš naudojimą taikyti
20 įrenginius šlyties deformacijai sukurti, kad būtų pasiektas būtinas optimalus flokuliuojantis veikimas, o tai padidina operacijos laiką ir kainą.

Šis išradimas leidžia gauti tikrus vandenyje tirpstančius didelio šakotumo, didelio molekulingumo polimerus, ypač naudingus kaip cheminius flokuliantus. Šio išradimo polimerai gaunami, naudojant šakotumą didinančią priemonę ir esant kinetinės grandinės kėlikliui, kai gaunamas didelio šakotumo ir vandenyje tirpstantis produktas. Be to, išradimo polimerams nereikalinga reguliuojamoji šlyties deformacija, kad būtų pasiektas optimalus efektyvumas, o tai mažina jų kainą. Rasta,

kad dabartinis išradimas ypač taikytinas, kai yra naudojami šakoti kopolimerai, tarp jų akrilamidą ir bet vieną anijoninį monomerą su dviguba jungtimi.

5 Trumpas išradimo esmės išdėstymas

Pagal dabartinį išradimą gaunami nepaveikti šlyties deformacijos anijoniniai tirpstantys vandenyje šakoti polimeriniai flokulantai. Šio išradimo aprašyme, taip pat lydinčioje išradimo apibrėžtyje terminas "nepaveiktas šlyties deformacijos" nereiškia, kad nėra įprasto maišymo, taikomo polimerui disperguoti. Pavyzdžiui, žemiau aprašytas maišymas magnetine maišykle nereiškia, kad polimeras "paveiktas šlyties deformacijos", ir net po 2 val. maišymo polimeras bus "nepaveiktas šlyties deformacijos" išradimo pretenzijų ribose.

Dabartinis išradimas siūlo nepaveikto šlyties deformacijos tirpstančio vandenyje šakoto polimerinio flokulianto gavybos būdą pagal aukščiau nurodytą apibrėžimą, pasireiškiantį vieno arba kelių anijoninių monomerų, turinčių dvigubą jungtį polimerizacija su bent viena šakotumą didinančia priemone, kurią sudaro 4-80 molinių dalių milijonai, perkaičiavus į pradinį monomero turinį, esant bent vienam kinetinės grandinės kėlikliui.

Rekomenduotina, kad šiuo atveju būtų pridedama šakotumą didinanti priemonė, turinti 20-80 molinių dalių, perkaičiavus į pradinį monomero turinį.

Dabartinis išradimas siūlo nepaveikto šlyties deformacijos vandenyje tirpstančio šakoto anijoninio flokulianto gavybos būdą pagal anksčiau nurodytą apibrėžimą, pasireiškiantį vieno arba kelių anijoninių momentų, turinčių dvigubą jungtį, polimerizacija su bent viena šakotumą didinančia priemone, turinčia 4-80 molinių

dalių milijonui, perkaičiavus į pradinį monomero turinį, esant bent vienam kinetinės grandinės kėlikliui.

Smulkus išradimo aprašymas

5

Didelio molekulingumo nepaveikti šlyties deformacijos didelio šakotumo vandenyje tirpstantys polimeriniai flokulantai gaunami gryną arba turinčių komonomerų anijoninių monomerų, turinčių dvigubą jungtį, polimerizacijos būdu, esant šakotumą didinančios priemonės ir kinetinės grandinės kėliklio optimaliam santykiui.

Šio išradimo anijoniniai monomerai pasirenkami iš dvigubą jungtį turinčių anijoninių junginių. Paprastai šie junginiai turi (met)akrilinių rūgščių, sulfoalkil(met)akrilinių rūgščių, sulfonuotų styrenų, neprisotintų dikarboninių rūgščių, sulfoalkil(met)akrilamidų, išvardintų rūgščių druskų ir pan.

Tokie dvigubas jungtis turintys monomerai gali būti taip pat kopolimerizuojami ir gaunami anijoniniai kopolimerai. Šiame išradime taikomi anijoniniai kopolimerai turi, pavyzdžiui, akrilamidinio monomero 1-99 svorio dalis ir 99-1 anijoninio kopolimero svorio dalis. Rekomenduojama, kad kopolimeras turėtų 10-90 svorio dalis akrilamidinio monomero ir 90-1 anijoninio komonomero svorio dalį.

Monomerų polimerizacija atliekama, esant polifunkcinei šakotumą didinančiai priemonei, susidarant šakotam homopolimerui arba kopolimerui. Polifunkcinė šakotumą didinanti priemonė turi junginių, turinčių bent dvi dvigubas jungtis, turinčių dvigubą jungtį ir galinčią dalyvauti reakcijoje grupę arba dvi galinčias dalyvauti reakcijoje grupes. Polifunkcinės šakotumą didinančios priemonės turi nors kiek tirpti vandenyje. Tokių junginių, turinčių bent dvi dvigubas jungtis, pavyzdžiai

turi metilbisakrilamido, metilenbismetakrilamido, polietilenglikolio diakrilato, polietilenglikolio dimetakrilato, N-vinilakrimalido, divinilbenzeno triakrilamonio druskų, N-metilalilakrilamido ir pan. Polifunkcinės šakotumą didinančios priemonės, turinčios bent vieną dvigubą jungtį ir bent vieną galinčią dalyvauti reakcijoje grupę, turi glicidilakrikato, akroleino, hidroksimetilakrilamido ir pan. Polifunkcinės šakotumą didinančios grupės, turinčios bent dvi galinčias dalyvauti reakcijoje grupes turi aldehydų, tokių kaip glioksalis, diepoksi išvestiniai, epichlorhidrinai ir pan.

Šakotumą didinančių priemonių reikia naudoti tiek, kad užtikrintai galima būtų gauti didelio šakotumo produktą. Šakotumą didinančios priemonės siūlomas kiekis sudaro 4-80 molinių dalių milijonui, perskaičiavus į pradinį monomero turinį. Jos pridedama tiek, kad sukeltų pakankamą polimerinės grandinės šakojimąsi.

Realizuojant dabartinį išradimą, didelę reikšmę turi molekulinį svorį modifikuojantis optimalios koncentracijos kinetinės grandinės kėliklis, kurio pridedama tiek, kad būtų galima reguliuoti polimero gaminimąsi ir tirpumą vandenyje. Nesant kinetinės grandinės kėliklio, net ir ypač mažo jo kiekio, pvz., 5 dalių milijonų, šakotumą didinančios priemonės pridėjimas gali sukelti polimero susiuvimą ir jo netirpumą vandenyje. Tačiau šis išradimas leidžia gauti tirpius didelio šakotumo kopolimerus, naudojant optimalius kiekius kinetinės grandinės kėliklio derinyje su šakotumą didinančia priemone. Specialistai žino daug tokių kinetinės grandinės kėliklių, kurie turi spiritų, merkaptanų, tiourėgščių, fosfitų ir sulfitų, tokių kaip izopropilo spiritas ir natrio hipofosfitas, bet gali būti panaudoti ir kiti kinetinės grandinės kėlikliai.

Norint gauti didelio šakotumo vandenyje tirpstantį produktą, nepaprastai svarbu naudoti optimalios koncentracijos kinetinės grandinės kėliklį. Pridėjus labai nedidelius kinetinės grandinės kėliklio kiekius, susidaro netirpus polimerinis produktas, o esant kinetinės grandinės kėliklio pertekliui, susidaro labai mažo klampumo tirpale produktas, t.y. mažo molekulinio svorio.

10 Anijoninių polimerų atveju kinetinės grandinės kėliklio pridedama tiek, kad būtų gaunami polimerai, kurių tirpalo klampumas yra atitinkamai bent 1,9 mPa ir bent 3 mPa, išmatavus Brukfildo viskozimetru su VL-reduktoriumi, esant 25°C temperatūrai, 0,1% svorio polimero koncentracijai, 1M NaCl, 60 aps/min. Taip gaunamas reikalingas klampumas.

Praktiškai polimerizacija gali būti atliekama kaip polimerizacija gėlyje arba kaip polimerizacija emulsijoje (suspensijoje). Specialistai gerai žino abu būdus.

Polimerizacijai emulsijoje reikalinga paruošti dvi fazes. Vandeningą fazę turi monomero $-(\text{q})$, šakotumą didinančios priemonės ir kinetinės grandinės kėliklio dejonizuoto vandens tirpale, taip pat ir kitų specialistams gerai žinomų priedų, tokių kaip stabilizatoriai ir pH reguliariai. Aliejinę fazę reiškia netirpstanti vandenyje paviršiaus aktyviųjų medžiagų angliavandenilyje tirpalą. Po to vandeningą ir aliejinę fazę sumaišomos ir homogenizuojamos įprastame įrenginyje, kol gaunamos apie 1 mikrono dydžio dalelės ir visos masės būtinas klampumas. Po to emulsija perpilama į tinkamą indą, kuriame ji maišoma ir apie 30 min. pučiamas azotas. Kad prasidėtų polimerizacija, po to į tirpalą nepertraukiamai dedama polimerizacijos iniciatoriaus, tokio kaip natriometabisulfitas. Polimerizacijos temperatūra dėl savo šilumos kyla iki būtino

lygio ir aušinant palaikoma tokio lygio iki to momemto, kai aušinti daugiau nereikia. Galutinis emulsinis produktas atšaldomas iki 25°C temperatūros.

- 5 Pagal įprastą polimerizacijos gėlyje metodiką monome-
ras (-ai), šakotumą didinanti priemonė ir kinetinės
grandinės kėliklis ištirpinami dejonizuotame vandenyje
ir nustatoma pH reikšmė. Tirpalas supilamas į poli-
merizacijos indą ir esant 6°C temperatūrai perpučiamas
10 azotu. Po to pridedama iniciatoriaus, dėl polimerizaci-
jos šilumos temperatūra pakyla iki maksimalios reikš-
mės. Kai pasiekama maksimali temperatūra, mišinys 8 va-
landas dedamas į 70°C temperatūros krosnį. Gautas gėlis
smulkinamas į slieko pavidalo granules, džiovinamas ore
15 ir sutrinamas į miltelius.

Vandeninei ir aliejinei fazėms stabilizuoti gali būti
vartojami įprasti priedai. Tinkami priedai yra amonio
sulfatas, etilendiaminotetraacto rūgštis (dinatrio drus-
20 ka) ir dietilentriaminopentaacetatas (pentanatrio drus-
ka). (žr. Современная энциклопедия пластмасс, 88, Мак Гроу
Хил, X 1987, 147-148 pusl.).

Polimerizacijai pradėti gali būti naudojami visi žinomi
25 inicitoriai. Šiam išradimui kaip iniciatoriai tinka
azobidobutironitrilas, natrio sulfitas, natrio meta-
bisulfitas, 2,2-azobis (2-metil-2-aminopropan) dichlor-
hidratas, amonio persulfatas, geležies heksahidra-
tas (II) - amoniosulfatas ir pan. Monomerų, turinčių
30 dvigubą jungtį, polimerizacijai galima naudoti orga-
ninius peroksirus. Šiame išradime ypač naudingas yra
tret-butilo hidroperoksidas (žr. Современная энцикло-
педия пластмасс, 88, Мак Гроу Хил, X 1987, 165-168 pusl.).

35 Gautas produktas yra nepaveiktas šlyties deformacijos
didelio molekulingumo didelio šakotumo vandenyje tirps-
tantis anijoninis polimeras, ypač taikytinas kaip che-

minis flokuliantas ir nereikalaujantis naudoti reguliuojamos šlyties deformacijos, kad būtų gautas optimalus efektyvumas.

5 Šio išradimo flokuliacijos ir nuvandeninimo stadijos, kad būtų atskirtas vanduo nuo suspenduotų kietųjų medžiagų dispersijos, realizuojamos į tirpalo suspensiją pridedant nepaveikto šlyties deformacijos didelio molekulingumo vandenyje tirpstančio anijoninio polimerinio flokuliante, po to įprastame įrenginyje vandeniui atskirti iš suspensijos atskiriamas vanduo ir gaunamas krištolinio skaidrumo ištekantis srautas.

15 Šio išradimo produktai taikomi pačioms įvairiausioms kietųjų medžiagų ir skysčių atskyrimo operacijoms atlikti, optimizuojant tokias operacijas. Polimeriniai flokuliantai gali būti taikomi suspenduotoms kietosioms medžiagoms ir kitoms pramoninėms nuosėdoms nuvandeninti, celiuliozės suspensijoms džiovinti, pavyzdžiui, gaunamoms popieriaus pramonėje, taip pat įvairioms neorganinėms suspensijoms nusodinti.

25 Žemiau yra išradimą iliustruojantys pavyzdžiai. Pa-teikti pavyzdžiai jokių būdu neskirti išradimui riboti.

1-3 pavyzdžiai

Polimerizacijos būdu emulsijoje gaunamas anijoninis kopolimeras amonioakrilat-akrilamidas. Vandeningoje fazėje gaunama 107-juose g dejonizuoto vandens ištirpinus 30 291,1 gramo prekinio monomerinio akrilamido (50%), 64 g akrilinės rūgšties, 2,1 g izopropilo spirito, kaip kinetinės grandinės kėliklio, 1,5 g 0,209%-inio metilenbisakrilamido kaip šakotumą didinančios priemonės, 35 0,6 g etilendiamintetraacto rūgšties dinatrio druskos kaip chelatinės priemonės ir 1,3 g 20%-inio tetrabutilo

hidroperoksido kaip polimerizacijos iniciatoriaus. Pridėjus 4,49 g amonio hidroksido, gaunamas 6,5 pH.

5 Aliejinė fazė gaunama, ištirpinus 17,5 g sorbito mono-
oleato 178,5 gramuose bekvapio parafino aliejaus.

Vandeninė ir aliejinė fazės sumaišomos ir homogenizuojamos, kol gaunamos beveik mikrono dydžio dalelės.

10 Po to emulsija pilama į litrinę trikaklę apvalią kolbą, kurioje yra maišyklė, vamzdelis azotui pūsti, linija, kuria pilamas natriometabisulfitas, ir termometras.

Emulsija išmaišoma, perpučiama azotu ir nustatoma 25°C
15 (+1°C) temperatūra. Perpūtus 0,028 ml/min. greičiu 30 minučių, pilamas 0,8% natrio metabisulfito tirpalas (NMB). Polimerizacija vyksta, išskirdama šilumą; ir reakcijos temperatūra reguliuojama, aušinant lediniu vandeniu. Kai vėsinti nebereikia, 0,8% NMB tirpalas
20 pilamas greičiau ir temperatūrai palaikyti naudojamas šildomas apvalkalėlis. Visa polimerizacija vyksta 4-5 valandas. Gautas emulsinis produktas po to atšaldomas iki 25°C temperatūros. Bandytas kartojamas, bazinio monomero atžvilgiu keičiant izopropanolio spirito (IPS) ir metilbisakrilamido (MBA) kiekius. Nustatomas tirpalo klampumas. Gauti rezultatai pateikti žemiau esančioje
25 1 lentelėje. Nustatomas paruošto emulsinio tirpalo klampumas. Vandeninis 0,2% emulsinio produkto tirpalas gaunamas disperguojant 1,7 g 34%-inio emulsinio produkto litrinėje cheminėje stiklinėje, kurioje yra 298 g
30 dejonizuoto vandens ir 0,2 g skaidančios paviršiaus aktyvios medžiagos. Dispersija išmaišoma magnetine maišykle, turinčia 6 cm ilgio ir 1 cm diametro magnetinį strypą, 250 aps./min. greičiu. Po to tirpalas at-
35 skiedžiamas vandeniu iki 0,1 % koncentracijos.

- Palyginimui taip pat gaunamas 0,1 %-inis tirpalas, paveiktas šlyties deformacijos. Nepaveiktas šlyties deformacijos 0,1%-inis tirpalas, gautas iš 0,2%-inio tirpalo (žr. aukščiau), supilamas į 30 uncijų (0,9 l)
- 5 Uaringo maišytuvo stiklinį indą, kurio diametras apie 7 cm, ir kuris turi 4 besisukančias mentes, kurių diametras apie 4 cm, be to, dvi mentės nukreiptos 30° kampu žemyn, o dvi mentės nukreiptos 30° kampu aukštyn. Menčių storis 1 mm, ir jos dvi valandas sukasi
- 10 12100 aps./min. greičiu. Visą dviejų valandų šlyties deformacijos veikimo periodą palaikoma 25°C arba žemesnė temperatūra. Nustatomas paruošto tirpalo, gauto 100 g 0,1%-inio paveikto ir nepaveikto šlyties deformacijos polimero tirpalo pridėjus 5,84 g natrio chlorido ir 15 min. lėtai maišius, klampumas. Po to klampumas nustatomas IVT modelio Brokfylde viskozimetru su VL-reduktoriumi, esant 25°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) temperatūrai ir 60 aps/min.
- 20 Po to bandomas anijoninio kopolimero sugebėjimas nusodinti molių šia metodika. Litriniam graduotame cilindre 800 g dejonizuoto vandens dvi valandas mirkoma 20 g molio (kaolinitas). Pagal anksčiau nurodytą metodiką gaunamas 0,2%-inis (natrioakrilat-akrilamido) kopolimero tikrasis tirpalas. 300 g dejonizuoto vandens disperguojama 1 g 0,2%-inio polimero vandeninio tirpalo ir po to per 4 s grįžtamaisiais-slenkamaisiais perforuoto stūmoklio judesiais sumaišoma su 800 g molio suspensijos. Pažymimas laikas, per kurį flokuluoto molio
- 25 paviršius graduotame cilindre nusileidžia nuo 1000 ml žymės iki 600 ml žymės (14,1 cm).
- 30

- Nusėdimo greitis (cm/s) skaičiuojamas nusėdimo atstumą (14,1 cm) dalijant iš užregistruoto laiko. Gauti rezultatai, taip pat sudėties duomenys pateikti žemiau esančioje 1 lentelėje.
- 35

1 lentelė

Molio flokuliacija amonioakrilat-akrilamido kopolimerais

Pvz.	MBA		IPS	T.K.	T.K. (P)	Nusėdimo greitis cm/s	
	d/mln. (svorio)	d/mln. (mol)				Be posl.	Su posl.
1	15	6,9	0	2,39	2,92	0,147	0,290
1	15	6,9	1,0	3,09	-	0,979	-
1	15	6,9	1,5	4,21	-	1,240	-
2	25	11,6	0	1,95	2,11	0,130	0,160
2	25	11,6	1,0	2,14	-	0,367	-
2	25	11,6	1,5	3,55	-	0,691	-
3	50	23,2	0	1,64	1,51	0,112	0,111
3	50	23,2	1,0	1,53	-	0,152	-
3	50	23,2	1,5	1,91	-	0,224	-

5

MBA -metilenbisakrilamidas

d/mln. (svorio) - dalys milijonui pagal svorį

IPS - izopropanolis

T.K. - tirpalo klampumas

10 (P) - paveiktas šlyties deformacijos

* - kontrolinis pavyzdys

d/mln (mol.) - dalys milijonui moliais

15

Iš 1 lentelės aišku, kad tirpius anijoninius didelio šakotumo kopolimerinius flokuliantus galima gauti ne-naudojant griozdiško ir brangaus įrenginio šlyties deformacijai sukelti. Dar daugiau, iš lentelės aiškiai matyti, kad šio išradimo nepaveikti šlyties deformacijos anijoniniai didelio šakotumo kopolimerai flokuliantai gerokai pralenkia paveiktus šlyties defor-

macijos žinomo technikos lygio anijoninius polimerus, pagreitindami suspenduotų kietųjų dalelių nusodinimą, esant daug mažesniems flokulantų kiekiams.

5 4-12 pavyzdžiai

Pakartota 1 pavyzdžio metodika, amonio akrilatą pakeitus kitais monomerais: 4) akrilo rūgštimi, 5) metakrilo rūgštimi, 6) natriosulfoetilmetakrilatu, 7) natriometakrilatu, 8) itakono rūgštimi, 9) natrioitakonatu, 10) 2-akrilamido-2-metilpropansulfonato natrio druska, 11) sulfopropilakrilato natrio druska ir 12) natrioakrilato ir akrilo rūgšties mišinys taikomi kaip anijoniniai monomerai.

15

Gauti nepaveikti šlyties deformacijos vandenyje tirpstantys šakoti anijoniniai polimeriniai flokulantai analogiškai 1 pavyzdžio flokulantams.

20 13-18 pavyzdžiai

Pakartota 1 pavyzdžio metodika, akrilamidą pakeitus įvairiais nejoniniais monomerais. Naudojami šie nejoniniai monomerai: 13) metakrilamidas, 14) N-vinilmetakrilamidas, 15) N-vinilmetilformamidas, 16) vinilacetatas 17) N-vinilpirolidonas ir 18) akrilamino ir metakrilamido mišinys. Gauti nepaveikti šlyties deformacijos vandenyje tirpstantys šakoti anijoniniai polimeriniai flokulantai yra analogiški 1 pavyzdžio flokulantams.

30

19-21 pavyzdžiai

Pakartota 1 pavyzdžio metodika, naudojant joninius monomerus. Naudojami šie anijoniniai monomerai: 19) natrioakrilatas, 20) akrilo rūgštis ir 21) natrioakrilato ir akrilo rūgšties mišinys. Gauti nepaveikti

35

šlyties deformacijos labai stabilūs vandenyje tirpstantys šakoti anijoniniai homokopolimeriniai flokulantai.

5 22-28 pavyzdžiai

10 Pakartota 1 pavyzdžio metodika, varijuojant šakotumą didinačia priemone. Vietoj metilbisakrilamido naudojami šie junginiai: 22) metilenbismetakrilamidas, 23) polietilenglikolio diakrilatas, 24) polietilenglikolio dimetakrilatas, 25) N-vinilakrilamidas, 26) glicidilakrilatas, 27) glioksalis ir 28) akroleinas. Gauti nepaveikti šlyties deformacijos vandenyje tirpstantys šakoti anijoniniai polimeriniai flokulantai, analogiški 1 pavyzdžio flokulantams.

15

29 pavyzdys

20 Pakartota 1 pavyzdžio metodika, vietoj izopropilinio spirito kaip kinetinės grandinės kėliklį naudojant natrio hipofosfitą. Gautas nepaveiktas šlyties deformacijos vandenyje tirpstantis šakotas polimerinis anijoninis flokuliantas.

25

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Nepaveikto šlyties deformacijos vandenyje tirpstančio šakoto katijoninio polimerinio flokuliante, kuri
 5 charakterizuoja bent 1,8 mPa tirpalo klampumas, matuojant Brukfildo visozimetru su VL-reduktoriumi, esant 25°C temperatūrai, 0,1 % svorio 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 polimerizuojamas vienas
 10 arba keli katijoniniai vandenyje tirpstantys monomerai, turintys dvigubą jungtį, su bent viena šakotumą didinančia priemone, turinčia 4 - 80 molinių dalių milijonui, perskaičiavus į pradinį monomero turinį, esant bent vienam kinetinės grandinės kėlikliui, kurio kiekio
 15 užtektų suteikti šakotam polimeriniam flokuliantui didesnę kaip 30% tirpumo koeficientą.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad polimerinis flokuliantas reiškia polimerą,
 20 gautą iš vieno ar kelių monomerų, turinčių dvigubą jungtį, išrinktą iš akrilamido, metakrilamido, N-alkilakrilamido, N,N-dialkilakrilamidų, N-vinilnietilacetamido, N-vinilmetilformamido, vinilacetato, N-vinilpiralidono, N,N-dialkilaminoalkilakrilatų arba metakrilatų
 25 ir jų ketvirtinių druskų arba druskų su rūgštimis arba dialildimetilamonio 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 reiškia polimerą, susidariusį iš akrilamido ir bent vieno katijoninio monomero derinio.
 30

4. Vandens nuo suspenduotų kietųjų medžiagų dispersijos atskyrimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad
 35 (a) į dispersiją 0,1 - 50000 dalių milijonui kietųjų medžiagų dispersijos dalių prideda nepaveikto šlyties deformacijos vandenyje tirpstančio šakoto katijoninio

polimerinio flokuliando, turinčio tirpalo klampumą bent 1,8 mPa, matuojant Brukfildo viskozimetru su VL-reduktoriumi, esant 25°C temperatūrai, 0,1 % svorio polimero koncentracijai, 1 M NaCl ir 60 aps/min, tirpumo koeficientas apie 30% ir šakotumą didinančios priemonės kiekis 4 - 80 molinių dalių milijonui, perskaičiavus į pradinį monomero kiekį, ir (b) nuvandenina suspenduotų kietųjų medžiagų dispersijos ir polimerinio flokuliando mišinį.

10

5. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad polimerinis flokuliantas reiškia polimerą, susidariusį iš vieno ar kelių monomerų, turinčių dvigubą jungtį, pasirinktą 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 su rūgštimis arba jų dialidimetilamonio druskų su rūgštimis.

20

6. Nepaveikto šlyties deformacijos vandenyje tirpstančio šakoto nejoninio polimerinio flokuliando, turinčio bent vieną nejoninį monomerą, turintį jungtį ir šakotumą didinančios priemonės, kurios kiekis 4 - 80 molinių dalių milijonui, perskaičiavus į pradinį monomero kiekį, gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad atlieka polimerizaciją vieno ar daugiau vandenyje tirpstančio nejoninio monomero, turinčio dvigubą jungtį ir bent vienos šakotumą didinančios priemonės, kurios kiekis nuo 4 iki 80 molinių dalių milijonui, perskaičiavus į pradinį monomero kiekį, esant bent vienam kinetinės grandinės kėlikliui, kurio kiekio užtektų suteikti šakotam polimeriniam flokuliantui bent 1,9 mPa tirpalo klampumą, matuojant Brukfildo viskozimetru su

25

30

35

VL-reduktoriumi, esant 25°C temperatūrai, 0,1 % svorio polimero koncentracijai 1 M NaCl ir 60 aps/min.

- 5 7. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad polimerinis flokuliantas reiškia polimerą, susidariusį iš vieno ar kelių nejoninių monomerų, turinčių dvigubą jungtį, pasirinktą iš akrilamido, metakrilamidų, alilakrilamidų, N,N-dialkilakrilamidų, N-vinilpirolidono arba jų mišinių.
- 10 8. Suspenduotų kietųjų medžiagų dispersijos flokuliacijos būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad (a) prideda į dispersiją 0,1 - 100 dalių milijonui nepaveikto šlyties deformacijos vandenyje tirpstančio šakoto polimerinio nejoninio flokulianto, turinčio mažiausiai vieną nejoninį monomerą, turintį dvigubą jungtį, ir turinčio šakotumą didinančios priemonės, kurios kiekis 4 - 80 dalių milijonui, perskaičiavus į pradinį monomero kiekį, tirpalo klampumas yra mažiausiai 1,9 mPa, matuojant Brukfildo viskozimetru su VL-reduktoriumi, esant 25°C temperatūrai, 0,1 % svorio monomero koncentracijai, 1 M NaCl ir 60 aps/min, ir
- 20 (b) nuvandenina suspenduotų kietųjų medžiagų dispersijos ir polimerinio flokulianto mišinį.

25