

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-4356**
(22) Přihlášeno: **04.06.1997**
(30) Právo přednosti: **04.06.1997 WO 1997US/9709674**
(40) Zveřejněno: **14.06.2000**
(Věstník č. 6/2000)
(47) Uděleno: **01.11.2007**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **12.12.2007**
(Věstník č. 50/2007)
(86) PCT číslo: **PCT/US1997/009674**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1998/055398**

(11) Číslo dokumentu:

298 656

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C01B 33/26 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
WO 9324409; US 4954220.

(73) Majitel patentu:
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY,
Wilmington, DE, US

(72) Původce:
Moffett Robert Harvey, Landenberg, PA, US
Rushmere John Derek, Wilmington, DE, US

(74) Zástupce:
Dr. Karel Čermák, Národní třída 32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:
**Způsob kontinuální výroby
polyaluminosilikátového mikrogelu**

(57) Anotace:
Způsob kontinuální výroby polyaluminosilikátového mikrogelu, vedoucí ke snížení usazování silikátu, při němž mikrogel obsahuje roztok částic oxidu křemičitého o průměru od 1 do 2 nm majících plochu povrchu alespoň 1000 m²/g, které jsou spolu spojeny do jednotlivých řetězců za vzniku trojrozměrné síťové struktury zahrnuje současné zavádění prvního proudu obsahujícího roztok ve vodě rozpustného oxidu křemičitého a druhého proudu obsahujícího kyselinu s pK_a nižším než 6 a roztok hlinité soli do směšovací zóny, kde se proudy sbíhají pod úhlem ne menším než 30 stupňů a při rychlosti postačující k dosažení Reynoldsova čísla ve směšovací zóně alespoň 4000, za vzniku směsi silikát/kyselina/sůl o koncentraci oxidu křemičitého v rozmezí od 1 do 6 % hmotn. a pH v rozmezí od 2 do 10,5. Směs silikát/kyselina/sůl se nechá stárnout po dobu dostatečnou k dosažení požadované úrovně částečné gelace, ale ne déle než 15 minut; a potom se zředí na koncentraci oxidu křemičitého ne větší než 2,0 % hmotnostní.

CZ 298656 B6

Způsob kontinuální výroby polyaluminosilikátového mikrogelu

Oblast techniky

5

Předložený vynález se týká způsobu kontinuální výroby polyaluminosilikátového mikrogelu s nízkou koncentrací.

10

Dosavadní stav techniky

Polysilikátové mikrogely s nízkou koncentrací jsou vodné roztoky s koncentrací aktivní siliky obvykle menší než asi 1,0 % hmotn., které jsou vytvořeny částečnou gelací silikátu alkalického kovu nebo polysilikátu, jako je polysilikát sodný, který má ve své nejběžnější formě jeden díl Na_2O až 3,3 dílů SiO_2 hmotnostně. Mikrogely, které jsou označovány jako „aktivní“ silika, na rozdíl od běžné koloidní siliky, obsahují roztoky spojených částic siliky s průměrem od 1 do 2 nm, které mají povrchovou plochu alespoň asi 1000 m^2/g . Částice jsou spojeny dohromady během přípravy, tedy v průběhu částečné gelace, za vzniku agregátů, které jsou uspořádány do trojrozměrných sítí a řetězců. Polysilikátové mikrogely mohou být dále modifikovány zabudováním oxidu hlinitého do jejich struktury. Takové polysilikáty modifikované aluminou jsou klasifikovány jako polyaluminosilikátové mikrogely a snadněji se vyrábějí modifikací základního postupu pro polysilikátové mikrogely. Kritickým aspektem vynálezu je schopnost produkovat mikrogely v přijatelném časovém období, tedy ne delším než asi 15 minut, kdy je mikrogel hotov k použití, bez rizika ztuhnutí, a s minimálním tvořením nežádoucích usazenin siliky ve zpracovatelském zařízení. V této souvislosti bylo zjištěno jako výhodné zabudování oxidu hlinitého (aluminy) do polysilikátového mikrogelu v tom, že zvyšuje rychlost tvorby mikrogelu. Polysilikátové mikrogely produkované podle vynálezu jsou zvláště použitelné v kombinacích s kationtovými polymery rozpustnými ve vodě jako drenáže a retenční prostředky při výrobě papíru. Při nízkých hodnotách pH, pod pH 5, jsou tyto produkty mnohem vhodnější označovány jako polykřemičité kyselé mikrogely. Jak se hodnota pH zvyšuje, mohou tyto produkty obsahovat směsi polykřemičité kyseliny a polysilikátových mikrogelů; poměr je závislý na pH. V zájmu zjednodušení budou tyto produkty dále označovány jako polysilikátové mikrogely.

WO 93/24409 popisuje způsob výroby polysilikátového mikrogelu. Tento mikrogel není totožný s polyaluminosilikátovým mikrogelem podle vynálezu.

V US 4 954 220 je rovněž popsána příprava polysilikátových mikrogelů, které se svým složením liší od polyaluminosilikátových mikrogelů podle vynálezu.

40

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob kontinuální výroby polyaluminosilikátového mikrogelu, vedoucí ke snížení usazování silikátu, při němž mikrogel obsahuje roztok částic oxidu křemičitého (siliky) o průměru od 1 do 2 nm majících plochu povrchu alespoň 1000 m^2/g , které jsou spolu spojeny do jednotlivých řetězců za vzniku trojrozměrné síťové struktury. Podstata tohoto způsobu spočívá v tom, že zahrnuje

(a) současné zavádění prvního proudu obsahujícího roztok ve vodě rozpustného oxidu křemičitého a druhého proudu obsahujícího kyselinu s pK_a nižší než 6 a roztok hlinité soli do směšovací zóny, kde se proudy sbíhají pod úhlem ne menším než 30 stupňů a při rychlosti postačující k dosažení Reynoldsova čísla ve směšovací zóně alespoň 4000, za vzniku směsi silikát/kyselina/sůl o koncentraci oxidu křemičitého v rozmezí od 1 do 6 % hmotn. a pH v rozmezí od 2 do 10,5;

55

(b) stárnutí směsi silikát/kyselina/sůl po dobu dostatečnou k dosažení požadované úrovně částečné gelace, ale ne delší než 15 minut; a

5 (c) zředění směsi podrobené stárnutí na koncentraci oxidu křemičitého ne větší než 2,0 % hmotnostní,

nebo

10 (a) současné zavádění prvního proudu obsahujícího roztok ve vodě rozpustného oxidu křemičitého a druhého proudu obsahujícího kyselinu s pK_a nižší než 6 a roztok hlinité soli do prstencového směšovacího zařízení, kde se proudy sbíhají vpouštěním jednoho proudu z vnitřní trubky směšovacího zařízení do druhého proudu tekoucího vnější trubkou při rychlosti postačující k dosažení Reynoldsova čísla ve směšovací zóně směšovacího zařízení alespoň 4000, za vzniku směsi silikát/kyselina/sůl o koncentraci oxidu křemičitého v rozmezí od 1 do 6 % hmotn. a pH
15 v rozmezí od 2 do 10,5;

(b) stárnutí směsi silikát/kyselina/sůl po dobu dostatečnou k vzájemnému spojení primárních částic oxidu křemičitého za vzniku uvedených trojrozměrných struktur při setrvání v roztoku, ale ne po dobu delší než 15 minut; a

20 (c) zředění směsi podrobené stárnutí na koncentraci oxidu křemičitého ne větší než 2,0 % hmotnostní.

25 V přednostním provedení obou těchto alternativních způsobů je koncentrace oxidu křemičitého ve výsledné směsi silikát/kyselina/sůl od 1,5 do 3,5 % hmotn., s výhodou nejvýše 1,0 % hmotn. a pH je od 7 do 10, s výhodou od 2 do 7.

30 Doba stárnutí ve stupni (b) je obvykle po alespoň 10 sekund ale ne více než asi 15 minut. Po zředění ve stupni (c) je gelace stabilizována.

Při výrobě polyaluminosilikátových mikrogelů je přidávána do proudu kyseliny ve vodě rozpustná hlinitá sůl první, před jejím smísením s proudem silikátu.

35 Pro dosažení nejlepších výsledků je ve výchozím vodorozpustném roztoku silikátu přiváděném do směšovací zóny koncentrace ve vodě rozpustného oxidu křemičitého (siliky) v rozmezí od 2 do 10 % hmotn. a koncentrace silné kyseliny (jako kyseliny sírové) přiváděné do směšovací zóny je v rozmezí od 1 do 20 % hmotn. Výhodnými podmínkami ve směšovací zóně jsou: Reynoldsovo číslo vyšší než 6000, koncentrace siliky v rozmezí 1,5 až 3,5 % hmotn., a pH v rozmezí 7 až 10. Nejvýhodnějšími podmínkami jsou Reynoldsovo číslo vyšší než 6000, koncentrace siliky 2 %
40 hmotn., a pH 9. Příprava mikrogelů modifikovaných aluminou se nejlépe provádí přidáním rozpustné hlinité soli do proudu kyseliny v množství ležícím v rozmezí od asi 0,1 % hmotn., do hranice rozpustnosti hlinité soli. Nejvýhodnější polyaluminosilikátové mikrogely jsou připraveny s molárním poměrem Al_2O_3/SiO_2 v rozmezí od 1:1500 až 1:25, a výhodně od 1:1250 do 1:50.

45 Zařízení, v němž se způsob podle vynálezu provádí zahrnuje:

(a) první zásobník pro roztok obsahující ve vodě rozpustný silikát;

50 (b) druhý zásobník obsahující silnou kyselinu s pK_a nižší než 6;

(c) směšovací zařízení, které má první vstup, který je spojen s uvedeným prvním zásobníkem, druhý vstup uspořádaný v úhlu alespoň 30 stupňů s ohledem na uvedený první vstup, který je spojen s uvedeným druhým zásobníkem, a výstup;

(d) první čerpací prostředky umístěné mezi uvedený první zásobník a uvedené směšovací zařízení pro čerpání proudu silikátového roztoku z uvedeného prvního zásobníku do uvedeného prvního vstupu, a první kontrolní prostředky pro kontrolu koncentrace siliky v uvedeném silikátovém roztoku, přičemž uvedený roztok je čerpán tak, že koncentrace siliky v roztoku na výstupu ze směšovacího zařízení je v rozmezí od 1 do 6 % hmotn.;

(e) druhé čerpací prostředky umístěné mezi uvedený druhý zásobník a uvedené směšovací zařízení pro čerpání proudu kyseliny z uvedeného druhého zásobníku do uvedeného druhého vstupu rychlostí, vztaženou k rychlosti uvedených prvních čerpacích prostředků, dostatečnou k poskytnutí Reynoldsova čísla v uvedeném směšovacím zařízení alespoň 4000 v oblasti, kde se proudy spojují, kde jsou uvedený silikát a uvedená kyselina vzájemně smíseny;

(f) kontrolní prostředky směsi umístěné v uvedeném výstupu a odpovídající rychlosti toku uvedené kyseliny do uvedeného směšovacího zařízení pro kontrolu pH směsi silikátu/kyseliny v rozmezí od 2 do 10,5;

(g) sběrnou nádrž;

(h) prodlouženou převodní smyčku, která komunikuje s výstupem uvedeného směšovacího zařízení u uvedené sběrné nádrže pro převádění uvedené směsi mezi nimi;

(i) ředicí prostředky pro ředění směsi silikát/kyselin ve sběrné nádrži na koncentraci siliky ne vyšší než 1,0 % hmotn.;

(j) čtyři zásobníky pro ve vodě rozpustnou hlinitou sůl;

(k) čtyři čerpací prostředky pro přivádění hlinité soli do proudu kyseliny; a kontrolní ventil odpovídající za tok hlinité soli a spojený paralelně s kontrolním ventilem pro silikát, a umístěný mezi čtyři čerpací prostředky a místo zavádění hlinité soli do proudu kyseliny.

V alternativním provedení zahrnuje toto zařízení zásobník NaOH a prostředky pro periodické promývání výrobního systému teplým NaOH, který je zahříván na teplotu od 40 do 60 °C, čímž se usazeniny siliky mohou rozpouštět a odstraňovat.

V dalším provedení vynálezu je proudící proud plynu, jako proud vzduchu nebo dusíku nebo jiného inertního plynu, zaváděn do popsaného směšovacího zařízení pomocí přídavného vstupu umístěného na nebo blízko směšovací přípojky. Proudění vzduchu poskytuje důležitý výrobní účinek v tom, že umožňuje použití nízkých rychlostí toku silikátů při udržování požadované turbulence a Reynoldsova čísla ve směšovací zóně.

V ještě dalším provedení tohoto vynálezu se může směšování kyseliny, hlinité soli a roztoku ve vodě rozpustného silikátu provádět v kruhovém směšovacím zařízení. Tímto zařízením může být vnitřní trubka nebo potrubí, které vyčnívá dovnitř, a následně ústí do větší trubky nebo potrubí. Bod ústí vnitřní trubky je obvykle, ale ne nezbytně, umístěn souose uvnitř vnější trubky. Jedna ze dvou tekutin, které se mají mísit, je vedena do vnitřní trubky. Druhá tekutina je vedena do vnější trubky a protéká kolem vnějšku vnitřní trubky. Mísení obou tekutin nastává, kde první tekutina opouští vnitřní trubku a spojuje se s druhou tekutinou ve větší vnější trubce. Obvykle jsou kyselina a roztok hlinité soli předem smíseny předtím, než se přivádějí do potrubí.

Za účelem mísení dvou kapalin může být roztok ve vodě rozpustného silikátu a kyseliny veden buď do vnitřní, nebo vnější trubky rychlostí dostatečnou k tomu, aby, pokud se oba proudy spojí, bylo ve směšovací zóně Reynoldsovo číslo větší než 4000. Proudící proud plynu může být popřípadě rovněž použit k napomáhání mísení obou proudů.

Jako další provedení tohoto vynálezu se může smísení kyseliny a roztoku silikátu rozpustného ve vodě uskutečnit v nádobě vybavené mechanickými prostředky pro vytvoření nezbytné turbulence, aby mísení obou proudů probíhalo při Reynoldsově číslu vyšším než 4000. Nádoba může být popřípadě vybavena zážkami. Kyselina a roztok ve vodě rozpustného silikátu může být, ale nemusí, přiváděn do nádoby současně.

Při výrobě polyaluminosilikátových mikrogelů je koncentrovaný roztok hlinité soli, přednostně síranu hlinitého, čerpán z přídatného zásobníku a mísen v proudu zředěné kyseliny v bodě předtím, než jsou proud zředěné kyseliny a proud silikátu smíseny a reagují spolu. Přídavkem hlinité soli do proudu kyseliny se rychlost tvoření mikrogelu zvyšuje a tvoří se polyaluminosilikátový mikrogel, který má hliníkové skupiny zabudované do struktury mikrogelu.

Způsobem podle vynálezu je možno vyrábět stabilní polyaluminosilikátové mikrogely se sníženým ukládáním siliky v běžném časovém rámci ne více než asi 15 až 16 minut, ale obvykle v rozmezí 30 až 90 sekund, bez rizika ztuhnutí a s minimální tvorbou nežádoucích silikátových usazenin ve zpracovatelském zařízení. Provozní teplota je obvykle v rozmezí 0 až 50 °C.

Usazování siliky ve výrobním zařízení je nežádoucí, jelikož povléká vnitřní povrchy zařízení a může tím ohrožovat funkci rozhodujících pohyblivých částí a přístrojů. Například může uložení siliky vytvořit místo, kde nebudou ventily dále fungovat, a může zabránit průchodu tekutiny potrubím a trubkami. Ukládání siliky je také nevhodné na elektrodě snímající pH, jelikož tím brání sledování pH postupu, kritického kontrolního parametru kvality pro výrobu mikrogelů ze siliky.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 je schematickým znázorněním postupu, který zahrnuje zásobník NaOH a prostředky pro periodické promývání výrobního systému.

Obr. 2 je schematickým znázorněním dvoulinkového výrobního systému pro výrobu polyaluminosilikátového mikrogelu, který poskytuje nepřetržitou výrobu mikrogelu.

Obr. 3 je schematickým znázorněním postupu podle vynálezu pro výrobu polyaluminosilikátových mikrogelů, který zahrnuje zásobník pro hlinitou sůl a prostředky pro zavádění uvedené soli do proudu zředěné kyseliny.

Následuje podrobný popis vynálezu:

Aktivní silika je specifická forma mikročásticové siliky obsahující velmi malé částice o průměru 1 až 2 nm, které jsou svázány dohromady do řetězců nebo sítí za vzniku trojrozměrných struktur známých jako „mikrogely“. Povrchová plocha mikročástic aktivní siliky, tedy mikrogelů, je alespoň asi 1000 m²/g. Obvyklé postupy přípravy polysilikátových mikrogelů jsou popsány v patentu US 4 954 220, jehož obsah je zde začleněn formou odkazu. Z postupů, které jsou zde popsány, je zejména použitelná pro tento vynález metoda acidifikace zředěného vodného roztoku křemičitanu alkalického kovu s anorganickou kyselinou nebo organickou kyselinou, tedy silnou kyselinou, která má pKa menší než 6. Předložený vynález poskytuje spolehlivou kontinuální přípravu polyaluminosilikátových mikrogelů s nízkou koncentrací, namísto uvažované spotřeby bez tvorby nežádoucích usazenin siliky, s výrobním zařízením a velice vhodnými dobami zrání obvykle kratšími než 15 minut, přednostně od 10 do 90 sekund.

Postup podle vynálezu se provádí současně zaváděním proudu roztoku ve vodě rozpustného silikátu a proudu silné kyseliny s pKa menším než 6, spolu s hlinitou solí, do směšovací zóny nebo směšovací spojky tak, že se proudy sbíhají pod úhlem ne větším než 30 stupňů, vzhledem jednoho k druhému, a rychlostí, která je dostatečná k poskytnutí Reynoldsova čísla v oblasti, kde se dva proudy sbíhají, alespoň 4000, a výhodně v rozmezí asi 6000 a výše. Reynoldsovo číslo je

bezrozměrné číslo používané v inženýrství k popsání vlastností tekutin v trubce nebo potrubí. Čísla pod 2000 označují laminární proudění (špatné směšovací prostředí) a čísla nad 4000 a výše označují turbulentní tok (dobré směšovací prostředí). Obecně platí, že čím větší je Reynoldsovo číslo tím lepší je mísení. Reynoldsovo číslo (Re) je pro průtok trubkou nebo potrubím stanoveno podle rovnice:

$$Re = \frac{Q \times D}{D \times u}$$

kde: Q = průtok (m³/s)

d = hustota (kg/m³)

D = průměr potrubí (m)

u = viskozita (kg/m.s)

Reynoldsovo číslo je pro nádoby s rychloběžnými míchadly stanoveno podle rovnice:

$$Re = (D^2 \times N \times p) / u$$

kde: D = průměr rychloběžného míchadla (cm)

N = frekvence otáčení (s⁻¹)

p = hustota kapaliny (g/cm³)

u = viskozita (g/cm.s)

Koncentrace sbíhajících se proudů silikátového roztoku a kyseliny/hlinité soli jsou regulovány tak, aby vznikající směs silikát/kyselina, takto vyrobená, měla koncentraci v rozmezí od 1 do 6 % hmotn., a pH v rozmezí od 2 do 10,5. Ještě výhodněji je koncentrace siliky v rozmezí od 1,5 do 3,5 % hmotn. a pH je v rozmezí od 7 do 10. Nejvýhodnější pracovní podmínky jsou s Reynoldsovým číslem vyšším než 6000, koncentrací siliky 2 % hmotn. a pH 9.

Zrání je obvykle uskutečněno v průběhu od 10 do asi 90 sekund průchodem směsi silikát/kyselina přes prodlouženou převodní smyčku na cestě k jímacímu tanku pro výsledný produkt, v němž je směs okamžitě zředěna a potom uchovávána při koncentraci aktivní siliky ne vyšší než 2,0 % hmotn., a výhodně ne vyšší než 1,0 % hmotn. Částečné gelace, která produkuje trojrozměrné sítě a řetězce agregátů s vysokou povrchovou plochou částic aktivní siliky, je dosaženo v průběhu zrání. Zředění směsi silikát/kyselina na nízkou koncentraci vede k prodlevě v procesu gelace a stabilizuje mikrogel pro následnou spotřebu.

Způsob podle vynálezu a zařízení k provádění tohoto způsobu bude dále podrobněji diskutováno s odkazem na obrázky, kde na obr. 1 je schematické znázornění ve své nejjednodušší formě pro přípravu polyaluminosilikátových mikrogelů. Velikost, kapacita a rychlosti zde popsané se mohou měnit v širokých rozmezích zejména v závislosti na požadovaných množstvích polyaluminosilikátového mikrogelu a na očekávané rychlosti spotřeby. Velikost a kapacita popsaná v odkazech na vyobrazení se vztahuje na systém pro výrobu, tedy vznik polyaluminosilikátového mikrogelu na obvykle kontinuální bázi pro spotřebu jako odvodňovací a retenční pomocné prostředky v papírenských výrobcích, v nichž je rychlost spotřeby v rozmezí od asi 4,54 do 1816 kg mikrogelu za hodinu.

Na obr. 1 je znázorněn zásobník 10 pro vodu na ředění, zásobník 12 pro kyselinu a zásobník 14 pro silikát. Zásobníky, tedy tanky, jsou běžně vyráběny z polyethylenu, s objemem zásobníku vody 1892 l, zásobník na kyselinu má objem 378 l a zásobník pro silikát má objem 1135 l. Dalšími nádobami znázorněnými na obr. 1 jsou proplachovací tank 12 pro NaOH a jímací tank 18 pro výsledný produkt. Proplachovací tank s NaOH je vyroben z nerezavějícího materiálu jako je například 316 nerezová ocel; má objem 76 l a je zahříván elektrickým odporovým bubnovým otopným tělesem obaleným kolem něj (Cole – Palmer, 2000 W, 115 V). Jímací tank pro výsledný produkt má objem 3785 l a je vyroben z polyethylenu. Kritickým prvkem v postupu je směšovací spojka 20, která definuje směšovací zónu, v níž je proud kyseliny a proud ve vodě rozpustného silikátu zaváděn individuálními cestami, které se sbíhají ve směšovací zóně pod úhlem obvykle ne větším, než 30 stupňů. Směšovací spojky „T“ nebo „Y“ jsou vhodné pro uskutečnění vynálezu a mohou být snadno zkonstruovány z nerezové oceli „Swagelok“ vhodné velikosti 316 slisováním spojovacího prostředku s nerezovou trubkou. Přednost se obvykle dává „T“ spojkce.

Rychlosti, jimiž oba proudy vstupují, tedy jsou čerpány, do směšovací zóny jsou zvoleny tak, aby Reynoldsovo číslo bylo uvnitř alespoň 4000 a přednostně do 6000 nebo vyšší, čehož důsledkem je prakticky okamžité a vzájemné promísení kyseliny a silikátu, takže získaná směs má koncentraci siliky v rozmezí od 1,5 do 3,5 % hmotn. a pH od 7 do 10. Může být použit jakýkoliv běžný zdroj ve vodě rozpustného silikátu, jako je například „PQ(N)“ křemičitan sodný (41 Baume, $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,22:1$ hmotnostně, 28,7 % hmotn. SiO_2 prodáváný společností PQ. Běžný silikát je uchováván nezředěný v nádrži 14, obvykle při koncentraci 24 až 36 % hmotn., jak je dodána výrobcem, dokud není potřebný. Je dodán do směsné spojky 20 prostřednictvím vhodného potrubí 22 (316 SS, 1/4 palce vnější průměr) pomocí nízkorychlostního převodu nebo mikročerpady 24 (jako „Micropump Corp., model 140, max. průtok 1,7 g/min). Nekorodující materiály konstrukce, jako 316 nerezová ocel, jsou preferovány z důvodů zabránění jakéhokoliv rizika koroze a následné kontaminace. Přívodní potrubí pro silikát rovněž zahrnuje ventil 26 pro regulaci průtoku (Whitey, 316 SS, 1/4 palce jehla), magnetický průtokový měřič 28 (Fisher Porter, 316 SS, velikost 1/10 palce) a zpětný ventil 86 (Whitey, 316 SS, 1/4 palce v průměru) pro regulaci a monitorování množství a směru toku silikátu. Při provozu je ředící voda přiváděna do přívodního potrubí 22 silikátu při běžném nastavení protiproudu směšovací silikát/kyselina spojky 20 tak, až se upraví koncentrace siliky na ventilu v rozmezí od 2 do 10 % hmotn. K zajištění úplného smísení silikátu a vody je umístěn in-line statický míšič 32 (Cole–Palmer, 316 SS, 1/2 palce trubka, 15 prvků), následovaný zpětným ventilem 30 (Whitey, 316 SS, 1/2 palce v průměru). Voda na ředění je přiváděna potrubím 34 (1/2 palce vnější průměr, 316 SS) odstředivým čerpadlem 36 (Eastern Pump, 1HP, max. průtok 54 g/min) a rotametrem 38 (Brooks, Brass Ball, 3,06 g/min max.) Regulační ventil 40 (Whitey, 316 SS, 1/2 palce NE jehla) a zpětný ventil 42 (Whitey, 316 SS, průměr 1/2 palce) mohou být použity k regulaci rychlosti a směru průtoku.

Ačkoliv byla popsána široká řada kyselých materiálů pro použití při přípravě aktivní siliky, jako jsou například minerální kyseliny, organické kyseliny, soli a plyny kyselin, iontovýměnné pryskyřice a soli silných kyselin se slabými bázemi, nejběžnějšími a nejjednoduššími prostředky okyselení je silnou kyselinou s pK_a menším než 6. Výhodnou kyselinou je kyselina sírová. Obvykle jsou vhodné komerční výrobky vyrobené DuPont a jinými. Při provozu je zásobní roztok kyseliny uchovávaný při koncentraci v rozmezí od 5 do 100 % hmotn. v zásobníku 12 kyseliny. Kyselina je čerpána použitím převodu nebo podobného mikročerpady 44 (jako „Micropump model 040, 1/4 k, max. průtok 0,83 g/min do směšovací spojky 20 potrubím 46 (316 SS, 1/4 palce vnější průměr) a zpětný ventil 88 (Whitey, 316 SS, 1/4 palec průměr). Jednosmyčkový regulační ventil 90 (Moore, model 352E) je spojen s pH vysílačem 48 (Great Lakes Instruments, Model 672P3FICON) a pH sondou 48A (Great Lakes Instruments, typ 6028PO) k regulaci průtoku kyseliny do spojky 20 míšiče přes automatický regulační průtokový ventil 50 (Research Controls, K Trim, 1/4 palce vnitřní průměr, 316 SS) jako odezvy na pH směsi silikát/kyselina, měřené na výstupu z spojky míšiče.

Automatický trojcestný ventil 52 (Whitey, 316 SS, průměr 1/2 palce) je také použit v kontrolním systému, aby umožnil odvedení nadbytečné směsi silikát/kyselina do stoky. Voda na ředění je

vedena ze zásobníku 10 vody potrubím 54 (316 SS, 1/2 palce vnitřní průměr) ke zředění přívodu kyseliny proti proudů směřovací spojky 20 na předem stanovenou koncentraci v rozmezí od 1 do 20 % hmotn. Statický mixer 56 (Cole-Palmer, 316 SS, 1/2" průměr, 15 obrátek) je opatřen dolu po proudě z místa, kde je ředicí voda přiváděna do zásobního potrubí kyseliny, aby bylo zajištěno úplné smísení a zředění kyseliny. Rotametr 58 (Brooks, Brass Ball, 1,09 g/min maximum), regulační ventil 60 (Whitey, 316 SS, 1/2 palce jehla) a zpětný ventil 62 (Whitey, 316 SS, 1/2 palce průměr) jsou použity k regulaci rychlosti toku a směru toku vody k ředění.

Směs silikát/kyselina, která opouští spojku mísiče 20, má přednostně koncentraci SiO_2 v rozmezí od 1,5 do 3,5 % hmotn. a pH v rozmezí od 7 do 10. Nejvýhodněji je koncentrace siliky udržována na 2 % hmotn. a pH na 9. Směs prochází přes prodloužené dopravní potrubí 64 (1–1/2 palce plán 40 PVC potrubí, 23 m délka) na cestě k jímacímu tanku 18 pro výsledný produkt. Délka dopravního potrubí je zvolena tak, aby doprava trvala alespoň 10 sekund, ale přednostně od asi 30 sekund do 90 sekund, přičemž během této doby nastává „zrání“ nebo částečná gelace směsi. Doba dopravy může trvat 15 až 16 minut při velmi nízkých rychlostech toku a kdy ještě poskytuje vyhovující výsledky. Voda na ředění ze zásobníku 10 je přidávána potrubím 66 (316 SS, 1/2 palce vnější průměr) do směsi právě před jejím vstupem do jímacího tanku 18 pro výsledný produkt nebo v jiném vhodném místě tak daleko, aby směs silikát/kyselina byla zředěna na koncentraci SiO_2 nižší než 1,0 % hmotn., která stabilizuje postup gelace. Voda pro ředění je dodávána odstředivým čerpadlem 68 (Eastern, 316 SS, 1 HP, 54 g/min maximum), regulace toku je uskutečňována na předem stanovenou rychlost regulačním ventilem 70 (Whitey, 316 SS, 1/2 palce jehla) a rotamerem 72 (Brooks, SS Ball, 12,46 g/min maximum). Jímací tank 18 pro výsledný produkt je opatřen systémem regulace hladiny 74 (Sensall, Model 502), který kooperuje s automatickým trojcestným ventilem 76 (Whitey, 316 SS, 1/2 palce v průměru), který odvede tok směsi silikát/kyselina do stoky, pokud je hladina výsledného produktu příliš vysoká.

Po periodě kontinuální operace, která závisí na množství produkované aktivní siliky, může být vhodné ukončit výrobu aktivní siliky a propláchnout směšovací spojku 20 a tu část systému, která je po proudě, tedy trubky, ventily, dopravní potrubí, atd., které byly v kontaktu se směsí silikátu/kyseliny, s vodou a horkým NaOH. Promýváním systému se odstraní nežádoucí usazeniny ze siliky, které se mohou akumulovat v částech zařízení, kde by požadované podmínky turbulentního toku nemohly být udržovány vzhledem k omezením projektu, jako je to například v oblasti pro měření pH. Promývací postup napomáhá udržovat systém prostý usazenin siliky a je zahájen nejprve vypnutím čerpadla 68 pro ředění, čerpadla 44 pro kyselinu a silikátové pumpy 24. Ředicí voda z čerpadla 36 potom cirkuluje částí po proudě systému po asi 5 minut, a potom je čerpadlo 36 vypnuto a zásobník ředicí vody je odstaven uzavřením ventilů 40, 60 a 70. Trojcestné automatické ventily 52 a 76, a manuální ventily 78, 80 a 82 (všechny od Whitey, 316 SS, 1/2 palce vnější průměr) jsou potom aktivovány spolu s odstředivým oběhovým čerpadlem 84 (Eastern, 316 SS, 1,5HP, 15 g/min maximum), což umožní, aby NaOH, udržovaný na koncentraci 20 % hmotn. a teplotě v rozmezí od 40 do 60 C, cirkuloval částí systému po proudě po obecně ne déle než asi 20 až 30 minut. Oběhové čerpadlo 84 pro NaOH a promývací tank 16 jsou potom odstaveny od systému opětovnou aktivací trojcestných ventilů 80 a 82, a voda na ředění je opět proplachována systémem po proudě a uvolňována do stoky. Výroba aktivní siliky se ukončí čištěním/promýváním systému.

S odkazem na obr. 2 je zde znázorněn schematický diagram dvoulinkového systému pro výrobu aktivní siliky, přičemž jedna linka může pracovat po celou dobu, zatímco další linka je promývána nebo je udržována v pohotovostním stavu. Díly jsou očíslovány v souladu s obr. 1. Komerční systém podle obr. 1 a 2. bude obvykle konstruován z trubek z nerezové oceli nebo polyvinylchloridu, obvykle o průměru jeden palec nebo menší, v závislosti na požadavcích na aktivní siliku. Pokud se použije potrubí z nerezové oceli, napojení různých zařízení, fittingů, ventilů a sekcí může být běžně vyrobeno „Svagelok“ lisovanými spoji.

Obr. 3 je schematický diagram znázorňující modifikaci základního zařízení z obr. 1 vhodného pro výrobu polyaluminosilikátových mikrogelů. Ze zásobníku 100 může být čerpán koncentrova-

ný roztok soli hliníku, přednostně síranu hlinitého, potrubím (1/4 palce v průměru 316 nerezová ocel) prostřednictvím dávkovacího membránového čerpadla 102 (Pulsatron^R Model LPR2-MAPTC1, polypropylen plněný sklem, Teflon^R membrána, max. průtok 12,5 ml/min). Dávkovací čerpadlo 102 může být napojeno elektronicky na regulátor 90 a může se pohybovat paralelně s potřebou silikátu. Po průchodu zpětným ventilem 104 (Whitey, 316 SS, 1/4 palce v průměru) může být roztok hlinité soli přiveden do potrubí se zředěnou kyselinou v bodě 106 prostřednictvím 316 SS „T“ spojky. Důkladné promísení hlinité soli se zředěnou kyselinou může být ukončeno in-line mixerem 56 před reakcí se silikátem, za vzniku polyaluminosilikátového mikrogelu, která nastává v „T“ spojnici 20. Preferovaným roztokem hlinité soli pro použití v postupu je komerční roztok síranu hlinitého, jako je kapalný hlinitý roztok $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ obsahující 8,3 % hmotn. Al_2O_3 dodaný od American Cyanamid Company.

Je nezbytné periodicky promývat polyaluminosilikátové zařízení od usazenin siliky pomocí horkého roztoku hydroxidu sodného, jak je popsáno výše.

Je zřejmé, že dvoulinkové zařízení pro kontinuální výrobu polyaluminosilikátových mikrogelů může být zkonstruováno s vhodnými modifikacemi zařízení znázorněného na obr. 2.

20 Příklady provedení vynálezu

Příklad 1 – Doložení vlivu turbulence na snížení ukládání siliky

Podle principů popsaných na obr. 1 byl konstruován laboratorní generátor pro výrobu polyaluminosilikátových mikrogelů. Přívody silikátu a kyseliny sírové, před zředěním a smísením, obsahovaly 15 % hmotn. siliky a 20 % hmotn. kyseliny. Kritická spojka mísiče byla zhotovena z 1/4 palcové 316 nerez oceli „Swagelok“ T-slisovaným kusem opatřeným 6palcovými rameny z 1/4palcových (vnější průměr) 316 SSD trubek. Vnitřní průměr kusů byl 0,409 cm. Pro testy, v nichž byl zaváděn plyn do směšovací spojky, byl použit podobný „Swagelok“ X-lisovaný spoj se čtyřmi rameny X jako vstup plynu. In-line filtr složený z v průměru 1palcového nerezového síta s oky o průměru 250 μm byl uložen asi 305 mm od spojky kyselina/silikát k zachycení částicové siliky. Síto bylo na začátku každého testu zváženo a opět na konci každého testu, po promytí a sušení, takže se změřilo ukládání siliky. Všechny testy probíhaly tak, aby byly dodrženy podmínky ukládání siliky 2 % hmotn. a pH 9 v místě acidifikace siliky, a každý test probíhal po dobu postačující k produkci celkového množství 1,590 g polyaluminosilikátového mikrogelu. Výsledky testů jsou uvedeny v tabulce 1 dále. Průtok kapaliny znamená celkový průtok kapaliny, to znamená průtok spojené směsi silikátu/kyseliny na výstupu potrubí. V testech, kde byl přiváděn plyn ke zvýšení toku kapaliny a turbulence, bylo vypočteno Reynoldsovo číslo na základě zvýšené rychlosti toku kapalného podílu samotného, s předpokladem, že se hustota kapaliny a viskozita znatelně nezmění. Tento postup výpočtu byl přijat proto, jelikož není hotový vzorec pro výpočet Reynoldsova čísla pro směs kapalina/plyn.

Tabulka 1

Ukládání siliky jako funkce Reynoldsova čísla

5

Test č.	Reynold. číslo	Doba pokusu min.	Tok kapaliny ml/min	Tok plynu ml/min	Uložení siliky
1	1,036	330	250	není	0,339
2	2,072	165	499	není	0,135
3	4,144	83	999	není	0,009
4	6,217	55	1,498	není	0,007
5	10,362	33	2,497	není	0,002
6	12,433	27	2,996	není	0,008
7	12,260	120	694	vzduch, 2,260	0,008
8	9,064	120	694	vzduch, 1,490	0,005
9	5,375	120	694	vzduch, 601	0,004
10	5,375	120	694	dusík, 601	0,014

- Srovnání výsledků z testů 1 a 2 s výsledky z testů 3–10 jasně dokládá výhodné účinky turbulentního toku kapaliny (Reynoldsovo číslo nad 4,000) v pozorovaném snížení ukládání siliky. Při podmínkách turbulentního toku podle předloženého vynálezu reprezentuje průměrné ukládání siliky 0,007 g pouze 0,0004 % z celkově zpracovávané siliky. Když bylo Reynoldsovo číslo pod požadovaným minimem 4,000 podle předloženého vynálezu, zvýšilo se nežádoucí ukládání siliky alespoň v průměru 15násobně. Pokud bylo dosaženo minimálního Reynoldsova čísla požadovaného pro postup podle předloženého vynálezu, zvýšením Reynoldsova čísla nad 4,00, například ze 4, 144 na 6,217 až 10,362 atd., se dále znatelně ukládání siliky neredukovalo.

Příklad 2 – Zařízení

- Zařízení komerční velikosti pro přípravu mikrogelů aktivní siliky bylo uspořádáno podle schematického uspořádání uvedeného na obr. 1 a instalované v komerčním papírenském mlýnu. Zařízení, s výjimkou zásobníků pro surový materiál, bylo pevně smontováno na ocelový rám na dvě ližiny, každá měřila přibližně 183 x 244 cm. Na ližině 1 byly namontovány vstupy pro napojení komerčních dodávek křemičitanu sodného a kyseliny sírové a vstup pro vodovodní vodu, která byla použita pro ředění. Na ližině 1 byly také namontovány regulační prostředky pro ředění a průtok, směšovací spojka křemičitan/kyselina, měřidlo pH a pH regulátor, zásobník pro hydroxid sodný, požadovaná čerpadla a elektrické regulátory. Na ližině 2 byla namontována smyčka pro zrání, zásobník pro výsledný produkt, regulátor hladiny a požadovaná čerpadla a ventily. Celková výška každé ližiny byla kolem 213 cm. Výrobní zásobní kontejnery byly

použity jako zásobníky pro křemičitan a kyselinu sírovou a tyto byly napojeny na příslušné vstupy na ližině 1.

5 Zařízení pracovalo kontinuálně po 6 dní, během nichž bylo vyrobeno 0,5 % hmotn. aktivní siliky rychlostí, která se měnila mezi 11,3 a 18,2 l za minutu. Při rychlosti produkce 3 g/min bylo vypočteno Reynoldsovo číslo 4250 pro použitou směšovací zónu. Nebylo pozorováno žádné ukládání siliky ve spojce mísiče 20, nicméně nějaké ukládání siliky bylo pozorováno v blízkosti pH sondy umístěné bezprostředně po proudu z výstupu ze spojky mísiče po 12 hodinách kontinuálního provozu. Ke zmírnění této situace bylo prováděno postupné promývání vodou /NaOH/vodou, které trvalo méně než 30 minut, a potom byl systém vrácen do normálního provozu. Po dobu celé šestidenní periody pracovala zařízení bez chyb a produkovalo aktivní siliku vynikající kvality, která byla použita v mlýnu pro výrobu řady papírů s různými základními hmotnostmi.

15

Příklad 3 – Příprava polyaluminosilikátového mikrogelu

Zařízení komerční velikosti pro přípravu roztoku polyaluminosilikátového mikrogelu bylo uspořádáno podle principu uvedeného na obr. 3. Zařízení, s výjimkou zásobníků pro surový materiál, bylo pevně smontováno na ocelový rám na dvě ližiny, každá měřila přibližně 244 x 244 cm. Na ližině 1 byly namontovány vstupy pro napojení křemičitanu sodného, kyseliny sírové, hydroxidu sodného a papírenského kamence a vstup pro vodovodní vodu, která byla použita pro ředění. Na ližině 1 byla také namontována požadovaná čerpadla pro každou chemikálii a zásobník pro výsledný roztok aluminosilikátového mikrogelu. Na ližině 2 byly namontovány regulační ventily průtoku křemičitanu sodného, kyseliny a ředící vody, směšovací spojka křemičitan/kyselina, prostředky pro měření pH a regulátor pH, smyčka pro zrání, zásobník pro proplachovací hydroxid sodný. Průtok papírenského kamence byl regulován membránovým čerpadlem na rychlost odpovídající průtoku křemičitanu. Papírenský kamenec byl přiváděn do proudu zředěné kyseliny před směšovací spojkou křemičitan/kyselina. Výsledný roztok polyaluminosilikátového mikrogelu měl molární poměr $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ přibližně 1/1250.

35 Zařízení bylo použito pro výrobu 22 710 l 0,5 % hmotn. roztoku polyaluminosilikátového mikrogelu rychlostí 75,7 l za minutu. Reynoldsovo číslo 22 700 bylo vypočteno pro směšovací zónu. Bylo pozorováno pouze minimální ukládání siliky na pH elektrodě po 5 hodinách provozu. Odstranění nánosů siliky bylo prováděno promýváním NaOH, které trvalo méně než 30 minut, a potom byl systém vrácen do normálního provozu. Roztok polyaluminosilikátového mikrogelu byl použit v papírenském mlýnu pro výrobu balicích kartonů pro tekutiny s vynikajícími výsledky.

40

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob kontinuální výroby polyaluminosilikátového mikrogelu, vedoucí ke snížení usazování silikátu, při němž mikrogel obsahuje roztok částic oxidu křemičitého o průměru od 1 do 2 nm majících plochu povrchu alespoň 1000 m²/g, které jsou spolu spojeny do jednotlivých řetězců za vzniku trojrozměrné síťové struktury, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje
- 10 (a) současné zavádění prvního proudu obsahujícího roztok ve vodě rozpustného oxidu křemičitého a druhého proudu obsahujícího kyselinu s pKa nižší než 6 a roztok hlinité soli do směšovací zóny, kde se proudy sbíhají pod úhlem ne menším než 30 stupňů a při rychlosti postačující k dosažení Reynoldsova čísla ve směšovací zóně alespoň 4000, za vzniku směsi silikát/kyselina/sůl o koncentraci oxidu křemičitého v rozmezí od 1 do 6 % hmotn. a pH v rozmezí od 2 do 10,5;
- 15 (b) stárnutí směsi silikát/kyselina/sůl po dobu dostatečnou k dosažení požadované úrovně částečné gelace, ale ne delší než 15 minut; a
- (c) zředění směsi podrobené stárnutí na koncentraci oxidu křemičitého ne větší než 2,0 % hmotnostní.
- 20 2. Způsob kontinuální výroby polyaluminosilikátového mikrogelu, vedoucí ke snížení usazování silikátu, při němž mikrogel obsahuje roztok primárních částic oxidu křemičitého o průměru od 1 do 2 nm majících plochu povrchu alespoň 1000 m²/g, které jsou spolu spojeny do jednotlivých řetězců za vzniku trojrozměrné síťové struktury, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje
- 25 (a) současné zavádění prvního proudu obsahujícího roztok ve vodě rozpustného oxidu křemičitého a druhého proudu obsahujícího kyselinu s pKa nižší než 6 a roztok hlinité soli do prstencového směšovacího zařízení, kde se proudy sbíhají vpouštěním jednoho proudu z vnitřní trubky směšovacího zařízení do druhého proudu tekoucího vnější trubkou při rychlosti postačující k dosažení Reynoldsova čísla ve směšovací zóně směšovacího zařízení alespoň 4000, za vzniku směsi silikát/kyselina/sůl o koncentraci oxidu křemičitého v rozmezí od 1 do 6 % hmotn. a pH v rozmezí od 2 do 10,5;
- 30 (b) stárnutí směsi silikát/kyselina/sůl po dobu dostatečnou k vzájemnému spojení primárních částic oxidu křemičitého za vzniku uvedených trojrozměrných struktur při setrvání v roztoku, ale ne po dobu delší než 15 minut; a
- 35 (c) zředění směsi podrobené stárnutí na koncentraci oxidu křemičitého ne větší než 2,0 % hmotnostní.
- 40 3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že koncentrace oxidu křemičitého ve výsledné směsi silikát/kyselina/sůl je od 1,5 do 3,5 % hmotn. a pH je od 7 do 10.
- 45 4. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pH je od 2 do 7.
5. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že koncentrace oxidu křemičitého není vyšší než 1,0 % hmotn.
- 50

3 výkresy

FIG. 1

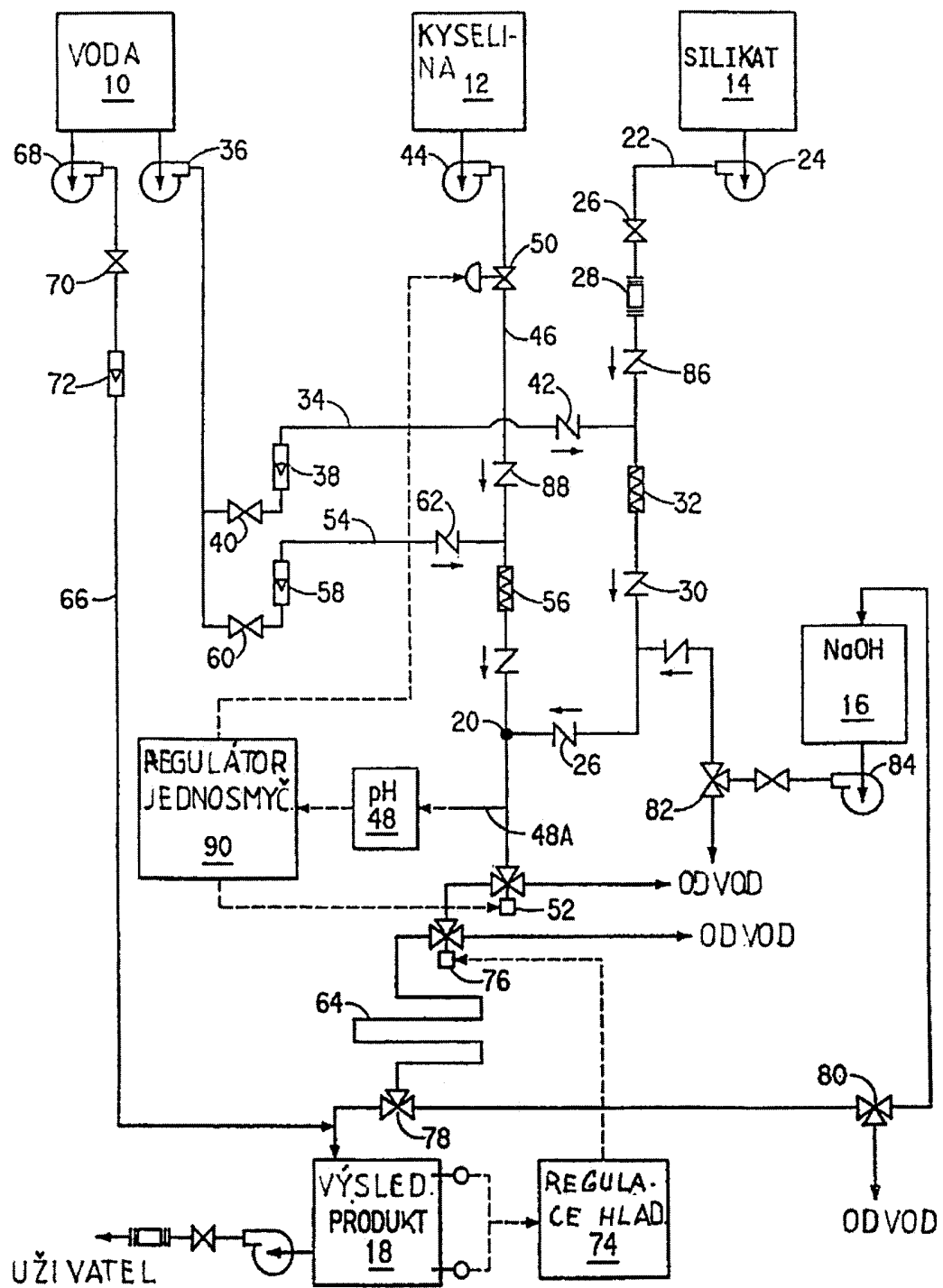


FIG. 2

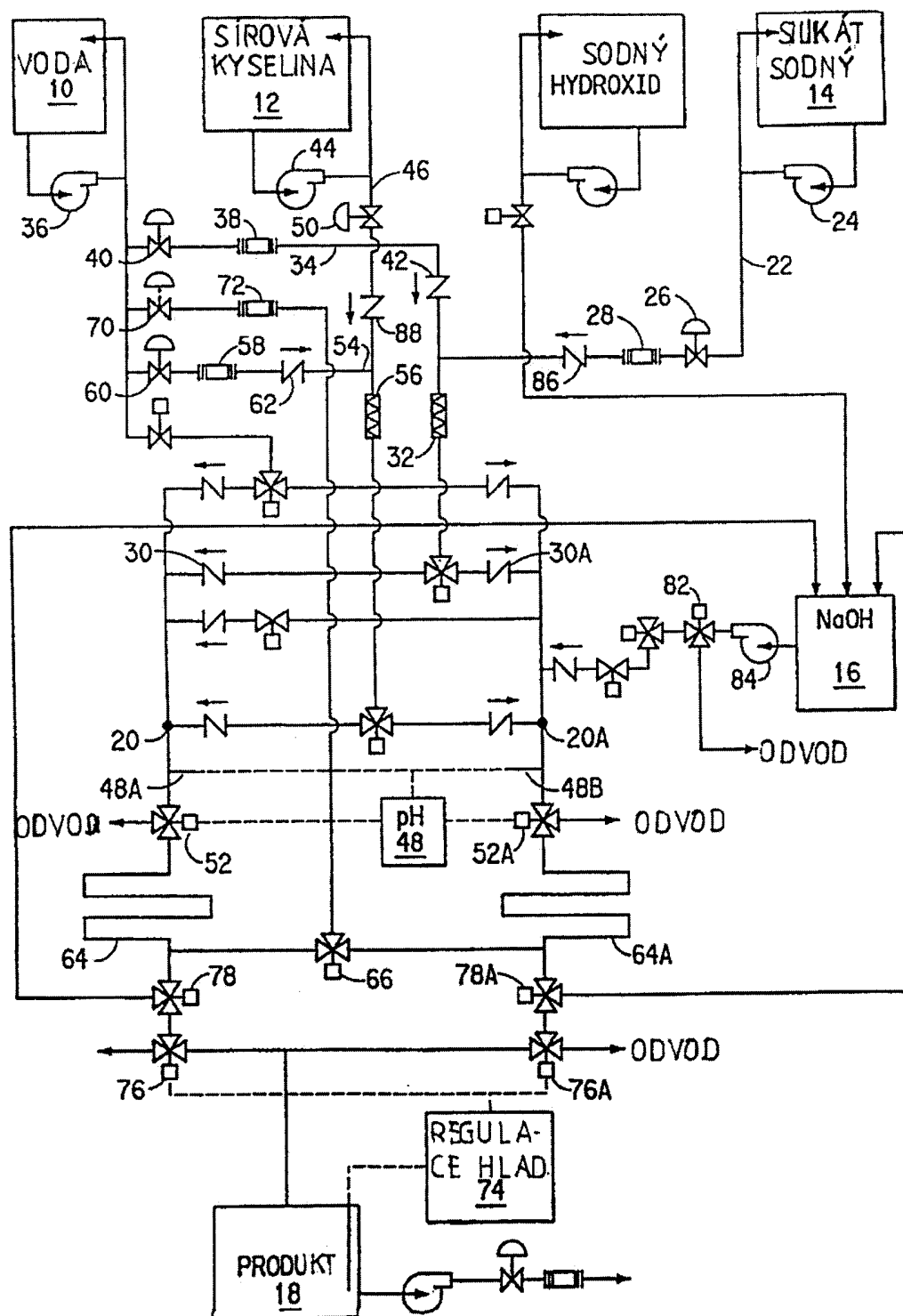
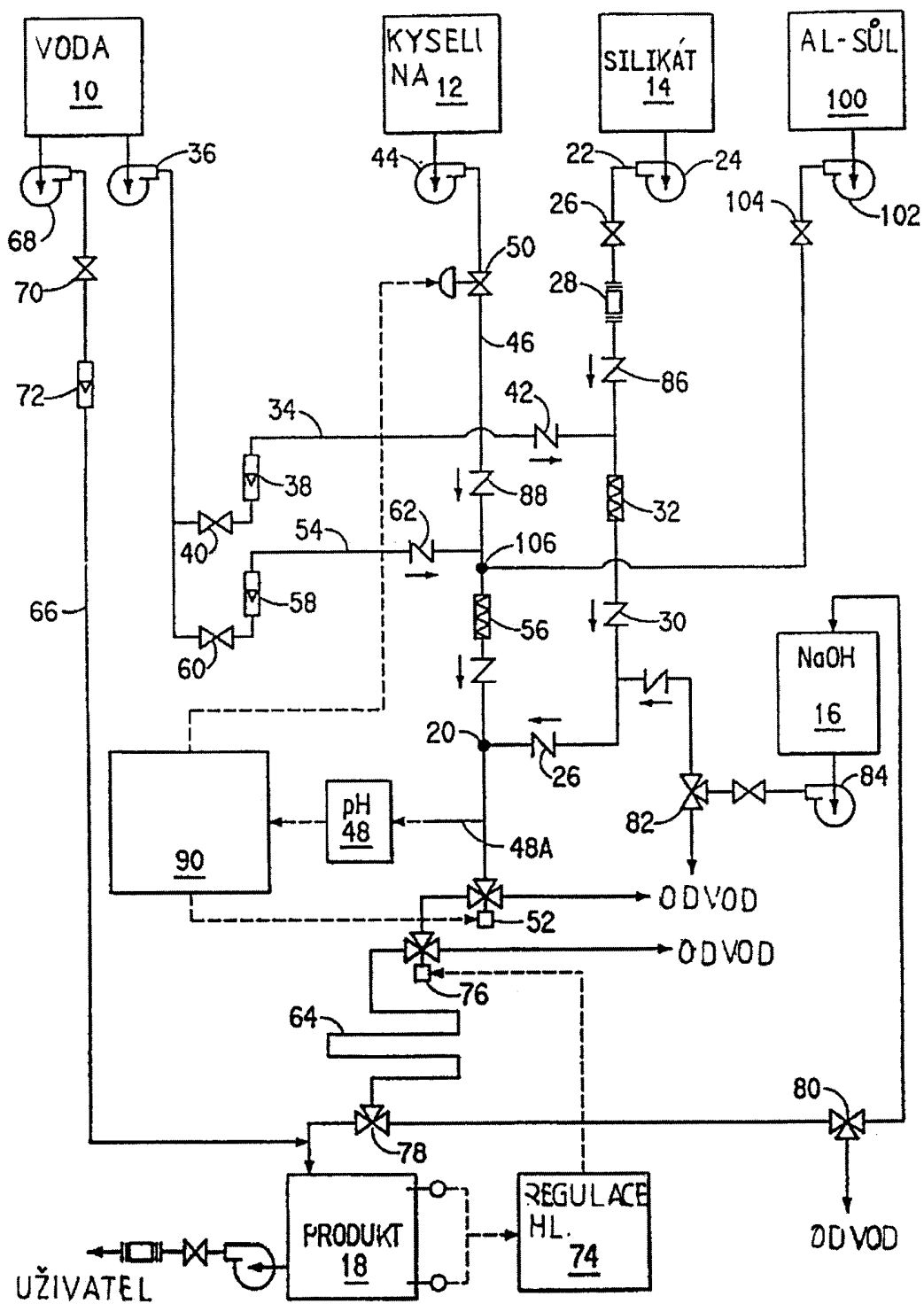


FIG. 3



Konec dokumentu