



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006139051/15, 05.04.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.04.2005

(30) Конвенционный приоритет:
07.04.2004 US 60/559,958
07.04.2004 US 60/559,965
16.04.2004 EP 04445049.2
16.04.2004 EP 04445048.4

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2008

(45) Опубликовано: 10.08.2009 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 91/07350 A1, 30.05.1991. US 5964693 A,
12.10.1999. US 2003066617 A1, 10.04.2003. SU
1452789 A1, 23.01.1989. RU 2081060 C1,
10.06.1997.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 07.11.2006

(86) Заявка РСТ:
SE 2005/000489 (05.04.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2005/100241 (27.10.2005)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

МЭНКИН Гленн (US),
ТОКАРЗ Марек (SE),
ХАНССОН Фреди (SE)

(73) Патентообладатель(и):

АКЦО НОБЕЛЬ Н.В. (NL)

(54) ЗОЛИ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической промышленности и производстве бумаги. Способ получения водного золя на основе кремнезема включает взаимодействие ионообменной смолы в водородной форме с водным силикатом щелочного металла, имеющим рН выше 11, с образованием водной суспензии. Полученную водную суспензию перемешивают до тех пор, пока рН водной

фазы не установится в интервале от 5,0 до 8,0. После этого рН водной фазы доводят до рН выше 9. Ионообменную смолу отделяют от водной фазы либо после достижения рН в интервале от 5,0 до 8,0, либо после достижения рН выше 9. Предложенное изобретение позволяет получить золь на основе диоксида кремния, обладающий улучшенными характеристиками при использовании в качестве обезвоживающей и удерживающей

R U 2 3 6 3 6 5 5 C 2

R U 2 3 6 3 6 5 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2006139051/15, 05.04.2005**

(24) Effective date for property rights:
05.04.2005

(30) Priority:
07.04.2004 US 60/559,958
07.04.2004 US 60/559,965
16.04.2004 EP 04445049.2
16.04.2004 EP 04445048.4

(43) Application published: **20.05.2008**

(45) Date of publication: **10.08.2009 Bull. 22**

(85) Commencement of national phase: **07.11.2006**

(86) PCT application:
SE 2005/000489 (05.04.2005)

(87) PCT publication:
WO 2005/100241 (27.10.2005)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):
MEhNKIN Glenn (US),
TOKARZ Marek (SE),
KhANSSON Fredi (SE)

(73) Proprietor(s):
AKTsO NOBEL' N.V. (NL)

(54) SILICA-BASED SOLS, THEIR PREPARATION AND APPLICATION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in chemical industry and paper production. The method for preparation of aqueous silica-based sol includes the forming of aqueous suspension by the interreaction of ion-exchange resin in hydrogen form with aqueous alkali metal silicate having pH higher than 11. The obtained aqueous suspension is mixed until pH of aqueous phase settles in the range 5.0-8.0. After

that pH of aqueous phase is brought up to value higher than 9. The ion-exchange resin is separated from aqueous phase either after pH achieving the range 5.0-8.0 or after pH exceeding the value 9.

EFFECT: proposed method allows to obtain the silicon dioxide based sol with improved characteristics for its using in paper production as dewatering agent and retention aid.

21 cl, 13 tbl, 13 ex

Область техники

Настоящее изобретение в целом относится к водным золям на основе кремнезема, пригодным для использования в производстве бумаги. Более конкретно, изобретение относится к золям на основе кремнезема, их получению и применению в производстве бумаги. Настоящее изобретение предоставляет улучшенный способ получения золей на основе кремнезема с высокой стабильностью и содержанием SiO_2 , а также улучшенной обезвоживающей способностью.

Уровень техники

В производстве бумаги водную суспензию, содержащую целлюлозные волокна и возможные наполнители и добавки, называемые бумажной массой, подают в напорный ящик, который выбрасывает массу на формирующую сетку. Вода стекает из массы, так что на сетке образуется влажное бумажное полотно, и затем полотно обезвоживается и сушится в сушильной части бумагоделательной машины. В массу обычно вводят добавки, способствующие обезвоживанию и удерживанию, чтобы облегчить стекание воды и повысить адсорбцию мелких частиц на целлюлозных волокнах, чтобы они удерживались волокнами на сетке.

Золи частиц на основе кремнезема широко используются в качестве обезвоживающих и удерживающих добавок в комбинации с заряженными органическими полимерами. Такие системы добавок в настоящее время относят к наиболее эффективным добавкам, применяющимся в бумажной промышленности. Одним из параметров, влияющих на свойства и поведение золей на основе кремнезема, является удельная поверхность; стабильные высокоэффективные золи на основе кремнезема обычно содержат частицы с удельной поверхностью по меньшей мере $300 \text{ м}^2/\text{г}$. Другим параметром является число S , которое указывает степень образования агрегатов или микрогеля; более низкое значение S указывает на более высокую степень агрегирования. Хотя высокие площади поверхности и определенная степень образования агрегатов или микрогеля могут быть благоприятны с точки зрения качества, очень высокие площади поверхности и сильная агрегация частиц или образование микрогеля приводят к существенному снижению стабильности золей на основе кремнезема, тем самым делая необходимым предельное разбавление золей, чтобы избежать образования геля.

В патенте США 5368833 описан силиказоль, содержащий частицы кремнезема с удельной поверхностью в интервале от 750 до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, которые поверхностно модифицированы алюминием до степени замещения атомов кремния от 2 до 25% , причем золь имеет значение S в интервале от 8 до 45% . В указанном патенте раскрывается также способ получения силиказоля, который включает стадии подкисления раствора жидкого стекла до pH в интервале от 1 до 4 , подщелачивание кислого золя с содержанием SiO_2 в интервале от 7 до $4,5 \text{ мас.}\%$, выращивание частиц золя до удельной поверхности в интервале от 750 до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и проведение модифицирования золя алюминием.

В патенте США 5603805 описаны силиказоли со значением S в интервале от 15 до 40% , содержащие анионные частицы кремнезема, причем указанные частицы кремнезема необязательно модифицированы алюминием и имеют удельную поверхность в интервале от 300 до $700 \text{ м}^2/\text{г}$. В указанном патенте раскрыт также способ получения силиказоля, включающий стадии подкисления раствора жидкого стекла до pH в интервале от 1 до 4 , подщелачивание кислого золя с содержанием SiO_2 в интервале от 7 до $5 \text{ мас.}\%$; альтернативно подщелачивание кислого золя до

значения pH от 7 до 9 и увеличение размера частиц золя до удельной поверхности в интервале от 300 до 700 м²/г с последующей (необязательной) модификацией алюминием.

В публикации международной заявки на патент WO 98/56715 описан способ получения водного микрогеля из полисиликата, который включает смешивание водного раствора силиката щелочного металла с водной фазой вещества на основе кремнезема, имеющего pH=11 или меньше. Микрогель из полисиликата используется как флокулянт в комбинации с по меньшей мере одним катионным или амфотерным полимером при производстве целлюлозы и бумаги и для очистки воды.

В публикации международной заявки на патент WO 00/66492 описан способ получения водного золя, содержащего частицы на основе кремнезема, который включает подкисление водного раствора силиката до pH от 1 до 4, чтобы получить кислый золь, подщелачивание кислого золя на первой стадии подщелачивания, выращивание частиц подщелоченного золя в течение по меньшей мере 10 минут и/или тепловую обработку подщелоченного золя при температуре по меньшей мере 30°C, подщелачивание полученного золя на второй стадии подщелачивания и (необязательно) модифицирование золя на основе кремнезема, например, алюминием.

В патенте США 6372806 описан способ получения стабильного коллоидного кремнезема, имеющего значение S 20-50, причем указанный кремнезем имеет площадь поверхности более 700 м²/г, включающий: (а) загрузку в реактор катионообменной смолы, у которой по меньшей мере 40 процентов ионообменной емкости находится в водородной форме, причем в указанном реакторе имеются средства для отделения указанного коллоидного кремнезема от указанной ионообменной смолы; (b) загрузку в указанный реактор водного силиката щелочного металла, у которого мольное отношение SiO₂ к оксиду щелочного металла находится в интервале от 15:1 до 1:1, и pH составляет по меньшей мере 10,0; (с) перемешивание содержимого указанного реактора до тех пор, пока pH указанного содержимого не установится в интервале от 8,5 до 11,0; (d) установление pH содержимого указанного реактора выше 10,0, используя дополнительное количество указанного силиката щелочного металла; и (е) отделение полученного коллоидного кремнезема от указанной ионообменной смолы с одновременным удалением указанного коллоидного кремнезема из указанного реактора.

В патенте США 5176891 описан способ получения водорастворимых полиалюмосиликатных микрогелей с площадью поверхности по меньшей мере примерно 1000 м²/г, включающий стадии (а) подкисление разбавленного раствора силиката щелочного металла, содержащего примерно от 0,1 до 6 мас.% SiO₂, до pH от 2 до 10,5, чтобы получить поликремниевую кислоту с последующим (b) взаимодействием водорастворимого алюмината с поликремниевой кислотой до того, как поликремниевая кислота загустеет, так что получают продукт с мольным отношением глинозем/кремнезем больше примерно 1/100; и затем (с) разбавление реакционной смеси до того, как произойдет гелеобразование до эквивалента SiO₂ примерно 2,0 мас.% или меньше, чтобы стабилизировать микрогели.

Было бы желательно иметь возможность получить золи на основе кремнезема с высокой стабильностью и высоким содержанием SiO₂, а также улучшенной обезвоживающей способностью. Также было бы желательно предоставить улучшенные способы получения золь на основе кремнезема с высокой стабильностью и содержанием SiO₂, а также улучшенной обезвоживающей

способностью. Также было бы желательно предоставить способ изготовления бумаги с улучшенным водоотводом.

Суть изобретения

Настоящее изобретение в целом направлено на способ получения водного золя на основе кремнезема, который включает:

- (a) предоставление катионообменной смолы, у которой по меньшей мере часть ее ионообменной емкости находится в водородной форме;
- (b) приведение указанной ионообменной смолы в контакт с водным силикатом щелочного металла с образованием водной суспензии;
- (c) перемешивание указанной водной суспензии до тех пор, пока pH водной фазы не установится в интервале от 5,0 до 8;
- (d) установление pH указанной водной фазы выше 9,0;
- (e) отделение указанной ионообменной смолы от водной фазы после стадии (c) или после стадии (d).

Кроме того, изобретение в целом направлено на способ получения водного золя на основе кремнезема, который включает:

- (a) предоставление реактора;
- (b) помещение в указанный реактор:
 - (i) катионообменной смолы, у которой по меньшей мере часть ее ионообменной емкости находится в водородной форме, и
 - (ii) водного силиката щелочного металла, чтобы образовать водную суспензию;
- (c) перемешивание указанной водной суспензии до тех пор, пока pH водной фазы не установится в интервале от 5,0 до 8,0;
- (d) добавление одного или более веществ в водную фазу, полученную после стадии (c), чтобы образовать водную фазу с pH выше 9,0;
- (e) отделение указанной ионообменной смолы от водной фазы после стадии (c) или после стадии (d).

Далее, изобретение направлено на водный золь на основе кремнезема и водный золь на основе кремнезема, который может быть получен этими способами. Кроме того, изобретение направлено на применение золя на основе кремнезема согласно изобретению, в частности, в качестве обезвоживающей и удерживающей добавки в производстве бумаги и для очистки воды.

Кроме того, изобретение в целом направлено на способ получения бумаги, включающий:

- (a) предоставление водной суспензии, содержащей целлюлозные волокна;
- (b) добавление в суспензию одной или более обезвоживающих и удерживающих добавок, включающих золь на основе кремнезема согласно изобретению, как определенный здесь;
- (c) обезвоживание полученной суспензии, чтобы получить бумажное полотно или лист.

Подробное описание изобретения

В соответствии с настоящим изобретением получают золи на основе кремнезема, которые подходят для применения в качестве флокулянтов при очистке воды и как обезвоживающие и удерживающие добавки при производстве бумаги. Золи на основе кремнезема согласно изобретению проявляют хорошую стабильность в течение длительного времени, в частности высокую стабильность площади поверхности и высокую стабильность в предотвращении полного гелеобразования. Кроме того, золи

на основе кремнезема приводят к очень хорошему обезвоживанию и удержанию при использовании в производстве бумаги, в частности к улучшенному обезвоживанию. Тем самым настоящее изобретение дает возможность повысить скорость бумажоделательной машины и использовать меньшую дозировку добавок для получения соответствующего обезвоживающего эффекта, приводя тем самым к улучшенному процессу производства бумаги и экономическим выгодам. Золи на основе кремнезема согласно изобретению могут быть получены простым, быстрым и легким для контроля и регулирования способом, и этот способ дает возможность использовать простое и менее дорогое производственное оборудование. Таким образом, силиказоли по изобретению могут быть получены способом, который является упрощенным, улучшенным и более экономичным.

Ионообменная смола, применяемая в процессе, является катионной, и по меньшей мере часть ее ионообменной емкости находится в водородной форме, т.е. кислой катионообменной смолой, предпочтительно слабокислой катионообменной смолой. Предпочтительно, по меньшей мере 40% ионообменной емкости ионообменной смолы находится в водородной форме, предпочтительно по меньшей мере 50%. Подходящие ионообменные смолы поставляются в продажу несколькими производителями, например Amberlite® IRC84SP от Rohm&Haas. Предпочтительно в реактор, оборудованный средствами смешивания, например мешалкой, загружают ионообменную смолу. Предпочтительно ионообменная смола регенерируется путем добавления кислоты, например серной кислоты, предпочтительно согласно инструкциям производителя.

Стадия (b) процесса включает объединение катионообменной смолы с водным силикатом щелочного металла. Предпочтительно это достигается путем добавления ионообменной смолы и водного силиката щелочного металла в реактор. Предпочтительно в реактор, содержащий регенерированную ионообменную смолу, загружают водный силикат щелочного металла, образуя тем самым водную суспензию. Обычно водный силикат щелочного металла добавляют в реактор, содержащий ионообменную смолу, у которой по меньшей мере часть ее ионообменной емкости находится в водородной форме, со скоростью в интервале от 0,5 до 50 г SiO_2 в минуту на кг ионообменной смолы, в расчете на ионообменную смолу, у которой 100% ее ионообменной емкости находится в водородной форме желательно от 1 до 35 и предпочтительно от 2 до 20. Альтернативно, в реактор, содержащий водный силикат щелочного металла, загружают регенерированную ионообменную смолу, образуя тем самым водную суспензию.

Примеры подходящих водных силикатов щелочного металла или растворимого стекла включают обычные вещества, например силикаты лития, натрия и калия, предпочтительно силикат натрия. Мольное отношение кремнезема к оксиду щелочного металла, например SiO_2 к Na_2O , K_2O или Li_2O , или к их смеси, в растворе силиката может находиться в интервале от 15:1 до 1:1, желательно в интервале от 4,5:1 до 1,5:1, предпочтительно от 3,9:1 до 2,5:1. Применяемый водный силикат щелочного металла может иметь содержание SiO_2 от примерно 2 до примерно 35 мас.%, желательно от примерно 5 до примерно 30 мас.%, предпочтительно от примерно 15 до примерно 25 мас.%. Значение pH водного силиката щелочного металла обычно превышает 11, типично выше 12.

Стадия (c) процесса включает перемешивание водной суспензии, образованной на стадии (b), пока pH водной фазы не установится в интервале от 5,0 до 8,0. Желательно перемешивание проводится до тех пор, пока pH водной фазы не будет установлено в

интервале от 6,0 до 8,0, предпочтительно от 6,5 до 7,5. Предпочтительно при перемешивании водной суспензии происходит рост частиц. Обычно образованные частицы на основе кремнезема имеют удельную поверхность по меньшей мере 300 м²/г, предпочтительно по меньшей мере 700 м²/г. Подходящим образом удельная поверхность составляет до 1500 м²/г, предпочтительно до 1000 м²/г. Предпочтительно суспензию перемешивают, чтобы сделать возможным агрегирование частиц и образования микрогеля, что обычно соответствует значению S в интервале от 5 до 45%, желательно от 8 до 35%, предпочтительно от 10 до 25%, наиболее предпочтительно от 15 до 23%. Перемешивание обычно происходит в течение времени от 5 до 240 минут, предпочтительно от 15 до 120 минут.

Стадия (c) процесса может быть проведена одновременно с и/или после стадии (b). В предпочтительном варианте осуществления водный силикат щелочного металла добавляют при перемешивании в реактор, содержащий ионообменную смолу, у которой по меньшей мере часть ее ионообменной емкости находится в водородной форме, и затем, по завершении добавления, продолжают перемешивание до достижения pH и/или агрегации частиц или образования микрогеля, как описано выше. В другом предпочтительном варианте осуществления водный силикат щелочного металла добавляют при перемешивании в реактор, содержащий ионообменную смолу, у которой по меньшей мере часть ее ионообменной емкости находится в водородной форме, чтобы достичь таких pH и (необязательно) агрегации частиц или образования микрогеля, как описано выше.

Стадия (d) процесса включает добавление в водную фазу одного или более веществ. Этим pH водной фазы желательно устанавливают выше 9,0, предпочтительно выше 10,0, желательно pH находится в интервале от 9,2 до 11,5, предпочтительно от 9,5 до 11,2, наиболее предпочтительно от 10,0 до 11,0. Предпочтительно добавляют по меньшей мере одно щелочное вещество, отдельно или в комбинации с по меньшей мере одним вторым веществом.

Примеры подходящих щелочных веществ включают водные силикаты щелочных металлов, например любой из определенных выше, предпочтительно силикат натрия, водные гидроксиды щелочных металлов, например гидроксиды натрия и калия, предпочтительно гидроксид натрия, гидроксид аммония, щелочные соли алюминия, например алюминаты, желательно водные алюминаты, например алюминаты натрия и калия, предпочтительно алюминат натрия.

Примеры подходящих вторых веществ включают соединения алюминия и азотсодержащие соединения. Примеры подходящих соединений алюминия включают нейтральные и по существу нейтральные соли алюминия, например нитрат алюминия, щелочные алюминиевые соли, например любую из определенных выше, предпочтительно алюминат натрия.

Примеры подходящих органических азотсодержащих соединений включают первичные амины, вторичные амины, третичные амины и четвертичные амины, последние называют также соединениями четвертичного аммония. Азотсодержащее соединение предпочтительно является водорастворимым или диспергируемым в воде. Амин может быть незаряженным или катионным. Примеры катионных аминов включают кислотно-аддитивные соли первичных, вторичных и третичных аминов и предпочтительно соединения четвертичного аммония, а также их гидроксиды. Органическое азотсодержащее соединение обычно имеет молекулярную массу ниже 1000, желательно ниже 500, предпочтительно ниже 300. Предпочтительно используется низкомолекулярное органическое азотсодержащее соединение, например

такие соединения, которые содержат до 25 атомов углерода, желательно до 20 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 12 атомов углерода, наиболее предпочтительно от 2 до 8 атомов углерода. В предпочтительном варианте осуществления органическое азотсодержащее соединение имеет один или более кислородосодержащих заместителей, например с кислородом в виде гидроксильных групп и/или алкилоксигрупп. Примеры предпочтительных заместителей этого типа включают гидроксильные группы, например этанольные группы, и метокси- и этокси группы. Органические азотсодержащие соединения могут включать один или более атомов азота, предпочтительно один или два. Предпочтительные амины включают амины со значением pK_a по меньшей мере 6, желательно по меньшей мере 7, предпочтительно по меньшей мере 7,5.

Примеры подходящих первичных аминов, т.е. аминов, имеющих один органический заместитель, включают алкиламины, например пропиламин, бутиламин и циклогексиламин; алканоламины, например этаноламин; и алкоксиалкиламины, например, 2-метоксиэтиламин. Примеры подходящих вторичных аминов, т.е. аминов, имеющих два органических заместителя, включают диалкиламины, например, диэтиламин, дипропиламин и диизопропиламин; диалканоламины, например диэтанолламин и пирролидин. Примеры подходящих третичных аминов, т.е. аминов, имеющих три органических заместителя, включают триалкиламины, например триэтиламин; триалканоламины, например триэтанолламин; N,N-диалкилалканоламины, например N,N-диметилэтанолламин. Примеры подходящих четвертичных аминов или соединений четвертичного аммония, т.е. аминов, имеющих четыре органических заместителя, включают тетраалканоламины, например, гидроксид тетраэтанолламмония и хлорид тетраэтанолламмония; четвертичные амины или соединения аммония с алканольным и алкильным заместителями, такие как N-алкилтриалканоламины, например гидроксид метилтриэтанолламмония и хлорид метилтриэтанолламмония; N,N-диалкилдиалканоламины, например гидроксид диметилдиэтанолламмония и хлорид диметилдиэтанолламмония; N,N,N-триалкилалканоламины, например гидроксид холина и хлорид холина; N,N,N-триалкилбензиламины, например гидроксид диметилкокобензиламмония, хлорид диметилкокобензиламмония и гидроксид триметилбензиламмония; тетраалкиламмониевые соли, например гидроксид тетраметиламмония, хлорид тетраметиламмония, гидроксид тетраэтиламмония, хлорид тетраэтиламмония, гидроксид тетрапропиламмония, хлорид тетрапропиламмония, гидроксид диэтилдиметиламмония, хлорид диэтилдиметиламмония, гидроксид триэтилметиламмония и хлорид триэтилметиламмония. Примеры подходящих диаминов включают аминоксилалканоламины, например аминоксилэтанолламин, пиперазин и азотзамещенные пиперазины, имеющие одну или две низшие алкильные группы с 1-4 атомами углерода. Примеры предпочтительных органических азотсодержащих соединений включают триэтанолламин, диэтанолламин, дипропиламин, аминоксилэтанолламин, 2-метоксиэтиламин, N,N-диметилэтанолламин, гидроксид холина, хлорид холина, гидроксид тетраметиламмония, гидроксид тетраэтиламмония и гидроксид тетраэтанолламмония.

Предпочтительно водный силикат щелочного металла добавляют или один, или в комбинации с водным раствором алюмината или водным органическим азотсодержащим соединением.

Когда применяются два или более вещества, содержащих по меньшей мере одно щелочное вещество и по меньшей мере одно второе вещество, они могут добавляться

в любом порядке, предпочтительно сначала добавляют щелочное вещество, а затем добавляют второе вещество.

В предпочтительном варианте осуществления сначала добавляют силикат щелочного металла, например силикат натрия, а затем щелочную соль алюминия, например водный алюминат натрия. В другом предпочтительном варианте осуществления первым добавляют водный гидроксид щелочного металла, например гидроксид натрия, а затем добавляют щелочную соль алюминия, например водный алюминат натрия. Добавление соединения алюминия дает алюминированный золь на основе кремнезема. Желательно добавление соединения алюминия приводит к модификации частиц на основе кремнезема алюминием, предпочтительно частицы поверхностно модифицированы алюминием. Количество использованного соединения алюминия может меняться в широких пределах. Обычно количество добавленного соединения алюминия соответствует мольному отношению Si:Al от 10:1 до 100:1, желательно от 20:1 до 50:1, предпочтительно от 25:1 до 35:1, наиболее предпочтительно от 25:1 до 30:1.

В другом предпочтительном варианте осуществления сначала добавляют силикат щелочного металла, например силикат натрия, а затем органическое азотсодержащее соединение, например водный гидроксид холина. В другом предпочтительном варианте осуществления первым добавляют водный гидроксид щелочного металла, например гидроксид натрия, а затем добавляют органическое азотсодержащее соединение, например водный гидроксид холина. Добавление органического азотсодержащего соединения дает золь на основе кремнезема, модифицированный азотом. Количество используемого органического азотсодержащего соединения может меняться в широких пределах. Обычно количество добавленного органического азотсодержащего соединения соответствует мольному отношению Si:N от 2:1 до 100:1, желательно от 3:1 до 60:1, предпочтительно от 4:1 до 40:1.

На стадии (d) процесса, когда, чтобы установить pH водной фазы, применяют водный силикат щелочного вещества, массовое отношение силиката щелочного вещества, используемого на стадии (b), к силикату щелочного вещества, используемому на стадии (d), может меняться в широких пределах; обычно это отношение находится в интервале от 99:1 до 1:9, желательно от 19:1 до 1:2, предпочтительно от 4:1 до 1:1.

На стадии (e) процесса ионообменную смолу отделяют от водной фазы, например, фильтрацией. Это может быть сделано после стадии (c), например после стадии (c), но перед стадией (d), или после стадии (d). Можно также отделить ионообменную смолу от водной фазы в течение стадии (d). Например, ионообменную смолу можно отделить после добавления щелочного вещества, но перед добавлением соединения алюминия. Можно также добавить часть одного щелочного вещества, например водный силикат щелочного вещества, отделяя затем ионообменную смолу от водной фазы с последующим добавлением оставшейся части щелочного вещества. Предпочтительно ионообменную смолу отделяют от водной фазы после стадии (d).

Концентрация исходных водных веществ, используемых в процессе, например водного силиката щелочного вещества, водного гидроксида щелочного вещества и водного алюмината натрия, предпочтительно устанавливается так, чтобы получить золь на основе кремнезема, который обычно имеет содержание SiO_2 по меньшей мере 3 мас.%, желательно по меньшей мере 5%, предпочтительно по меньшей мере 6%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 7,5%, желательно до 20 мас.%, предпочтительно до 15 мас.%.

Водный золь на основе кремнезема согласно изобретению содержит частицы на основе кремнезема, т.е. частицы на основе оксида кремния, или SiO_2 , которые предпочтительно являются анионными и коллоидными, т.е. находятся в коллоидном диапазоне размеров частиц. Частицы могут быть и желательно являются модифицированными алюминием, предпочтительно

поверхностно-модифицированными алюминием. Золь на основе кремнезема согласно изобретению может иметь мольное отношение Si:Al от 10:1 до 100:1, желательно от 20:1 до 50:1, предпочтительно от 25:1 до 35:1, наиболее предпочтительно от 25:1 до 30:1.

Золь на основе кремнезема согласно изобретению может быть модифицирован органическим азотсодержащим соединением. Золь на основе кремнезема по изобретению может иметь мольное отношение Si:N от 2:1 до 100:1, желательно от 3:1 до 60:1, предпочтительно от 4:1 до 40:1.

Золь на основе кремнезема согласно изобретению может иметь значение S в интервале от 10 до 50%, желательно от 12 до 40%, предпочтительно от 15 до 25%, наиболее предпочтительно от 17 до 24%. Значение S измеряют и рассчитывают, как описано Иер и Dalton в J. Phys. Chem. 60(1956), 955-957. Величина S указывает на степень образования агрегатов или микрогеля, и более низкое значение S говорит о более высокой степени агрегации.

Частицы на основе кремнезема, присутствующие в золе, могут иметь удельную поверхность по меньшей мере $300 \text{ м}^2/\text{г}$, желательно по меньшей мере $700 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно по меньшей мере $750 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная поверхность обычно составляет до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, желательно до $950 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельную поверхность измеряют титрованием NaOH , как описано Sears в Analytical Chemistry 28(1956): 12, 1981-1983, обычно после удаления или с поправкой на любые соединения, присутствующие в образце, которые могут мешать титрованию, такие как соединения алюминия и бора, например, как описано Sears и в патенте США 5176891.

Золь на основе кремнезема согласно изобретению обычно имеет мольное отношение Si:X , где X = щелочной металл, по меньшей мере 3:1, желательно по меньшей мере 4:1, предпочтительно по меньшей мере 5:1, наиболее предпочтительно по меньшей мере 6:1. Мольное отношение Si:X , где X = щелочной металл, обычно составляет до 50:1, желательно до 20:1, предпочтительно до 17:1, более предпочтительно до 15:1, наиболее предпочтительно до 10:1.

Золь на основе кремнезема согласно настоящему изобретению предпочтительно стабилен. Соответственно золь сохраняет удельную поверхность по меньшей мере $300 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно по меньшей мере $700 \text{ м}^2/\text{г}$, в течение по меньшей мере 3 месяцев хранения или выдержки при 20°C в темноте и в состоянии покоя. Желательно золь сохраняет значение S в интервале от 10 до 50%, предпочтительно от 12 до 40%, в течение по меньшей мере 3 месяцев хранения или выдержки при 20°C в темноте и в состоянии покоя.

Золь на основе кремнезема согласно настоящему изобретению подходит для применения в качестве флокулянта, например, при производстве целлюлозы и бумаги, в частности как обезвоживающая и удерживающая добавка, и в области очистки воды, как для очистки разного типа сточных вод, так и для очистки конкретно белой воды с целлюлозно-бумажной промышленности. Золи на основе кремнезема могут применяться как флокулянты, в частности как обезвоживающая и удерживающая добавка, в комбинации с органическими полимерами, которые могут быть выбраны из анионных, амфотерных, неионных и катионных полимеров и их смесей.

Применение таких полимеров в качестве флокулянтов и в качестве обезвоживающих и удерживающих добавок хорошо известно в уровне техники. Полимеры могут быть получены из природных источников или путем синтеза, и они могут быть линейными, разветвленными или поперечно-сшитыми. Примеры в целом подходящих основных полимеров включают анионные, амфотерные и катионные крахмалы; анионные, амфотерные и катионные полимеры на основе акриламида, в том числе по существу линейные, разветвленные и поперечно-сшитые анионные и катионные полимеры на основе акриламида; а также катионный полидиаллилдиметиламмонийхлорид; катионные полиэтиленимины; катионные полиамины; катионные полиамидамины и полимеры на основе виниламида, меламинформальдегидные и мочевиноформальдегидные смолы. Желательно золи на основе кремнезема применяются в комбинации с по меньшей мере одним катионным или амфотерным полимером, предпочтительно катионным полимером. Особенно предпочтительными полимерами являются катионный крахмал и катионный полиакриламид, они могут применяться по отдельности, вместе друг с другом или вместе с другими полимерами, например другими катионными и/или анионными полимерами. Молекулярная масса полимера желательно составляет более 1000000, предпочтительно более 2000000. Верхний предел не критичен, он может составлять примерно 50000000, обычно 30000000 и желательно примерно 25000000. Однако молекулярная масса полимеров, полученных из натуральных источников, может быть выше.

Настоящий золь на основе кремнезема может также применяться в комбинации с катионным коагулянтом (коагулянтами), с или без совместного использования органического полимера(ов), описанных выше. Примеры подходящих катионных коагулянтов включают водорастворимые органические полимерные коагулянты и неорганические коагулянты. Катионные коагулянты могут применяться по отдельности или вместе, т.е. полимерный коагулянт может применяться в комбинации с неорганическим коагулянтом.

Примеры подходящих водорастворимых органических полимерных катионных коагулянтов включают катионные полиамины, полиамидамины, полиэтиленимины, конденсационные полимеры дициандиамида и полимеры водорастворимых мономеров с этиленовой ненасыщенностью или мономерных смесей, которые на 50-100 моль % образованы из катионного мономера и на 0-50 моль % из другого мономера. Количество катионного мономера обычно составляют по меньшей мере 80 моль %, желательно 100%. Примеры подходящих катионных мономеров с этиленовой ненасыщенностью включают диалкиламиноалкил(мет)акрилаты и -акриламиды, предпочтительно в кватернизованной форме, и диаллилдиалкиламмонийхлориды, например диаллилдиметиламмонийхлорид (DADMAC), предпочтительно гомополимеры и сополимеры DADMAC. Органические полимерные катионные коагулянты обычно имеют молекулярную массу в интервале от 1000 до 700000, желательно от 10000 до 500000. Примеры подходящих неорганических коагулянтов включают соединения алюминия, например квасцы и полиалюмосоединения, например полиалюминийхлориды, полиалюминий сульфаты, сульфосиликаты полиалюминия и их смеси.

Компоненты обезвоживающих и удерживающих добавок согласно изобретению могут быть добавлены в бумажную массу обычным путем и в любом порядке. При применении обезвоживающих и удерживающих добавок, содержащих золь на основе кремнезема и органический полимер, предпочтительно добавлять органический полимер в массу до добавления золя на основе кремнезема, даже если может

применяться противоположный порядок добавления. Далее, предпочтительно добавлять органический полимер до стадии сдвиговой обработки, которая может быть выбрана из перекачивания, смешивания, чистки и т.д., и добавлять золь на основе кремнезема после стадии сдвиговой обработки. При использовании катионного коагулянта его предпочтительно добавлять в целлюлозную суспензию до добавления золя на основе кремнезема, предпочтительно также до добавления органического полимера(ов).

Компоненты обезвоживающих и удерживающих добавок согласно изобретению добавляют в бумажную массу для ее обезвоживания в количествах, которые могут меняться в широких пределах в зависимости, помимо прочего, от типа и числа компонентов, типа композиции, содержания наполнителя, типа наполнителя, точки добавления и т.д. Обычно компоненты добавляют в таких количествах, которые дают лучшее обезвоживание и удержание, чем которое получилось бы без добавления компонентов. Золь на основе кремнезема обычно добавляют в количестве по меньшей мере 0,001 мас.%, часто по меньшей мере 0,005 мас.%, рассчитанных как SiO_2 на сухую композицию бумаги, т.е. сухие целлюлозные волокна и возможные наполнители, и верхний предел обычно составляет 1,0% и желательно 0,5 мас.%. Органический полимер обычно добавляют в количестве по меньшей мере 0,001%, часто по меньшей мере 0,005 мас.% от сухой композиции, и верхний предел обычно составляет 3% и желательно 1,5 мас.%. При использовании катионного полимерного коагулянта его можно добавлять в количестве по меньшей мере 0,05% от сухой композиции. Подходящее количество лежит в интервале от 0,07 до 0,5%, предпочтительно в интервале от 0,1 до 0,35%. Когда в качестве неорганического коагулянта применяется соединение алюминия, полное добавленное количество обычно составляет по меньшей мере 0,05%, рассчитанное как Al_2O_3 на сухую композицию. Желательно количество находится в интервале от 0,1 до 3,0%, предпочтительно в интервале от 0,5 до 2,0%.

В комбинации с добавками согласно изобретению могут, конечно, применяться дальнейшие добавки, которые обычны для производства бумаги, такие, например, как агенты повышения прочности в сухом состоянии, агенты повышения прочности во влажном состоянии, оптические осветлители, красители, замасливатели, как замасливатели на основе канифоли и химически активные к целлюлозе замасливатели, например димеры алкил- и алкенилкетена и мультимеры кетена, алкил- и алкениллантарные ангидриды и т.д. Целлюлозная суспензия, или масса, может также содержать минеральные наполнители обычного типа, такие, например, как каолин, белая глина, диоксид титана, гипс, тальк и натуральные и синтетические карбонаты кальция, такие как мел, молотый мрамор и осажденный карбонат кальция.

Способ по данному изобретению применяется для изготовления бумаги. Термин "бумага", как он используется здесь, включает, конечно, не только бумагу и ее производство, но также другие целлюлозные листы и продукты типа полотна, такие, например, как плотный картон и тонкий картон, и их получение. Способ может применяться в производстве бумаги из разного типа суспензий целлюлозосодержащих волокон, и суспензии желательно должны содержать по меньшей мере 25 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 50 мас.% таких волокон, в расчете на сухое вещество. В основе суспензии могут лежать волокна из химической целлюлозы, такой как сульфатная, сульфитная и вискозная целлюлоза, механической целлюлозы, такой как термомеханическая целлюлоза, хемотермомеханическая целлюлоза, волокна из рафинерной древесной массы и дефибрерной древесной массы, как из твердой, так и из

мягкой древесины, и она также может быть основана на вторичных волокнах, (возможно) из очищенной от краски массы, и на их смеси. pH суспензии, массы может лежать в интервале от примерно 3 до примерно 10. Желательно pH составляет более 3,5 и предпочтительно находится в интервале от 4 до 9.

Далее изобретение проиллюстрировано следующими примерами, которыми, однако, не ограничено. Части и проценты относятся к массовым частям и массовым процентам соответственно, если не указано другое.

Примеры

Во всех примерах было использовано следующее оборудование и исходные вещества:

- (a) реактор, оборудованный мешалкой;
- (b) ионообменная смола Amberlite® IRC84SP (поставляемая Rohm & Haas), которая была регенерирована серной кислотой согласно инструкции производителя;
- (c) водный раствор силиката натрия, имеющий содержание SiO_2 примерно 21 мас.% и молярное отношение SiO_2 к Na_2O , равное 3,32;
- (d) водный раствор алюмината натрия, содержащий 2,44 мас.% Al_2O_3 ;
- (e) водный раствор гидроксида холина с содержанием гидроксида холина 35 мас.%;
- (f) водный раствор гидроксида натрия концентрацией 5 молей на килограмм.

Пример 1

Этот пример иллюстрирует получение золя на основе кремнезема согласно изобретению. Регенерированную ионообменную смолу (471 г) и воду (1252 г) загружали в реактор. Полученную суспензию энергично перемешивали и нагревали до температуры 30°C. Затем к суспензии добавляли водный силикат натрия (298 г) со скоростью 5 г/мин. После добавления силиката натрия pH суспензии составил примерно 7,3. Затем перемешивали еще 44 минуты, после чего pH водной фазы стал 6,9. После этого в суспензию дополнительно добавляли водный силикат натрия (487 г) со скоростью 5 г/мин. Полученный золь на основе кремнезема отделяли от ионообменной смолы.

Полученный золь на основе кремнезема имел следующие свойства: содержание $\text{SiO}_2=8,6$ мас.%, молярное отношение $\text{Si}:\text{Na}=11,0$, pH=10,4, удельная поверхность = 680 $\text{м}^2/\text{г}$ и значение $S=20\%$.

Пример 2

Этот пример иллюстрирует получение другого золя на основе кремнезема согласно изобретению. Водный раствор алюмината натрия (52 г) добавляли к золю (527,4 г) по примеру 1 при интенсивном перемешивании в течение 10 мин.

Полученный золь на основе кремнезема имел следующие свойства: содержание $\text{SiO}_2=7,7$ мас.%, молярное отношение $\text{Si}:\text{Na}=7,5$, молярное отношение $\text{Si}:\text{Al}=26,2$, pH=10,7, удельная поверхность = 790 $\text{м}^2/\text{г}$ и значение $S=18\%$.

Пример 3

Этот пример иллюстрирует получение еще одного золя на основе кремнезема согласно изобретению. Водный гидроксид холина (7,9 г) при интенсивном перемешивании добавляли к золю (395 г) по примеру 1 со скоростью 4 г/мин.

Полученный золь на основе кремнезема имел следующие свойства: содержание $\text{SiO}_2=8,4$ мас.%, молярное отношение $\text{Si}:\text{Na}=11,1$, молярное отношение $\text{Si}:\text{N}=24,6$, pH=10,8, удельная поверхность = 890 $\text{м}^2/\text{г}$ и значение $S=18\%$.

Пример 4

Этот пример иллюстрирует получение еще одного золя на основе кремнезема

согласно изобретению. Регенерированную ионообменную смолу (600 г) и воду (1600 г) загружали в реактор. Полученную суспензию энергично перемешивали и нагревали до температуры 30°C. Затем в суспензию со скоростью 6,8 г/мин добавляли водный силикат натрия (764 г). После добавления силиката натрия pH суспензии составил

примерно 8, после чего ионообменную смолу отделяли от водной фазы. В водную фазу со скоростью 10 г/мин добавляли водный гидроксид натрия (30 г).
Полученный золь на основе кремнезема имел следующие свойства: содержание $\text{SiO}_2=6,7$ мас.%, мольное отношение $\text{Si:Na}=8,9$, $\text{pH}=10,6$, удельная поверхность = 810 $\text{м}^2/\text{г}$ и значение $S=25\%$.

Пример 5

Этот пример иллюстрирует получение другого золя на основе кремнезема согласно изобретению. Водный алюминат натрия (83 г) при интенсивном перемешивании в течение 10 мин добавляли к золю (776 г) по примеру 4.

Полученный золь на основе кремнезема имел следующие свойства: содержание $\text{SiO}_2=6,1$ мас.%, мольное отношение $\text{Si:Na}=5,9$, мольное отношение $\text{Si:Al}=20,3$, $\text{pH}=10,9$, удельная поверхность = 930 $\text{м}^2/\text{г}$ и значение $S=22\%$.

Пример 6

Этот пример иллюстрирует получение еще одного золя на основе кремнезема согласно изобретению. Водный гидроксид холина (14,3 г) при интенсивном перемешивании добавляли к золю (714 г) по примеру 4 со скоростью 4 г/мин.

Полученный золь на основе кремнезема имел следующие свойства: содержание $\text{SiO}_2=6,6$ мас.%, мольное отношение $\text{Si:Na}=9,0$, мольное отношение $\text{Si:N}=18,9$, $\text{pH}=11$, удельная поверхность = 1010 $\text{м}^2/\text{г}$ и значение $S=23\%$.

Пример 7

Этот пример иллюстрирует получение еще одного золя на основе кремнезема согласно изобретению. Регенерированную ионообменную смолу (595 г) и воду (1605 г) загружали в реактор. Полученную суспензию энергично перемешивали и нагревали до температуры 30°C. Затем в суспензию со скоростью 6,3 г/мин добавляли водный силикат натрия (849 г). Затем суспензию перемешивали еще 135 минут, после чего pH водной фазы составил 7,9. После этого в суспензию добавляли дополнительный водный силикат натрия (326 г) со скоростью 6,3 г/мин. Полученный золь на основе кремнезема отделяли от ионообменной смолы.

Полученный золь на основе кремнезема имел следующие свойства: содержание $\text{SiO}_2=9,3$ мас.%, мольное отношение $\text{Si:Na}=7,5$, $\text{pH}=10,4$, удельная поверхность = 850 $\text{м}^2/\text{г}$ и значение $S=23\%$.

Пример 8

В целях сравнения были получены следующие золи на основе кремнезема (Ср. пр.1 - Ср. пр.3).

Ср. пр.1 является золем на основе кремнезема, полученным согласно описанию примера 4 патентов США 6372089 и 6372806.

Ср. пр.1b является золем на основе кремнезема, полученным согласно общему описанию столбца 4 патентов США 6372089 и 6372806, причем на стадии с) содержимое реактора перемешивали до тех пор, пока pH содержимого реактора не стал равным 9,2.

Ср. пр.1с является золем на основе кремнезема, полученным согласно описанию патента США 5447604, который имел значение S примерно 25%, мольное отношение Si:Al примерно 19 и содержал частицы кремнезема с удельной

поверхностью примерно $900 \text{ м}^2/\text{г SiO}_2$.

Ср. пр.1d является золей на основе кремнезема, полученным согласно описанию в патенте США 5603805, имеющим значение S 34% и содержащим частицы кремнезема с удельной поверхностью примерно $700 \text{ м}^2/\text{г}$.

Ср. пр.2a является золей на основе кремнезема, полученным согласно описанию патента США 5368833, который имел значение S примерно 25%, мольное отношение Si:Al примерно 19 и содержал частицы кремнезема с удельной поверхностью примерно $900 \text{ м}^2/\text{г SiO}_2$, которые были поверхностно модифицированы алюминием.

Ср. пр.2b является золей на основе кремнезема, полученным согласно описанию патента США 5368833, который имел значение S 20%, мольное отношение Si:Al примерно 18 и содержал частицы кремнезема с удельной поверхностью примерно $820 \text{ м}^2/\text{г SiO}_2$, которые были поверхностно модифицированы алюминием.

Ср. пр.3 является золей на основе кремнезема, полученным согласно описанию патента США 6379500, который имел значение S примерно 30%, мольное отношение Si:Na примерно 10, мольное отношение Si:N примерно 21 и содержал частицы гидроксида холина и кремнезема с удельной поверхностью примерно $900 \text{ м}^2/\text{г SiO}_2$.

Пример 9

В следующих тестах исследовалась обезвоживающая способность золей на основе кремнезема по примерам 1-3 ("Пр.1", "Пр.2" и "Пр.3" соответственно) в сравнении с обезвоживающей способностью золей на основе кремнезема согласно примеру 8. Обезвоживающая способность оценивалась с помощью Динамического анализатора дренирования (DDA), доступного для приобретения от Akribi, Швеция, который измеряет время обезвоживания установленного объема бумажной массы через сетку при удалении пробки и приложения вакуума на сторону сетки, противоположную стороне, на которой находится масса.

Использованная масса была основана на стандартной композиции для тонкой бумаги, состоящей из 60% беленой березовой сульфатной целлюлозы и 40% беленой хвойной сульфатной целлюлозы. В массу в качестве наполнителя добавляли 30% молотого карбоната кальция и добавляли $0,3 \text{ г/л Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для увеличения проводимости. Значение pH массы составило 8,1, проводимость $1,5 \text{ мСм/см}$ и консистенция 0,5%. В опытах золи на основе кремнезема испытывали в комбинации с катионным полимером, которым был катионный крахмал, имеющий степень замещения примерно 0,042. Крахмал добавляли в количестве 8 кг/т , рассчитанный как сухой крахмал на сухую композицию.

Во всех опытах массу перемешивали в емкости с отражателями при скорости 1500 об/мин, и добавление химикатов производилось следующим образом:

i) добавление катионного крахмала с последующим перемешиванием в течение 30 секунд,

ii) добавление золя на основе кремнезема с последующим перемешиванием в течение 15 секунд и

iii) обезвоживание массы с автоматической регистрацией времени обезвоживания.

В таблицах 1-3 показаны результаты, полученные при использовании различных дозировок золя на основе кремнезема, в кг/т , рассчитанных как SiO_2 на сухую композицию.

Таблица 1					
Опыт №	Доза катионного крахмала [кг/т]	Доза кремнезема [кг/т]	Длительность обезвоживания [с]		
			Пр.1	Ср. пр.1а	Ср. пр.1с
1	8	0	19,4	19,4	19,4
2	8	1,0	13,4	14,7	14,9
3	8	1,5	12,4	13,7	13,9
4	8	2,0	10,8	13,1	13,3

Таблица 2					
Опыт №	Доза катионного крахмала [кг/т]	Доза кремнезема [кг/т]	Длительность обезвоживания [с]		
			Пр.2	Ср. пр.1а	Ср. пр.2а
1	8	0	19,4	19,4	19,4
2	8	1,0	13,8	14,7	14,1
3	8	1,5	12,2	13,7	13,7
4	8	2,0	11,1	13,1	12,6

Таблица 3					
Опыт №	Доза катионного крахмала [кг/т]	Доза кремнезема [кг/т]	Длительность обезвоживания [с]		
			Пр.3	Ср. пр.1а	Ср. пр.3а
1	8	0	19,4	19,4	19,4
2	8	1,0	12,6	14,7	11,4
3	8	1,5	10,0	13,7	10,5
4	8	2,0	9,2	13,1	10,9

Пример 10

Далее исследовались золи на основе кремнезема по примерам 1-3, следуя процедуре примера 9, за исключением того, что вместо катионного крахмала применяли катионный полиакриламид ("ПАА"). Кроме того, массу перемешивали в емкости с отражателями со скоростью 1500 об/мин в продолжении всего опыта, а добавление химикатов производилось следующим образом:

- i) добавление катионного полиакриламида с последующим перемешиванием в течение 20 секунд,
- ii) добавление золя на основе кремнезема с последующим перемешиванием в течение 10 секунд и
- iii) обезвоживание массы с автоматической регистрацией времени обезвоживания.

Таблицы 4-6 показывают результаты, полученные при использовании различных дозировок катионного полиакриламида, в кг/т, рассчитанных как сухой ПАА на сухую композицию, и дозировок золя на основе кремнезема, кг/т, рассчитанных как SiO₂ на сухую композицию.

Таблица 4					
Опыт №	Доза катионного ПАА [кг/т]	Доза кремнезема [кг/т]	Длительность обезвоживания [с]		
			Пр.1	Ср. пр.1а	Ср. пр.1с
1	0,8	0	17,2	17,2	17,2
2	0,8	0,25	10,4	11,1	11,5
3	0,8	0,50	7,8	8,2	9,0
4	0,8	0,75	6,9	7,1	7,5

Таблица 5					
Опыт №	Доза катионного ПАА [кг/т]	Доза кремнезема [кг/т]	Длительность обезвоживания [с]		
			Пр.2	Ср. пр.1а	Ср. пр.2а
1	0,8	0	17,2	17,2	17,2
2	0,8	1,0	9,8	11,1	10,0

3	0,8	1,5	7,2	8,2	7,7
4	0,8	2,0	6,6	7,1	7,4

Таблица 6

Опыт №	Доза катионного ПАА [кг/т]	Доза кремнезема [кг/т]	Длительность обезвоживания [с]		
			Пр.3	Ср. пр.1а	Ср. пр.3а
1	0,8	0	17,2	17,2	17,2
2	0,8	1,0	9,9	11,1	11,2
3	0,8	1,5	7,5	8,2	9,6
4	0,8	2,0	6,8	7,1	10,1

Пример 11

Золи на основе кремнезема согласно примерам 4-6 были испытаны в сравнении с золями на основе кремнезема согласно примеру 8, следуя процедуре примера 9.

Таблицы 7-9 показывают результаты, полученные при использовании различных дозировок золя на основе кремнезема, кг/т, рассчитанных как SiO_2 на сухую композицию.

Таблица 7

Опыт №	Доза катионного крахмала [кг/т]	Доза кремнезема [кг/т]	Длительность обезвоживания [с]		
			Пр.4	Ср. пр.1а	Ср. пр.1d
1	8	0	20,6	20,6	20,6
2	8	1,0	14,6	15,5	15,1
3	8	1,5	13,3	14,1	14,4
4	8	2,0	12,4	13,6	13,4

Таблица 8

Опыт №	Доза катионного крахмала [кг/т]	Доза кремнезема [кг/т]	Длительность обезвоживания [с]		
			Пр.5	Ср. пр.1а	Ср. пр.2а
1	8	0	20,6	20,6	20,6
2	8	1,0	13,9	15,5	14,7
3	8	1,5	12,8	14,1	13,6
4	8	2,0	12,5	13,6	13,5

Таблица 9

Опыт №	Доза катионного крахмала [кг/т]	Доза кремнезема [кг/т]	Длительность обезвоживания [с]		
			Пр.3	Ср. пр.1а	Ср. пр.3а
1	8	0	20,6	20,6	20,6
2	8	1,0	11,3	15,5	10,5
3	8	1,5	9,6	14,1	10,1
4	8	2,0	9,1	13,6	10,0

Пример 12

Золи на основе кремнезема согласно примерам 4-6 были испытаны в сравнении с золями на основе кремнезема согласно примеру 8, следуя процедуре примера 10.

В таблицах 10-12 показаны результаты, полученные при использовании различных дозировок золя на основе кремнезема, кг/т, рассчитанных как SiO_2 на сухую композицию.

Таблица 10

Опыт №	Доза катионного ПАА [кг/т]	Доза кремнезема [кг/т]	Длительность обезвоживания [с]		
			Пр.4	Ср. пр.1b	Ср. пр.1c
1	0,8	0	16,0	16,0	16,0

2	0,8	0,25	9,5	10,0	10,7
3	0,8	0,50	6,9	8,1	8,0
4	0,8	0,75	6,0	7,8	7,1
Таблица 11					
Опыт №	Доза катионного ПАА [кг/т]	Доза кремнезема [кг/т]	Длительность обезвоживания [с]		
			Пр.5	Ср. пр.2a	Ср. пр.2b
1	0,8	0	16,0	16,0	16,0
2	0,8	0,25	8,6	9,1	8,7
3	0,8	0,50	6,6	7,9	7,4
4	0,8	0,75	6,0	7,6	7,2

Таблица 12					
Опыт №	Доза катионного ПАА [кг/т]	Доза кремнезема [кг/т]	Длительность обезвоживания [с]		
			Пр.6	Ср. пр.3	
1	0,8	0	16,0	16,0	
2	0,8	0,25	9,2	10,5	
3	0,8	0,50	7,1	9,0	
4	0,8	0,75	6,9	10,2	

Пример 13

Золь на основе кремнезема по примеру 7 был испытан в сравнении с золом на основе кремнезема по примеру 8, следуя процедуре примера 9.

В таблице 13 показаны результаты, полученные при использовании различных дозировок золя на основе кремнезема, кг/т, рассчитанных как SiO₂ на сухую композицию.

Таблица 13					
Опыт №	Доза катионного крахмала [кг/т]	Доза кремнезема [кг/т]	Длительность обезвоживания [с]		
			Пр.7	Ср. пр.1b	Ср. пр.1c
1	8	0	27,1	27,1	27,1
2	8	1,0	16,6	18,3	18,5
3	8	1,5	14,8	17,2	16,7
4	8	2,0	13,3	15,8	16,1

Формула изобретения

1. Способ получения водного золя на основе кремнезема, включающий:

(а) предоставление катионообменной смолы, у которой по меньшей мере часть ее ионообменной емкости находится в водородной форме;

(b) приведение указанной ионообменной смолы в контакт с водным силикатом щелочного металла, имеющим рН выше 11, с образованием водной суспензии;

(с) перемешивание указанной водной суспензии до тех пор, пока рН водной фазы не установится в интервале от 5,0 до 8,0;

(d) установление рН указанной водной фазы выше 9,0; и

(е) отделение указанной ионообменной смолы от водной фазы после стадии (с) или после стадии (d).

2. Способ получения водного золя на основе кремнезема, включающий:

(а) предоставление реактора;

(b) помещение в указанный реактор:

(i) катионообменной смолы, у которой по меньшей мере часть ее ионообменной емкости находится в водородной форме, и

(ii) водного силиката щелочного металла, имеющего рН выше 11, чтобы образовать водную суспензию;

(с) перемешивание указанной водной суспензии до тех пор, пока рН водной фазы не установится в интервале от 5,0 до 8,0;

(d) добавление одного или более веществ в водную фазу, полученную после стадии (с), чтобы получить водную фазу, рН которой выше 9,0;

(е) отделение указанной ионообменной смолы от водной фазы после стадии (с) или после стадии (d).

3. Способ по п.1 или 2, в котором полученный золь на основе кремнезема имеет значение S в интервале от 10 до 50%.

4. Способ по п.1 или 2, в котором на стадии (с) водную суспензию перемешивают до тех пор, пока рН водной фазы не установится в интервале от 6,5 до 7,5.

5. Способ по п.1 или 2, в котором на стадии (с) суспензию перемешивают, чтобы сделать возможной агрегацию частиц или образование микрогеля, соответствующие значению S в интервале от 4 до 45%.

6. Способ по п.5, в котором на стадии (с) водную суспензию перемешивают, чтобы сделать возможной агрегацию частиц или образование микрогеля, соответствующие значению S в интервале от 10 до 25%.

7. Способ по п.1 или 2, в котором ионообменную смолу отделяют от водной фазы после стадии (с), но перед стадией (d).

8. Способ по п.1 или 2, в котором ионообменную смолу отделяют от водной фазы после стадии (d).

9. Способ по п.1 или 2, в котором на стадии (d) рН водной фазы устанавливают в интервале от примерно 9,5 до примерно 11,2.

10. Способ по п.1 или 2, в котором стадия (d) включает добавление щелочного материала.

11. Способ по п.10, в котором стадия (d) включает добавление водного силиката щелочного металла.

12. Способ по п.10, в котором стадия (d) включает добавление водного гидроксида щелочного металла.

13. Способ по п.1 или 2, в котором стадия (d) включает добавление соединения алюминия.

14. Способ по п.13, в котором стадия (d) включает добавление алюмината натрия.

15. Способ по п.1 или 2, в котором стадия (d) включает добавление органического азотсодержащего соединения.

16. Способ по п.15, в котором стадия (d) включает добавление гидроксида холина.

17. Способ по п.1 или 2, в котором на стадии (d) рН водной фазы устанавливают сначала путем добавления водного силиката натрия и затем добавлением водного алюмината натрия.

18. Способ по п.1 или 2, в котором на стадии (d) рН водной фазы устанавливают сначала путем добавления водного силиката щелочного металла, а затем ионообменную смолу отделяют от водной фазы, после чего в полученную водную фазу добавляют водное соединение алюминия.

19. Способ по п.1 или 2, в котором на стадии (b) рН водного силиката щелочного металла составляет более 12.

20. Способ по п.1 или 2, в котором полученный золь на основе кремнезема содержит частицы на основе кремнезема, имеющие удельную поверхность от 700 до 950 м²/г.

21. Способ по п.1 или 2, в котором на стадии (с) перемешивание происходит в течение периода от 5 до 240 мин.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50