

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 158718 B

(21) Patentansøgning nr.: 1888/86

(22) Indleveringsdag: 24 apr 1986

(41) Alm. tilgængelig: 26 okt 1986

(44) Fremlagt: 09 jul 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 25 apr 1985 GB 8510496 29 okt 1985 GB 8526624

(71) Ansøger: *ALLIED COLLOIDS LIMITED; P.O.Box 38; Low Moor; Bradford; West Yorkshire BD12 0JZ, GB

(72) Opfinder: Peter *Flesher; GB, David *Farrar; GB, John Rodney *Field; GB

(51) Int.Cl.⁵

C 02 F 1/56

B 01 D 21/01

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til flokkulation af suspenderede faste stoffer i en vandig suspension

(56) Fremdragne publikationer

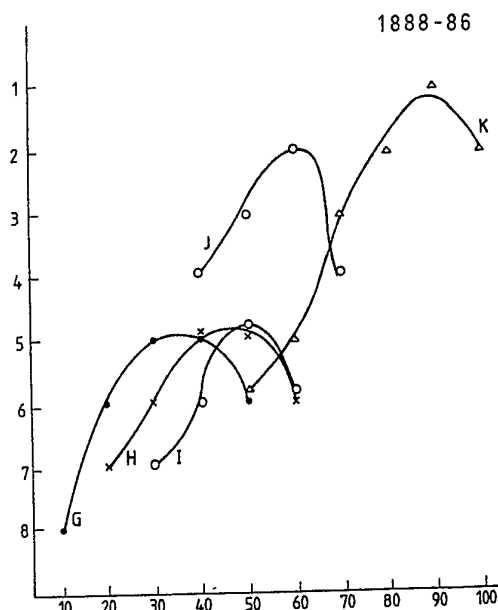
(57) Sammendrag:

1888-86

Suspenderede faste stoffer i en vandig suspension flokkuleres ved tilsætning af et syntetisk polymermateriale, som i tilsætningsøjeblikket har en specifik viskositetsbrøk målt med kapillarviskosimeter ved 34 °C på 0,5% opløsning i demineraliseret vand større end 10, og som indeholder polymerpartikler med større i tør tilstand < 10 µm, fortrinsvis < 2 µm, i tilstrækkelig mængde til stabilisering af flok, hvorpå de flokkulerede faste stoffer underkastes forskydningskræfter i nærvær af vandigt medium til optimering af ion-værdien uden væsentlig forøgelse af mængden af i suspension værende faste stoffer i det vandige medium.

Polymermaterialet er normalt fremstillet ved reverse fase emulsionspolymerisation i nærvær af tverbindingsmiddel; men andre kombinationer kan anvendes, når blot et vist partikelindhold er sikret.

Flokkulationen anvendes til spildevandsbehandling, til forbedring af slams oparbejdningsegenskaber eller f. eks. til katalysatormaterialefremstilling.



DK 158718 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til flokkulation af suspenderede faste stoffer i en vandig suspension.

5 Da man første gang i begyndelsen op til midten af 1950'erne introducerede syntetiske polymere af vandopløselig monomere eller blandinger af monomere som flokkuleringsmidler, var de maksimale molekylvægte forholdsvis lave sammenlignet med forholdene i dag. De oprindelige polymere havde typisk molekylvægte et godt stykke
10 mindre end 500 000, og de havde således en værdi sammenlignelig med den molekylvægt, som man nu forbinder med koaguleringsmidler, snarere end med flokkuleringsmidler med høj molekylvægt. Disse lave molekylvægte var sandsynligvis forårsaget af tilstedeværelsen af kædeoverføringsmidler og andre urenheder i den monomere eller i polymerisations-blandingen.

Man erkendte, at de polymere skulle være i opløsning, og
20 dersom de polymere ikke, trods deres lave molekylvægt, var spontant opløselig i vand (f. eks. på grund af for vidtgående tværbinding), erkendte man nødvendigheden af at homogenisere dem, således at de kunne gå i opløsning. Således omtalte f. eks. Miller i US patentskrift nr.
25 3 021 269 ultralyds-nedbrydning af en i stor udstrækning tværbundet, uopløselig polymergel "som havde næsten uendelig stor molekylvægt" for at gøre denne vandopløselig som et resultat af nedbrydning af polymer-strukturen. Slutprodukterne havde altid relativ lav molekylvægt, og
30 den højeste molekylvægt omtalt i forbindelse med et slutprodukt var 630 000, ligesom det højeste grænseviskositetstal (IV) var 2,54 dl/g.

På tilsvarende måde beskrev Goren i en patentansøgning
35 fra 1954 (offentliggjort som US patentskrift nr. 3 235 490) dispergering af forskellige polymergeler i vand under anvendelse af en såkaldt Waring Blendor. Mange

af gelerne var spontant tværbundne eller tværbundet ved tilsætning af tværbindingsmiddel, og tværbindingen synes at have forårsaget dannelsen af nogle helt uopløselige, ikke-kvældbare, polymere, som udfældede fra opløsningen.

5 Opløsning af de polymere blev ligeledes underkastet homogenisering i en håndbetjent homogenisator, og man iagttog, at virkningen af denne homogenisering på ydeevnen til agglomering var drastisk, idet de fleste af produkterne var uanvendelige efter homogenisering.

10 igen havde alle de polymere en meget lav molekylvægt, således som det antydes af den kendsgerning, at den højeste specifikke viskositetsbrøk (målt med et kapillarstrømningsviskosimeter ved 34 °C på en 0,5% opløsning i demineraliseret vand) omtales som 0,77. Dette sammenlignes med værdier på betydeligt over 100 sædvanligvis

15 over 1000 for moderne flokkuleringsmidler med høj molekylvægt.

Visse polymere, som har molekylvægte, der er typiske for dem, der er beskrevet af Miller og Goren, kan anvendes

20 som koaguleringsmidler, f. eks. til koagulering af meget fine faste partikler i suspension, f. eks. til at fjerne uklarhed eller til at fjerne farve fra vandige opløsninger. For eksempel har typiske moderne polymer-koaguleringsmidler en molekylvægt på op til ca. 500 000. Typiske

25 polymer-koagulationsmidler kan dannes ved reaktion mellem epichlorhydrin og dimethylamin. Eftersom det derved fremkomne lineære reaktionsprodukt kan have en overordentlig lav molekylvægt, er det kendt at inkludere ethylendiamin for at forøge molekylvægten ved tværbinding

30 uden at gøre den polymere uopløselig.

Goren postulerede, at agglomering involverede elektrostatisk tiltrækning efterfulgt af en fejende virkning af

35 et netværk bestående af tråde i den tværbundne polymer. Denne mekanisme er efterhånden blevet anerkendt som den klassiske mekanisme til at koagulere uklarheder og farve,

nemlig meget fine faste partikler i suspension. Goren fremstillede sin polymer ved polymerisation i masse efterfulgt af findeling og viste, at hans vandige præparater havde tilbøjelighed til at være ikke-homogene, eftersom der var en tendens til, at uopløselig polymer
5 bundfældede fra opløsning. Goren advarede mod at tværbinde i for høj udstrækning og indikerede, at det optimale var det niveau, ved hvilken den polymere stadig var let dispergerbar i vand. Eftersom Goren postulerede en fejende virkning af et molekylært netværk af trådelementer,
10 indikerer dette, at hans dispergerbarhed måtte være i molekylær målestok, dvs. en sand opløsning. Goren advarede, at den agglomererende virkning af de polymere kan ødelægges ved at homogenisere dem (spalte 13 linie 74).

15 De moderne flokkuleringsmidler (til flokkulering af faste partikler i suspension, såsom affaldsvand) er i modsætning til disse polymer-koagulationsmidler med lav molekylvægt lineære polymere med meget høj molekylvægt. De fleste har et grænseviskositetstal større end 4 ofte større end 10. De polymere skal være lineære, eftersom tværbinding gør dem ineffektive og ofte uopløselige, skønt der kan forekomme tværbinding i trivielt omfang, uden at dette forringer den polymeres egenskaber (se f.
20 eks. US patentskrift nr. 3 557 061 spalte 3 linie 35).

Hvorvidt en polymer med høj molekylvægt er egnet til anvendelse som flokkuleringsmiddel eller ikke bestemmes delvis ved iagttagelse af rheologien for vandige præparationer af den polymere. Tilfredsstillende polymere giver
30 en "lang" eller "trådet" rheologi. Dette er kendt inden for fagområdet og kan påvises derved, at når man ved konventionel teknik fremstiller en 1% stabil homogen præparation af den polymere i demineraliseret vand, såsom ved at omrøre under anvendelse af en langsomt roterende
35 omrører efterfulgt af henstand til modning, og man manuelt trækker en glasstav i sin længderetning ud af op-

løsningen, vil staven trække en lang tråd af præparationen med sig. Tråden er i almindelighed mindst 5 cm lang, og den polymere kan derfor beskrives som havende en rheologi på 5 cm. Rheologien er hyppigt mere end 10 cm. Dersom i modsætning hertil den polymere giver en "kort" eller "kornet" rheologi (f. eks. ved at staven i den ovenfor beskrevne test praktisk talt ikke trækker nogen tråd, f. eks. mindre end 5 cm hyppigt mindre end 2 cm af præparationen), vil man kassere den polymere, og den vil ikke blive anvendt som flokkuleringsmiddel. Erfaringen har vist, at polymere, der giver denne korte rheologi, er utilfredsstillende i konventionelle flokkuleringsprocesser, eftersom det indikerer en høj udstrækning af tværbinding og/eller en lav molekylvægt. De korte polymere kan ligeledes karakteriseres som værende ikke-filmdannende derved, at når man tørrer et vandigt præparat, dannes der ikke en film.

På tilsvarende måde kasseres den polymere, hvis den har en stor partikelstørrelse og er tværbundet i tilstrækkeligt omfang til at sikre, at uopløselige fast polymer ikke går i stabil suspension i den vandig præparation.

Den stabile, homogene præparation er stabil i den betydning, at den polymere befinder sig i fuld ligevægt med vandet, dvs. at den har nået sin højeste grad af opløsning eller opkvældning, f. eks. som et resultat af henstand til modning i 2 timer eller mere. Den er homogen i den betydning, at den polymere forbliver ensartet dispergeret gennem hele præparationen (sædvanligvis i totalt fravær af dispergeringsmiddel, skønt mindre mængder kan være til stede som et resultat af fremstillingen af polymer), og idet der ikke er nogen tendens fra materialet til at udfældes fra præparationen ved henstand i nogle få dage.

Den manglende egnethed som flokkuleringsmidler af poly-

mere med kort rheologi (som ovenfor defineret) samt af polymere, som ikke går ind i stabil suspension eller opløsning, er velkendte inden for fagområdet. Man foretrækker polymere med høj molekylvægt, som er lineære og i sand opløsning.

Visse polymere med høj molekylvægt, f. eks. polymer af Mannick baser, har en tendens til at tværbindes spontant og opnå en forholdsvis kort eller meget kort rheologi eller at blive fuldstændigt uopløselig. Det hænder hyppigt, at der fremstilles polymere med høj molekylvægt, som har rheologi, der er kortere end ønskværdigt. Polymere med kort rheologi (mindre end 2 cm), eller som er uopløselige, kasseres. Polymere med længere, men stadig forholdsvis dårlig rheologi kan anvendes under de samme betingelser, som hvis de havde haft den ønskede lange rheologi, men dette fører til dårlige funktionelle egenskaber.

I britisk patentskrift nr. 1 579 007 anføres det, at kationiske flokkuleringsmidler med høj molekylvægt fører til optimal effekt, når de polymere har en kation-værdi på mindst 90% af den teoretiske kation-værdi.

Polymere med flokkulant virkning kan fremstilles ved reverse fase suspensions- eller emulsionspolymerisation til dannelse af en meget lille partikelstørrelse. Før anvendelsen sættes den derved opnåede emulsion til vand, i almindelighed i nærvær af en olie-i-vand emulgator og sædvanligvis under omrøring, hvorved den får lejlighed til at danne en sand opløsning før anvendelsen. Systemet får således altid lov til at nå ligevægtstilstanden (dvs. en stabil homogen præparation), som ofte viser sig ved opnåelse af den maksimale viskositet, før den sættes til suspensionen.

De lineære polymere med flokkuleringsevne og med høj mo-

lekylvægt anvendes ved, at man danner med modning en sand vandig opløsning af den polymere og at man sætter denne med mindst mulig omrøring til suspensionen efterfulgt af afvanding af suspensionen. Optimale resultater kræver

5 nøjagtig dosering og mindst mulig omrøring under flokkulationen. Dersom dosis er for lav eller for høj, er flokkulationen af dårligere kvalitet. Den optimale dosis afhænger af indholdet af suspensionen og ligeledes af variationer deri, således kan f. eks. variationer i me-

10 talindholdet af industrielt spildevand i stort omfang indvirke på effekten. De dannede flokke er meget følsomme over for forskydningskræfter og omrøring, især dersom doseringen ikke har en optimal værdi, og de er tilbøjelig til at gendispergere de faste partikler som enkelte faste

15 partikler. Dette udgør et særligt problem, når man skal afvande de flokkulerede faste stoffer under indvirkning af forskydningskræfter, f. eks. i en centrifuge, fordi dersom doseringen og de andre betingelser ikke er optimale, vil det såkaldte koncentrat sandsynligvis have et

20 højt indhold af adskilte faste partikler.

Det ville være ønskværdigt at tilvejebringe en flokkulerings-proces, ved hvilken dosering af flokkuleringsmiddel er mindre følsomt over for den korrekte dosering, og

25 ved hvilken flokkene er mere stabile over for forskydningskræfter, end det er tilfældet med konventionelle opløste polymere med flokkulerende evne og med høj molekylvægt.

30 Ifølge opfindelsen flokkulerer man en vandig suspension af i suspension værende faste stoffer ved tilsætning af et syntetisk polymer-materiale til dannelse af et vandigt medium indeholdende flokkulerede i suspension værende faste stoffer, og denne fremgangsmåde er ejendommelig

35 derved, at det polymere materiale ved tidspunktet for tilsætningen til suspensionen har en specifik viskositetsbrøk, målt med et kapillar viskosimeter ved 34 °C

på 0,5% opløsning i demineraliseret vand, større end 10, og består af polymerpartikler med størrelse i tør tilstand mindre end 10 μ m, at det polymere materiale tilsættes i en mængde, der stabiliserer flok, og at de flokkulerede faste stoffer underkastes forskydningskræfter i nærvær af det vandige medium stort set uden at forøge mængden af i suspension værende faste stoffer i det vandige medium.

Den foreliggende opfindelse er således baseret på den opdagelse, at stabiliteten over for forskydningskræfter af flokkene kan forøges ved at man påbegynder, og sædvanligvis tilendebringer, flokkulationen, medens noget eller hele det polymere materiale foreligger i form af små partikler snarere end i form af en sand opløsning. Til opnåelse af optimal flokkulation bør doseringen af den polymere sædvanligvis være større end den optimale mængde, som anvendes ved fuldt opløste polymere; men processen er ikke så dosis-følsom, som det er tilfældet med helt opløste polymere.

Det materiale, der foreligger i partikelform, kan være opløseligt. Således kan man direkte indblande i suspensionen en konventionel reverse fase emulsion af opløselig polymer, eller, hvilket er sædvanligt, man fortynder den uden tilstedeværelsen af olie-i-vand emulgator og/eller med utilstrækkelig omrøring eller modning til dannelsen af en sand opløsning, hvorpå den sættes til suspensionen. Dette er i modsætning til den tidligere erfaring, ifølge hvilken den vandige præparation altid fik lov at henstå til modning til opnåelse af maksimal viskositet (sand opløsning) før anvendelsen, eftersom konventionel flokkulering med lav påvirkning af forskydningskræfter (f. eks. sedimentering) havde vist, at dette var absolut nødvendig for opnåelsen af tilfredsstillende resultater.

Man foretrækker ofte, at det polymere materiale bør inde-

holde uopløseligt polymer på partikelform. Dette kan være uopløseligt p.g.a. indeslutning af ikke-solubiliserende monomere, eller det kan skyldes forekomsten af en kontrolleret udstrækning af ikke-linearitet i en ellers opløselig polymer. Kommercielt gennemfører man bedst fremgangsmåden ifølge opfindelsen ved at fremstille på reproducerbar måde et polymermateriale med en reguleret udstrækning af ikke-linearitet, dette anvendes til at flokkulere en vandig suspension, og denne underkastes derpå påvirkning af forskydningskræfter uden gen-dispergering i nævneværdigt omfang af de faste stoffer til dannelse af adskilte i suspension værende faste stoffer. Dette er i modsætning til den tidligere erfaring, ved hvilken ikke-linearitet kan være forekommet ved et uheld, og den polymere blev derpå enten kasseret som værende uanvendelig, eller den blev anvendt enten i en konventionel fremgangsmåde med lav påvirkning af forskydningskræfter, eller den blev anvendt i utilstrækkelig mængde i en fremgangsmåde med høj påvirkning af forskydningskræfter med den deraf følgende gen-dispergering af de faste stoffer.

Den påvirkning med forskydningskræfter, som de flokkulerede faste stoffer underkastes, kan påføres alene under afvandning af de faste stoffer; men de flokkulerede faste stoffer underkastes fortrinsvis påvirkning af forskydningskræfter derved, at man påvirker det vandige medium, som indeholder dem. Således er f. eks. i stedet for blanding af de vandige flokkuleringsmidler ind i suspensionen på konventionel forsigtig måde under anvendelse af ingen eller kun ganske lidt omrøring af flokkene, ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen det vandige medium fortrinsvis påvirket af forskydningskræfter ved, at man omrørte i tilstrækkelig omfang til at reducere størrelsen af flok. Dette er i særlig grad ønskværdigt, når den vandige suspension er viskøs, når den f. eks. har et faststofindhold større end 3 vægt-%, dersom det drejer

som om primære eller digerererede slam, eller ca. 1,5% for
aktiveret slam. Ved disse høje faststofindhold er flok-
kene tilbøjelig til at være meget store, f. eks. større
end 5 cm (og de faste stoffer kan hyppigt gå over i et
5 stort set kontinuert flok), og de anvendte forskydnings-
kræfter er fortrinsvis af en sådan art, at de nedbryder
denne store struktur af flokke til flokke, som typisk har
en størrelse i området 2 - 20 mm. På grund af den poly-
meres partikel-agtige art, og p.g.a. det passende valg af
10 mængden af polymer i partikelform, foregår denne ned-
brydning af flokkene uden at mængden af adskilte i sus-
pension værende faste stoffer i det vandige medium
forøges i væsentligt omfang, eller fortrinsvis ikke for-
øges, i sammenligning med den mængde, der er til stede,
15 dersom suspensionen ikke udsættes for forskydnings-
kræfter.

Mediet kan efter påvirkning med forskydningskræfter blive
afvandet. Afvandingen kan foregå ved sedimentering eller
20 ved afdrypning eller ved vakuumfiltrering; men det er en
særlig fordel knyttet til fremgangsmåden ifølge opfin-
delsen, at flok-strukturen meget effektivt kan afvandes
under påvirkning af forskydningskræfter, især under an-
vendelse af en centrifuge, en stempelpresse eller en
25 bæltepresse, til opnåelse af særdeles høj genindvinding
af de faste stoffer og et meget lavet indhold af faste
stoffer i suspension i filtratet.

Man kan gennemføre afvanding af flokkuleret faste stof-
fer, især når det drejer sig om forholdsvis små koncen-
30 trationer af de faste stoffer, under påvirkning af for-
skydningskræfter, f. eks. på en centrifuge, selv om det
flokkulerede, vandige medium ikke forinden er blevet un-
derkastet forskydningskræfter; men man opnår i alminde-
35 lighed mindre effektiv afvanding.

Den forbedrede flok-struktur, som kan opnås ved frem-

gangsmåden ifølge opfindelsen, i sammenligning med anvendelsen af konventionelle opløste flokkuleringsmidler, gør det muligt at afvande til opnåelse af et forhøjet indhold af faste bestanddele, hvorved man f. eks. reducerer den mængde af energi, der kræves til afbrænding af
5 spildevands-filterkage. Den forøgede styrke af flokkene er imidlertid værdifuld ved forskellige andre processer.

De flokke, som opnås ved fremgangsmåden (idet man fortrinsvis anvender uopløselig polymer), kan holdes kontinuert i suspension ved omrøring af det vandige medium uden nogen betydelig forøgelse af i suspension værende enkelte faste partikler i det vandige medium. Man kan f. eks. tilsætte polymermaterialet (sædvanligvis i form af
15 en stabil homogen vandig præparation), idet man evt. påfører forskydningskræfter, til en vandig suspension, medens denne er under omrøring og denne omrøring kan tilvejebringe forskydningskræfter, og den kan holde de derved opnåede, af forskydningskræfter påvirkede, flokkulerede
20 faste stoffer i suspension. Man kan fortsætte den kontinuerlige omrøring i adskillige timer sædvanligvis i mindst én dag eller i flere dage, uden at dette fører til nedbrydning af flokkene i væsentligt omfang. Dette er af værdi, især når man anvender anioniske flokkuleringsmidler, til transporten af uorganiske eller anden faste
25 stoffer i flydende medium, f. eks. ved en rørledning eller i en hvilken som helst proces, hvori man påfører omrøring i længere tidsperioder, f. eks. i kemiske eller biokemiske reaktorer.

30 Fremgangsmåden er af særlig stor værdi, når det vandige medium er et kemisk reaktionsmedium, og de faste stoffer en katalysator til denne reaktion, eftersom man overraskende har fundet, at en reaktor under omrøring eller på
35 anden måde udsat for bevægelse kan anvendes i lange tidsperioder ved katalysatoren i form af flokke. Dette letter adskillelsen af det vandige medium fra katalysatoren, f.

- eks. efterhånden som dette medium udtages kontinuert eller i portioner fra reaktoren. Denne proces har særlig værdi ved den katalyserede hydrolyse af en nitril til dannelse af et amid, f. eks. når det vandige medium er et reaktionsmedium til hydrolyse af acrylonitril til dannelsen af acrylamid. Katalysatoren er fortrinsvis en kobberkatalysator, f. eks. bestående af reduceret kobberoxid eller, fortrinsvis, Raney kobber.
- 10 En anden fremgangsmåde, hvor modstandsdygtigheden over for forskydningsspændinger af flokken er ønskværdig, er ved dannelsen af papir og papirprodukter såsom karton, eftersom fremgangsmåden ifølge opfindelsen gør det muligt at forbedre afvandingen af cellulosesuspensioner og andre suspensioner. Ved konventionel papirfremstilling er det i almindelighed nødvendigt at mindske mest muligt mængden af forskydningskræfter, som disse flokke er udsat for, og man tilsætter således i praksis flokkuleringsmiddel ved afslutningen af transportrøret for pulpen, så sent som mulig før afdrypningen eller et andet afvandingstrin. Det er imidlertid ved brug af opfindelsen muligt og hyppigt ønskværdig at tilsætte flokkuleringsmiddel (fortrinsvis en uopløselig polymer) i et tidlig trin i transportrøret for pulpen, således at den påvirkning, der består i at pumpe den flokkulerede dispersion gennem tilførselsledningen hen imod afdrypningstrinnet eller et andet afvandingstrin, involverer påføringen af forskydningskræfter på det flokkulerede pulp, og denne påvirkning omdanner flokkene til flokke af mellemstørrelse eller af lille størrelse, som stort set er frie for uønskværdige fine partikler. En foretrukken fremgangsmåde ifølge opfindelsen består derfor i, at man flokkulerer en cellulosesuspension ved tilsætning af det polymere materiale, sædvanligvis i form af en stabil, homogen, vandig præparation, og pumper den flokkulerede suspension igennem fødeledningen med tilstrækkelig påvirkning af forskydningskræfter til at nedbryde flokkene til mindre, over

for forskydningskræfter stabile flokke, hvorpå man afvander suspensionen ved afdrypning eller andre egnede midler. Denne fremgangsmåde har særlig værdi, når kationisk stivelse ligeledes tilsættes dispersionen, eftersom den samlede proces så fører til en overordentlig god kombination af papirstyrke og af tilbageholdningsegenskaber og af afvandingsegenskaber. Ved denne fremgangsmåde er den flokkulerende polymer fortrinsvis et anionisk polyacrylamid. Der synes også at være tale om synergisme.

En anden fordel ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er, at fremgangsmåden er meget mindre følsom overfor doseringen, end når man anvender ægte opløste flokkuleringsmidler, og der er således meget mindre risiko for at opnå dårlige resultater p.g.a. enten underdosering eller overdosering. Selv efter at suspensionen er blevet udsat for forskydningskræfter, er det sædvanligvis muligt at opnå en størrelse på flokkene, som er meget større end den, man kan opnå under anvendelse af konventionelle opløste flokkuleringsmidler. Eftersom ved den optimale dosis flokkenes størrelse er meget større, end det er opnåeligt på konventionel måde, betyder dette, at man kan variere dosis over eller under det optimale, samtidig med at man stadig opnår forbedrede resultater i sammenligning med, hvad der kan opnås ved konventionel fremgangsmåde.

Skønt fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan anvendes til flokkulering af et bredt udvalg af vandige uorganiske suspensioner og vandige organiske suspensioner, særligt spildevand, er den af særlig værdi ved afvanding under anvendelse af en centrifuge af byspildevand, som inkluderer en betydelig industriel komponent, især som inkluderer varierende mængder af metal. De bedste resultater opnås i almindelighed, når det flokkulerede vandig medium omrøres kraftigt, således at man påfører forskydningskræfter på de flokkulerede faste stoffer, før disse går

ind i centrifugens kurv.

Polymermaterialet kan doseres ind i suspensionen på enhver bekvem måde (man kan f. eks. omhyggeligt afmåle en dispersion i olie ind i suspensionen); men man tilsætter
5 det fortrinsvis i form af en fortyndet vandig blanding, som typisk har en koncentration fra 0,01 til 3%, i almindelighed 0,05 - 1%. Det bør fortrinsvis være en mikrodispersion. Ved dette forstår man, at dersom et lag af
10 en sådan blanding får lov til at tørre, afslører mikroskopisk undersøgelse tydeligt enkelt liggende polymerpartikler, som evt. er indbyrdes forbundne med en film bestående af vandopløselig polymer. Blandingen danner hyppigt ikke film. Polymerpartiklerne må være mindre end
15 10 μm i tør tilstand, fortrinsvis mindre end 2 μm ; men de skal fortrinsvis kvælde op i vand, f. eks. til mindst det dobbelte af deres diameter i tør tilstand, og hyppigt til mindst 5 gange deres diameter i tør tilstand.

Når polymerpartiklerne er uopløselige, foretrækker man, at den vandige præparation er en homogen, stabil præparation som ovenfor defineret, skønt polymerpartiklerne kan gå i ligevægtstilstand med vandet i den flokkulerede suspension i det mindste i en vis udstrækning. Dersom polymerpartiklerne er opløselige, må de sættes til suspensionen, før de opløses, og den oprindelige flokkulation
25 bør fortrinsvis være tilendebragt, før de kan blive opløst.

For at partiklerne kan opnå den ønskede lille størrelse, fremstilles de bedst ved emulsionspolymerisation eller reverse fase polymerisation.

Skønt man er overbevist om, at det er vigtigt at inkludere ikke-opløste partikler, synes det som om, at opløste polymermateriale ligeledes kan bidrage til fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og det polymere materiale, som sættes
35

til suspensionen, kan ligeledes inkludere opløst lineær polymer. Når polymerpartiklerne er tværbundne, foretrækker man sædvanligvis at tilføre dette som en opløselig komponent i de tværbundne partikler, således at partiklerne, efter at være dispergeret i den vandige præparation, kvælder op, og den opløselige komponent opløses i præparationen. Der er imidlertid ligeledes muligt enten at blande en opløst polymer med en polymer på partikelform (almindeligvis uopløseligt) i den vandige præparation eller af tilsætte disse polymere efter hinanden i sekvens til den vandige suspension, idet man i almindelighed først tilsætter den opløste polymere. Når blandingen af opløste polymere og polymer på partikelform fremstilles ved at blande polymere, er de valgte polymere sædvanligvis co-ioniske, eller den ene eller begge kan være ikke-ioniske, eller de kan være mod-ioniske. De polymere fremstilles sædvanligvis ud fra de samme monomere, og de adskiller sig ofte kun i omfanget af tværbinding.

Mængden af opløst polymer er sædvanligvis fra 0 til 50%, fortrinsvis op til 20%, fortrinsvis 10% beregnet efter den totale vægt af polymer, idet resten er på partikelform.

Partiklerne kan være totalt uopløselige, ikke-kvældbare polymerpartikler. De kan f. eks. være dannet af totalt i vand uopløselige monomere eller, mere foretrukket, af en blanding af vandopløselige og vand-uopløselige monomere, således at den polymere er uopløselig i vand (i almindelighed ved såvel høje som ved lave pH-værdier). Uopløseligheden er ofter yderligere forøget ved tværbinding.

Partiklerne er imidlertid fortrinsvis dannet af en monomer eller monomerblanding, som er opløselig i den vandige præparation, og partiklerne er enten opløselige i den vandige præparation og anvendes derfor, før de opløses,

eller fortrinsvis, de er tværbundet i tilstrækkelig grad til, at de er uopløselige i, men kvælder op med den vandige præparation. Denne tværbinding (som kan være en kædeforgrening), kan være fremkaldt ved reguleret spontane forhold såsom opvarmning eller bestråling, forudsat af omfanget af kædeforgrening eller anden tværbinding er reproducerbar og regulerbar; men den fremkaldes fortrinsvis ved reaktion mellem den monomere eller blandingen af de monomere eller den endelige polymere med et kovalent eller ionisk tværbindingsmiddel.

Tværbundet polymer kan fremstilles ved, at man tværbinder en foruddannet lineær vandopløselig polymer med en specifik viskositetsbrøk større end 10 med et tværbindingsmiddel, f. eks. ved at blande en vandig opløsning af den polymere med tværbindingsmiddel under omrøring med tilstrækkelig styrke til at danne en homogen, stabil, vandig præparation. Dersom omrøringen er utilstrækkelig, vil tværbundet polymer udfældes fra præparationen. Hvis den er tilstrækkelig, vil den polymere blive brækket op i tilstrækkelig små partikler, mindre end 10 μm og fortrinsvis mindre end 2 μm i tør tilstand, således at partiklerne vil forblive i stabil, homogen dispersion. Tværbindingsmiddel til dette formål kan f. eks. være formaldehyd eller glyoxal eller metalsalte; men det er fortrinsvis en mod-ionisk lineære vandopløselig polymer med specifik viskositetsbrøk større end 10. Begge de polymere har fortrinsvis specifik viskositetsbrøk større end 100. Ved at udvælge passende mængder af polymere indeholdende anioniske og kationiske grupper er det muligt at opnå en stabil, homogen, vandig præparation af co-udfældt eller tværbundet polymer, og at efterlade, om dette ønskes, et overskud af en vandopløselig polymer af en ionisk type.

35

Den foretrukne måde til fremstilling af den vandige præparation er ved, at man blander ind i vandet partikler af

polymermateriale med en størrelse i tør tilstand mindre end 10 μm , særligt foretrukket mindre end 2 μm , og som er blevet fremstillet ved emulsionspolymerisation eller ved reverse fase emulsion eller ved suspensionspolymerisation af én eller flere monoethylenisk umættede monomere. Den polymere kan være opløselig, men den er fortrinsvis uopløselig som et resultat af en regulær tilsætning af tværbindingsmiddel til den monomere eller til blandingen af monomer, som fortrinsvis er vandopløselig.

Det monoethylenisk umættede materiale kan være forurennet med en lille mængde tværbindingsmiddel, og mængden af yderligere tværbindingsmiddel, der er tilsat, vil derfor blive fastlagt under hensyntagen hertil. Det monoethylenisk umættede materiale er fortrinsvis så frit for tværbindingsmiddel, som det er kommercielt muligt, idet det f. eks. indeholder tværbindingsmiddel i en sådan mængde, at det fører til tværbinding eller kædeforgrening mindre end det, der fremkaldes af 1 ppm MBA (1 del methylen-bis-acrylamid pr. million dele monomer). Den mængde MBA, der tilsættes, er i almindelighed mindst 0,1 eller 0,2 ppm og mindre end 100 ppm (baseret på den monomere), i almindelighed 1 - 50 ppm. Den helt nøjagtige mængde vil afhænge af polymerisationen og andre bearbejdningsbetingelser. I stedet for at anvende MBA kan tværbindingen foretages med lige så effektive mængder af andre diethylenisk umættede forbindelser, såsom ethylenglycol-diacrylat, diacrylamid, cyanomethylacrylat, vinyloxyethylacrylat eller -methacrylat, og andre midler til tværbinding, f. eks. formaldehyd eller glyoxal eller metalsalttilsætning. Fortrinsvis anvender man et vandopløseligt tværbindingsmiddel.

Udstrækningen af ikke-linearitet kan yderligere reguleres ved inkludering af kædeoverføringsmidler i polymerisationsblandingen. Anvendelsen heraf i kombination med tværbindingsmiddel vil have tilbøjelighed til at fremme

til kædeforgrening snarere end tværbinding. Mængderne kan variere inden for vide grænser. For eksempel kan 1000 til 5000 ppm (baseret på den monomere) af et moderat kædeoverføringsmiddel, såsom isopropylalkohol, være eg-

5 net, medens meget mindre mængder, typisk 100 - 500 ppm af mere effektive kædeforgreningsmidler, såsom mercaptoethanol, er nyttige. Man opnår imidlertid ofte tilstrækkelig gode resultater ved at gennemføre polymerisationen under konventionelle betingelser uden direkte tilsætning

10 af kædeoverføringsmiddel, idet man anvender kommercielt rent monoethylenisk umættet monomer sammen med en fastlagt mængde MBA eller andet tværbindingsmiddel.

I stedet for at gøre den polymere uopløselig ved tværbinding, kan den dannes ud fra en uopløselig monomer eller

15 en monomerblanding indeholdende tilstrækkelig meget uopløselig monomer til, at den polymere bliver uopløselig.

De monoethylenisk umættede monomere kan bestå af én eller flere ioniske monomere eller en blanding af ionisk og

20 ikke-ionisk monomere. De monomere kan være allylmonomere, men er i almindelighed vinyl, fortrinsvis acrylisk.

Egnede ikke-ioniske monomere er acrylamid, methacrylamid,

25 N-vinylmethylacetamid eller -formamid, vinylacetat, vinylpyrrolidon, methylmethacrylat eller anden acrylisk (eller anden ethylenisk umættet) ester eller anden i vanduopløselig vinylmonomer, såsom styren eller acrylonitril.

30 Egnede anioniske monomere er natriumacrylat, -methacrylat, -itaconat, -2-acrylamido-2-methylpropan-sulfonat, sulfopropylacrylat eller -methacrylat eller andre vandopløselige former af disse eller af andre polymeriserbare

35 carboxylsyrer eller sulfonsyrer. Man kan anvende sulfometyleret acrylamid, allylsulfonat eller natrium-vinylsulfonat.

Egnede kationiske monomere er dialkylaminoalkylacrylater og -methacrylater, især dialkylaminoethylacrylat, samt disses kvaternære salte eller syresalte, og dialkylamino-
5 alkylacrylamider eller -methacrylamider og disses kvaternære salte eller syresalte, f. eks. methacrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid og Mannich produkter, såsom kvaterniserede dialkylaminomethylacrylamider. Alkylgrupperne er i almindelighed $C_1 - C_4$ alkyl.

10 De monomere kan indeholde hydrofobe grupper, f. eks. som beskrevet i EP 0172723A2, f. eks. på side 10 i dette patentskrift. Dersom den monomere skal tilføre uopløselighed til den polymere, bør ethoxykæden være kort eller
15 slet ikke være til stede, dvs. $n = 0$. Allylethermonomer er særligt foretrukket.

Polymerisationsbetingelserne er fortrinsvis sådanne, at den polymere har, dersom den ikke er tværbundet, indenfor
20 konventionel flokkuleringsmiddel høj molekylvægt på 5 000 000 til 30 000 000, og et grænseviskositetstal på mere end 4, fortrinsvis mere end 6, f. eks. op til 15 eller 20 dl/g. Dersom den polymere er tværbundet, er den fortrinsvis polymeriseret på en sådan måde, at den ville
25 have en sådan molekylvægt, dersom den var blevet fremstillet uden tilstedeværelsen af tværbindingsmiddel. Tværbinding vil imidlertid reducere grænseviskositetstallet IV; men påvirkningen med forskydningskræfter kan derpå forårsage, at IV forhøjes, således som det skal
30 forklares i det følgende. Den specifikke viskositetsbrøk for den polymere målt som oven for defineret er i almindelighed større end 100, fortrinsvis større end 500 og hyppigt større end 1000.

35 Partikelstørrelsen i emulsionspolymerisationen eller reverse fase polymerisationsblandingen lader sig regulere ved omfanget af forskydningskræfter, som udøves i mono-

mere, og ved den mulige tilstedeværelse af emulgator. Man kan anvende emulsionspolymerisation, når man f. eks. polymeriserer vanduopløselige monomere, såsom acrylester, eller vanduopløselige, men syreopløselige monomere, såsom aminer (idet den derved opnåede polymer er fordelt i den sure vandige præparation); men man anvender i almindelighed reverse fase emulsion eller suspensionspolymerisation, når den monomere eller monomereblandingen er opløselige i vand. Den vandige monomere emulgeres ind i en passende ikke-vandig væske, i almindelighed i nærvær af en vand-i-olie emulgator, i almindelighed i en mængde, som er mindre end den kritiske micellakonzentration. Emulgatorer, stabilisatorer, ikke-vandige væsker og andre materialer til reverse fase polymerisation og detaljer vedrørende fremgangsmåden er beskrevet f. eks. i EP 0126528. Polymerpartiklerne kan blive afvandet, f. eks. ved at man underkaster dispersionen azeotropisk destillation.

Det flydende reaktionsprodukt, som er resultatet af reverse fase polymerisationen eller emulsionspolymerisationen, anvendes i almindelighed, som det foreligger, uden fraseparering af polymerpartiklerne; men man kan om ønsket fjerne tørrede polymerpartikler fra dispersionen på i sig selv kendt måde. Eftersom disse tørre partikler vil være meget støvende, bør de fortrinsvis omdannes til piller, som vil desintegrere ved tilsætning til vand.

Den polymer-i-olie emulsion, der er resultatet af reverse fase polymerisation, kan sættes til vand til dannelse af den vandige præparation (eller til suspensionen) i nærvær af olie-i-vand emulgator på konventionel måde. Når den polymere imidlertid er vandopløselig, fortrækker man at foretage tilsætningen uden tilstedeværelsen af emulgatoren, således at opløsningshastigheden er lavere. Emulsionen med reverse fase er fortrinsvis dehydratiseret.

Polymerisationsbetingelserne er fortrinsvis sådanne, at de polymerpartikler, som er resultatet af polymerisationen, har det ønskede, regulerede omfang af opløselighed; men det er muligt at fremstille polymerpartikler, der i for stor udstrækning er tværbundne, og derpå at underkaste denne polymer forskydningskræfter i tilstrækkelig omfang til at reetablere den ønskede, regulerede, udstrækning af tværbindingen. Disse forskydningskræfter kan påføres dispersionen, i hvilke polymerpartiklerne er dannet, eller, fortrinsvis, den vandige, homogene præparation. Når f. eks. en sådan opløsning udviser en kort rheologi, kan blandingen omdanne til en lang rheologi. Disse processer er beskrevet i DK ans. nr. 1889/86, som er indleveret samme dato som den foreliggende ansøgning.

Når det polymere materiale er tværbundet og kationisk, og især når det drejer sig om en co-polymer af acrylamid med mindst 5, fortrinsvis mindst 10 vægt-% dialkylaminoalkylacrylat (i almindelighed som et syreadditionssalt eller et kvaternært ammoniumsalt) er omfanget af ikke-lineariteten fortrinsvis så stor, at den polymere udviser en ion-genvinding (IR) på mindst 15%. Værdien IR beregnes som $\frac{x-y}{x} \times 100$,

hvor x er ionværdien målt efter påføring af forskydningskræfter i standardomfang, og y er ion-værdien af den polymere, før man påfører disse forskydningskræfter i standardomfang.

Disse værdier lader sig bedst bestemme ved, at man danner en 1% præparation af den polymere i demineraliseret vand, at man lader denne modne i 2 timer og derpå yderligere fortynder til 0,1% aktiv polymer. Ion-værdien af den polymere y måles ved såkaldt Colloid Titration, således som det er beskrevet af Koch-Light Laboratories Limited i deres publikation 4/77 KLCD-1. (Alternativt kunne man

muligvis anvende den metode, der er beskrevet i britisk patentskrift nr. 1 579 007 til at bestemme y). Ion-værdien efter påvirkningen, x, bestemmes ved, at man under anvendelse af den samme teknik måler ion-værdien af denne opløsning efter, at den har været udsat for forskydningskræfter i standardomfang.

Denne påvirkning af forskydningskræfter foretages bedst på 200 ml af opløsningen i en stort set cylindrisk beholder med en diameter på ca. 8 cm, og som i sin bund er forsynet med en roterende klinge ca. 6 cm i diameter, idet den ene arm af klingen peger opad i en vinkel på ca. 45° og den anden nedad i en vinkel på ca. 45°. Klingen er ca. 1 mm tyk og roterer med 16500 omdr./min i bunden af beholderen i 10 minutter. Disse betingelser er bedst opfyldt ved anvendelsen af en homogenisator af fabrikatet Moulinex; men man kan opnå andre tilfredsstillende betingelser ved anvendelse af køkkentøjs-blendere såsom af fabrikaterne Kenwood, Hamilton Beach, Iona eller Osterizer, eller med en såkaldt Waring Blendor.

I praksis er de nøjagtige betingelser for påvirkning med forskydningskræfter forholdsvis betydningsløse, eftersom man har fundet, under den forudsætning, at omfanget af påvirkningen af forskydningskræfter er i samme størrelsesorden som specificeret, værdien for IR påvirkes ikke i større omfang selv af ganske store ændringer i mængden, f. eks. varigheden, af forskydningspåvirkningen, medens ved lavere værdier for forskydningspåvirkningen (f. eks. 1 minut ved 16500 omdr/min.) værdien af IR i større omfang påvirkes af mindre ændringer i påvirkningen. Man bestemmer derfor bekvemt værdien for X på det tidspunkt, når man under anvendelse af en klinge med høj hastighed gennem yderligere forskydningspåvirkning opnår kun lidt eller slet ingen ændring i ion-værdien. Dette kræver i almindelighed påvirkning i 10 minutter; men somme tider kan man ønske længere tidsperioder, f. eks. 30 til 30

minutter under afkøling.

Det skal forstås, at den definerede påvirkning af forskydningskræfter ikke er den påvirkning, der påføres den polymere opløsning eller til den flokkulerede suspension under flokkulations-fremgangsmåden ifølge opfindelsen; men det drejer sig om den forskydningspåvirkning, der som et analytisk element påføres for at muliggøre definitionen af egenskaberne for de polymere, som kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Når man anvender tværbundet polymermateriale, har polymerer med IR på 15% en forholdsvis lav udstrækning af ikke-linearitet, medens sådanne, som har IR 90%, udviser en høj grad af ikke-linearitet. Man foretrækker i almindelighed, at IR er mindre end 80%, fortrinsvis mindre end 70% og sædvanligvis mindre end 60%. Dersom IR er for lille, kan fremgangsmåden ifølge opfindelsen give utilstrækkelig nyttevirksomhed i sammenligning med konventionelle polymere, og IR er fortrinsvis større end 20%. De bedste resultater opnås ved mere end 25%, fortrinsvis 30 - 60%.

Det er ønskværdigt, at grænseviskositetstallet er så højt som muligt; men tilfredsstillende værdier for IV aftager, efterhånden som værdien af IR forhøjes. I almindelighed gælder formelen $IV = \frac{100-IR}{a}$, hvori

a

a er mindre end 20, i almindelighed mindre end 15, men sædvanligvis større end 4. I almindelighed er a i området 6 - 14. I hele denne beskrivelse er IV målt ved 25 °C i 3M NaCl i overensstemmelse med den metode, der er beskrevet i Encyclopedia of Polymer Science & Technology, redaktører Mark og Gaylord, udgivet af John Wiley & Sons, 1971, bind 14 side 717-740.

Dersom den polymere er tværbundet, kan IV blive forøget

ved påvirkning af forskydningskræfter (således som det ligeledes er omtalt i DK patentansøgning nr. 1889/86), og det polymere materiale er fortrinsvis af en sådan art, at dets IV kan være større end 4, fortrinsvis større end 6, efter påføring af forskydningskræfter såsom de standardkræfter, der er beskrevet ovenfor.

Den vandige præparation af det polymere materiale kan kombineres med suspensionen, som skal flokkuleres, under anvendelse af konventionelle fremgangsmåder til blanding; men som ovenfor beskrevet påfører man i almindelighed forskydningskræfter i tilstrækkeligt omfang til at reducere størrelsen af flokkene.

Den mængde polymer, som skal tilsættes til opnåelse af optimal flokstabilitet, er ofte større end de mængder, der konventionelt anvendes med polymere flokkuleringsmidler, som er let opløselig, sædvanlig med mindst 10% hyppigt med mindst 20% større end den mængde, der skulle anvendes, dersom man anvendte en konventionel, stærkt vandopløselig, stort set lineær polymer. Egnede doseringer er i området 0,01 - 3%, hyppigt 0,5 - 3 vægt-% polymer baseret på tørstofindhold.

Den mængde, der kræves for tilstrækkelig flokstabilitet, kan findes ved rutinemæssig eksperimentering, og for en vilkårlig særlig flokkulationsproces, vil polymertypen og omfanget af forskydningskræfter og mængden af polymer afhænge af omfanget af opkvældning eller opløsning af det polymermateriale, f. eks. af omfanget af tværbinding. I almindelighed forøges den optimale mængde med forøget omfang af tværbinding.

En bekvem måde til at bestemme den optimale stabiliserende mængde til flokke består i, at man bestemmer den dosis, der giver den maksimale størrelse af flokke, når det polymere materiale påvirkes af forskydningskræfter

ind i suspensionen, og når suspensionen får lov at henstå til at sætte sig. Det optimale er den dosering, der giver den maksimale størrelse på flokkene efter påvirkningen, og ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er den således
5 tilsatte dosis i almindelighed 50 - 150, fortrinsvis 70 - 110% af denne optimale dosis.

En særlig foretrukken fremgangsmåde ifølge opfindelsen består i, at man fremstiller en homogen fortyndet vandig
10 præparation af en i reverse fase polymeriseret, ikke-filmdannende, tværbundet, acrylamid-copolymer med dialkylaminoalkyl-(meth)-acrylat (som syresalt eller som kvaternært salt) med en partikelstørrelse i tør tilstand mindre end 10 μm (fortrinsvis mindre end 2 μm), med IR
15 større end 15 og $IV = \frac{100-IR}{a}$, hvori

a

a er fra 6 - 14, idet man sætter denne præparation til kloakslam i en mængde på 50 - 150% af den mængde, der kræves til maksimal flok-størrelse efter påvirkning af
20 forskydningskræfter, at man underkaster den således blandede blanding forskydningskræfter til at reducere flokkenes størrelse stort set uden at forøge mængden af i suspension værende faste stoffer, og idet man afvander det derved opnåede vandige medium på en centrifuge, stem-
25 pelpresse eller bæltepresse.

I det følgende er anført eksempler.

Den vedlagte tegning er en kurve, der viser de i det
30 senere bragte eksempel 2 opnåede resultater.

I samtlige eksempler havde det polymermateriale en specifik viskositetstal betydeligt over 100 og en partikelstørrelse i tør tilstand mindre end 2 μm , og en vandig
35 præparation af dette polymermateriale førte til en diskontinuert i partikler opsplittet film.

Eksempel 1

Man fremstillede ved reverse fase polymerisation en co-polymer af 58% acrylamid og 42% dimethylaminoethylacrylat kvaterniseret med methylchlorid (DMAEA, MeCl), som havde
5 grænseviskositetstal 10 dl/g, og hvorved man opnåede en partikelstørrelse mindre end 2 μ m, hvorpå man gennemførte azeotropisk destillation. Den blev betegnet polymer AC og forelå som en 50% dispersion af den polymere i olie. De
10 anvendte monomere var kommercielt rene monomere. Man fremstillede polymer BC under anvendelse af den samme metode, men i nærvær af 10 ppm MBA, og den havde et grænseviskositetstal på 6,6 dl/g.

15 Hver dispersion blev blandet med vand og fik lov at henstå til modning. En udvalgt mængde af den derved opnåede vandige præparation blev omrørt med et aktiveret slam i 25 sekunder, idet man anvendte en Triton WRC standard Shear Test omrører og en Timer af typen 133/131 udstyret
20 med et propelblad til at give ekstra påvirkning af forskydningskræfter. Dette resulterede i flokkulation og en reduktion af flokkene størrelse.

Den flokkulerede suspension blev afvandet på en laboratoriecentrifuge bestående af en cylindrisk fast kurv, som
25 var lukket i sin bund og åben i sin top, men som havde en indadrettet løbeformet kant rundt om sin periferi. Kurven kørte ved 2000 omdr/min. og var ved denne hastighed fyldt med vand (400 ml). Derpå tilsatte man 400 ml af det
30 flokkulerede kloakslam gradvis hen i kurven under omdrejning. Noget af det faste stof blev tilbageholdt i kurven, medens den resterende del passerende ud som et overløb som det såkaldte centralt. Eftersom den flokkulerede suspension accelereres i løbet af meget kort tid
35 til 2000 omdr/min., påfører dette centrifugeringssystem til afvanding meget høje forskydningskræfter til den flokkulerede suspension. De bedste resultater er sådanne,

hvorved der er en maksimal tilbageholdelse af faste bestanddele i kurven, og som har den mindst mulige mængde faste bestanddele i centrifugatet.

- 5 I efterfølgende tabel 1a er vist dosis i g/m^3 og i suspension værende faste stoffer i centratet (mg/l), når man behandlede med hver af de polymere AC og BC.

Tabel 1a

10

<u>Dosis</u>	<u>AC</u>	<u>BC</u>
20	1148	1400
30	1088	660
50	667	368
15 60	1863	244
70	2227	342
80	2670	402
100	4627	626
120	5372	726

20

- Genvindingen af kation-værdien for de polymere blev optegnet efter 10 minutters forvirkning af forskydningskræfter, således som det er tilfældet ved definitionen på genvinding af ion-værdien som ovenfor anført, og
- 25 ligeledes efter 1 minut og 5 minutters påvirkning af forskydningskræfter, og de derved opnåede værdier er vist i tabel 1b.

Tabel 1b

30

<u>Polymer</u>	<u>Påvirkningstid</u>		
	<u>1 min</u>	<u>5 min</u>	<u>10 min</u>
AC	5%	9%	9%
35 BC	21%	42%	42%

Det fremgår klart, at den optimale dosis for lineær po-

lymer AC med en genvinding på 9% er ved 50 g/m³, medens den optimale dosis får ikke-lineær polymer BC, som har IR 42%, er ved 60 g/m³, men at polymer BC giver bedre resultater, og at dens optimale resultater opnås over et meget bredere område, 30 til mere end 120 g/m³, end det er tilladeligt med polymer AC, dvs. at den ikke-lineære polymer er mindre følsom over for dosis.

Eksempel 2

Man fremstillede fem polymere, idet man anvendte den samme almene fremgangsmåde som i eksempel 1, og idet man anvendte de samme monomere; men med forskellige mængder MBA. De polymere, mængderne af MBA udtrykt i ppm baseret på monomer, grænseviskositetstallet og IR-værdierne er vist i efterfølgende tabel 2.

Tabel 2

	<u>Produkt</u>	<u>MBA</u>	<u>IV</u>	<u>IR</u>
	GC	0	14,1	6,7
	HC	2,5	11,1	17
	IC	5,0	10,2	23
25	JC	10,0	6,7	42
	KC	25,0	3,4	59

Man anvendte opløsninger af de ovenfor anførte produkter sammen med opløsningen af produkt AC til at behandle prøver på 100 ml af aktiveret slam over et vist doseringsområde. En visuel bedømmelse af flokkenes størrelse blev gennemført efter påvirkning med forskydningskræfter i Triton omrøreren i 25 sekunder. Idet man anvendte en skala på 1 - 8, i hvilken 1 repræsenterer den største og 8 den mindste flok, afbildede man resultaterne af bedømmelsen, således som det er vist på vedlagte kurve. På denne måde opnåede man den optimale dosis for hvert af

produkterne.

Prøver af aktiveret slam blev derpå behandlet med den optimale dosis med hver af produkterne. Portioner på 200 ml af det behandlede slam blev derpå tilført centrifugen analogt med eksempel 1, og man opnåede de i det følgende viste resultater:

Tabel 4

10	Produkt	Optimal Dosis	Centrat: faste stoffer i suspension
		(mg/l)	(mg/l)
15	GC	35	824
	HC	45	660
	IC	50	612
	JC	60	190
	KC	90	60

20 Dette påviser klart de forbedrede resultater, der opnås ved afvanding under høj kraftpåvirkning, når man anvender en forøget (dobbelt) dosering af en polymer, som er tværbundet i en sådan udstrækning, at IR er større end ca. 30%.

25 Eksempel 3

Man fremstillede et udvalg af copolymere med 60 vægt-% DMAEA, MeCl og 40 vægt-% acrylamid i form af 50% dispersioner i olie analogt med eksempel 1, idet man anvendte forskellige mængder af MBA og kommercielt rene monomere.

35 Alle produkterne blev bedømt på rå sammenblandet primært aktiveret kloakslam som hjælpemidler til filtrering ved tyngdekraften og ved tryk. Dette involverer, at man først omrørte slammet med 0,1% vægt/volumen opløsninger af de copolymere i forskellige doseringer for at optimere dosis gennem iagttagelse af indflydelsen af tværbinding på

størrelsen af flokkene. Yderligere prøver af slam blev derpå behandlet ved den optimale dosis, idet man anvendte omrøringsperioder, som repræsenterede forskellige niveauer af påvirkning af forskydningskræfter, og idet man tillod den optimale udvikling af flokkene. Omrøring blev foretaget med et elektrisk boremaskineanlæg fra firmaet Bosch udstyret med en propelomrører. Afvanding blev derpå gennemført ved, at man tillod 180 sekunder frit afløb på et filtrerenet i en Büchnertragt, efterfulgt af 180 sekunder afdrypning under tryk. De opnåede filterkager blev vejet, tørret og vejet igen, således at man kunne opnå et mål for tørstofindholdet.

De i efterfølgende tabel 3 viste resultater blev opnået.

Tabel 3

Produkt	MBA ppm	Dosis (mg/l)	Omrøringstid (sekunder)	Kage faststof (%)	IR %
LC	0	140	15	16,0	14,2
MC	2	200	45	17,1	27,6
NC	4	220	45	17,4	38,0
OC	8	300	75	20,0	50,8

Eksempel 4

Man fremstillede produkterne PC og QC på samme måde og ud fra de samme monomere i indbyrdes mængdeforhold som i produkterne GC og IC beskrevet i eksempel 2. Yderligere fremstillede man et produkt RC med den samme indehold af kationisk monomer men med 63 ppm MBA.

Disse tre yderligere copolymerer blev samlet sammen med copolymerene JC og KC fra eksempel 2 til dannelsen af en række, som forøgedes i ionogenvirkning og som aftog i grænseviskositetstal, således som det fremgår i efter-

følgende tabel 4a.

Tabel 4a

5	<u>Produkt</u>	<u>MBA (ppm)</u>	<u>IV (dl/g)</u>	<u>IR (%)</u>
	PC	0	14,3	0,5
	QC	5,0	8,4	28,0
	JC	10,0	6,7	42,0
	KC	25,0	3,8	59,0
10	RC	63,0	-	71,0

De ovennævnte produkter blev bedømt i laboratoriet på kloakslam for at bestemme den dosis, som førte til den optimale tekniske ydeevne, således som det er beskrevet i eksempel 2. Den udvalgte optimale mængde derpå blandet ind i 200 ml kloakslam i et 400 ml bægerglas, idet man anvendte en Heidolph type 741.00 enhed, der var udstyret med en turbinomrører, igennem 3 minutter med indstilling på nr. 2. Det flokkulerede slam blev derpå afvandet, idet man simulerede en bæltepresse, men idet man anvendte en stempelpresse. Dette involverede forøgelse af trykket gennem den anvendte cyclus, således som det er vist i efterfølgende tabel 4b.

Tabel 4b

25	<u>Presseperiode (minutter)</u>	<u>Tryk (bar)</u>
	0-1	0,7
	1-2	1,4
30	2-3	2,1
	3-6	2,8

Processen blev gennemført med to typer af kloakvand.

Efter afslutningen af presningsbehandlingen blev kagerne fjernet til bestemmelse af et faststofindhold. De opnåede resultater er vist i efterfølgende tabel 4c.

Tabel 4c

	<u>Slam type</u>	<u>Produkt</u>	<u>Dosis (mg/l)</u>	<u>Faststof i kage (%)</u>
5	Digereret	PC	250	24,8
	primært/	QC	325	27,6
	aktiveret	JC	375	27,1
		KC	650	28,1
		RC	1000	27,7
10	Som ovenfor	PC	40	19,9
	men	QC	60	22,5
	indeholdende	JC	80	23,8
	1,0 M tilsat	KC	150	26,3
	NaCl	RC	275	29,6

15

Som det fremgår af de ovenfor anførte resultater er tilbøjeligheden den, at den optimale dosis og indholdet af faststof i kagen forøges, efterhånden som MBA indholdet er forøget.

20

Eksempel 5

Man gennemførte afprøvninger i en simulering af bæltepresning, således som den er beskrevet i eksempel 4, idet man anvendte produkterne PC og JC fra tabel 4a i dosis, der svarede til det maksimale og ligeledes i dosis mindre og større end dette. Forskydningskræfter blev påført ved at hælde det flokkulerede slam 10 gange fra et bægglas til et andet. Det digerererede primære/aktiverede slam anvendt som test-substrat stammede fra en alternativ kilde til den, der er anvendt i eksempel 4.

35

Tabel 5

	<u>Produkt</u>	<u>Dosis (mg/l)</u>	<u>Faststof i kage (%)</u>
	PC	125	10,1
5	PC	150	11,0
	PC	175	10,8
	JC	300	13,4
	JC	325	14,2
	JC	350	13,4

10

De derved opnåede resultater viser, hvorledes mængden af faststof i kagen varierer rundt omkring den optimale dosis.

15

Eksempel 6

20

Man gennemførte afprøvninger i en simulering af højtryksfiltrering (presning i et filter). Dette involverede afvanding af rå primært/aktiveret slam på en laboratoriestempelpresse med tryk på op til 7 bar. Analogt med det forudgående eksempel bedømte man produkterne PC og JC i dosis, som var lig med eller større end eller mindre end det forud fastlagte optimum, efter påvirkning ved forskydningskræfter på den flokkulerede suspension ved

25

hældning fra et bægerglas til et andet 15 gange.

Tabel 6

	<u>Produkt</u>	<u>Dosis (mg/l)</u>	<u>Faststof i kage (%)</u>
30	PC	100	14,7
	PC	125	15,1
	PC	150	13,8
	JC	225	15,9
	JC	250	16,4
35	JC	275	16,1

Her igen viser resultaterne, hvorledes indholdet af fast-

stof i kagerne varierer omkring den optimale dosis.

Eksempel 7

5 Man fremstillede 3 copolymere med indbyrdes vægforhold på
80 vægt-% DMAEA, MeCl til 20 vægt-% acrylamid i form af
reverse fase suspension-polymerisationsdispersioner. De
tre produkter indeholdt 0, 4 og 8 ppm MBA beregnet på
10 vægten af monomer og blev betegnet med bogstaverne SC, TC
og UC. Dele af produkterne SC og UC blev blandet sammen
til dannelsen af henholdsvis 50:50 og 75:25 blandinger
(SC:UC).

De to blandinger og de originale prøver blev hver for sig
15 sat til et digereret primært/aktiveret kloakslam over et
doseringsområde, og det flokkulerede produkt blev omrørt
i 25 sekunder på en Triton blander som anvendt i eksempel
1. En visuel bedømmelse af flokkenes størrelse tjente til
at indikere den optimale dosis for hver behandling.

20 Yderligere prøver af slam, som var behandlet ved den op-
timale dosis for hvert produkt og blanding blev bedømt på
en laboratoriecentrifuge analogt med fremgangsmåden i ek-
sempel 1 efter kraftig omrøring af det flokkulerede van-
dige medium med Triton blanderen. Detaljer vedrørende
25 produkterne og de opnåede resultater er vist i efterføl-
gende tabel 7.

30

35

Tabel 7

	Produkt	MBA (ppm)	Ion-værdi gen- vinding (%) (IR)	Optimal Dosis (g/m ³)	Faststofind- hold i koncentrat (mg/l)
5					
	SC	0	10,0	100	2272
	TC	4	26,5	150	1080
	UC	8	52,2	225	340
10	SC:UC-50:50	(4)	34,4	125	1236
	SC:UC-25:75	(2)	22,5	125	1846

Man vil iagttage, at den forbedrede ydeevne fremkaldt af tværbundne flokkuleringsmidler kan opnås ved at sammenblende lineære og tværbundne flokkuleringsmidler til mellem-
 15 lemliggende niveauer af tværbinding.

Eksempel 8

20 En undersøgelse analogt med den, der er beskrevet i det forudgående eksempel, blev gennemført på copolymere indeholdende 60:40 vægt-% DMAEA, MeCl:acrylamidsammensætningen. Detaljer vedrørende produkterne og de derved opnåede resultater er vist i efterfølgende tabel 8.

25

30

35

Tabel 8

	Produkt	MBA (ppm)	Ion-værdi gen- vinding (%) (IR)	Optimal Dosis (g/m ³)	Faststofind- hold i centrat (mg/l)
5	VC	0	14,2	100	1856
	WC	2	27,6	150	1378
10	XC	4	38,0	175	398
	YC	8	50,9	225	274
	50:50:VC:YC	(4)	33,2	150	534
	75:25:VC:YC	(2)	25,3	150	1416

15 Eksempel 9

Man fremstillede som 0,2% opløsninger af en i fast form foreliggende kommercielt tilgængelig kationisk polymer med sammensætningen 42 vægt-% DMAEA, MeCl 38 vægt-% acrylamid og 2 kommercielt tilgængelige anioniske copolymere med sammensætningen 10 vægt-% natriumacrylat: 80 vægt-% acrylamid og 20 vægt-% natriumacrylat: 80 vægt-% acrylamid, som blev identificeret henholdsvis som produkterne ZC, JA og KA. Opløsningen af det kationiske produkt ZC blev blandet hurtigt (under anvendelse af en Heidolph omrører) samtidigt med opløsningerne af produkterne JA og KA.

Når blandingen var utilstrækkelig hurtig udfældedes et bundfald. De tre præparationer blev bedømt på et aktiveret kloakslam under anvendelse af den laboratoriecentrifuge, der er beskrevet i eksempel 1, efter kraftig omrøring under anvendelse af Triton blanderen i 25 sekunder. De opnåede resultater er vist i efterfølgende tabel 9.

Tabel 9

Dosis (g/m ³)	Faststof i suspension i koncentrat (mg/l)		
	Opløsning ZC	Opløsning 80 ZC:20 KA	Opløsning 80 ZC:20 JA
5	30	1000	1114
	40	632	888
	50	668	808
10	60	684	408
	80	1248	476
	100	1820	510
	125	-	668
	150	1872	896

15

Det fremgår heraf, at blandinger af anioniske og kationiske opløsninger fremstillet ud fra produkter i fast form er i stand til at fremkalde en tilsvarende effekt til den, der opnås under anvendelse af foruddannede tværbundne polymere.

20

Eksempel 10

25

Idet man anvendte en fremgangsmåde svarende til den, der er beskrevet i det forudgående eksempel, blandede man hurtigt opløsninger af produktet ZC med varierende rumfang af opløsningen KA til dannelsen af blandinger indeholdende 5, 10, 20 og 30% KA.

30

Hver opløsning blev anvendt til at behandle et aktiveret slam over et doseringsområde, og visuelt bedømmelse af flokkenes størrelse blev brugt til at indikere den optimale dosis.

35

Yderligere prøver af aktiveret slam blev derpå behandlet med den optimale dosis af hver opløsning, før de blev afvandet under anvendelse af laboratoriecentrifugen.

Man opnåede de i efterfølgende tabel 10 viste resultater.

Tabel 10

5	Behandling	Optimal dosis- område (mg/l)	Gennemsnitlig faststof i suspension i koncentrat
10	ZC	40-60	1456
	5:95 KA:ZC	50-80	1400
	10:90 KA:ZC	50-80	1176
	20:80 KA:ZC	60-100	1077
	30-70 KA:ZC	100-140	835

15 Eksempel 11

Man gennemførte sedimenterings-afprøvninger for at sammenligne produktet AC fra eksempel 1 og produktet KC fra eksempel 2 m. h. t. deres evne til at flokkulere Raney kobberkatalysator.

Ved gennemførelsen af disse afprøvninger satte man 0,05% vægt/rumfang opløsninger af flokkuleringsmiddel til portioner på 500 ml af 5% vægt/rumfang Raney kobber opslæmning i demineraliseret, for oxygen befriet vand ved stuetemperatur. Prøveportionerne blev anbragt i et blandeapparat til at vende op og ned på cylinderglas og underkastes sådan blanding til at fremme sammenblandingen efter tilsætning af den flokkulerende opløsning. Derpå gennemførte man yderligere blandinger ud over dem, der krævedes til sammenblandingen, for at afprøve flokkenes styrkeegenskaber. Kvaliteten af de dannede flokke blev i samtlige trin målt gennem sedimenteringshastigheden for den flokkulerede opslæmning, eftersom store flokke stedse fremkalder større sedimenteringshastigheder. Sedimenteringshastigheden blev målt som den tid, der var nødvendig til at fremkalde en synlig slamlinie i den flokkulerede

opslætning.

Man gennemførte forinden afprøvninger til at bestemme den optimale dosis flokkuleringsmiddel med de resultater, som er vist i tabel 11a.

Tabel 11a

	<u>Flokkuleringsmiddel dosis</u>	<u>Sedimenteringstid (sekunder)</u>	
	<u>(mg/l)</u>	Produkt AC	Produkt KC
10	0	54,8	54,8
	1	25,1	41,8
	10	10,4	7,8
15	20	6,5	3,0
	30	4,7	1,6
	40	5,4	1,0
	50	4,5	1,7
	60	4,6	1,5
20	70	4,6	1,5
	80	10,6	1,4
	90	15,4	1,9
	100	20,7	1,2
	140		1,7
25	180		1,8
	220		1,4
	260		2,1
	300		1,6
	340		1,7

30

Det fremgår af ovenstående, at den optimale dosis for hver af produkterne er 30 mg/l. Det er imidlertid klart, at den virkning af overdoseringen, der iagttages for produktet AC, ikke fremkommer med produktet KC.

35

Man behandlede yderligere prøver ved det optimale dosis-niveau og man underkastede dem blandinger ved at stilles

på hovedet, idet man målte sedimenteringstiderne for hver af de flokkulerede suspensioner efter det samme antal vendinger i apparatet.

- 5 De herved opnåede resultater er vist på efterfølgende tabel 11b.

Tabel 11b

10	<u>Antal vendinger i apparat</u>	<u>Sedimenteringstid (sekunder)</u>	
		Produkt AC	Produkt KC
	3	6,3	1,7
	6	6,5	1,3
15	9	6,0	0,9
	12	6,7	1,2
	15	7,8	1,0
	18	8,1	1,1
	21	8,8	1,1
20	24	10,5	0,9
	27	11,3	0,9
	30	12,6	1,4
	33	14,4	1,3
	36	15,9	1,3
25	39	17,3	1,7
	42	18,9	1,3
	45	20,8	1,2
	60		1,5
	90		1,7
30	111		1,6
	141		2,0
	171		2,2
	186		2,4

- 35 Det fremgår af resultaterne, at Raney kobber katalysator behandlet med produkt KC udviser et signifikant mere stabil flok end det, der er behandlet med produkt AC. Den

flokkulerede katalysator gav stort set det samme udbytte af acrylamid, når den blev anvendt i en konventionel proces til hydrolyse af acrylonitril, ligesom den tilsvarende ikke-flokkulerede katalysator; men den gav meget lettere separation af reaktionsvæsken fra katalysatoren.

Eksempel 12

Man fremstillede et udvalg af anioniske copolymere med sammensætningen 40 vægt-% natriumacrylat og 60 vægt-% acrylamid ud fra en monomerblanding indeholdende varierende mængder af methylen-bis-acrylamid ved reverse fase suspensionspolymerisation. Udstrækningen af struktur, der var inkorporeret i hver copolymer, var forøget i forhold til mængden af MBA i den monomere, således som det indikeres ved sænkningen af grænseviskositetstallet.

De ovenfor omtalte produkter blev bedømt på meget fint kulstøv i simulering af en afvanding ved bæltefiltrering. Dette involverede behandling af portioner på 400 cm^3 af kulstøvet med en opløsning af flokkuleringsmiddel efterfulgt af omrøring i 120 sekunder til påføring af forskydningskræfter og til fremkaldelse af flokkulationen. Omrøringen blev gennemført med en Heidolph omrører med indstillingen 2, idet man anvendte en lågeformet omrører i et bægerglas på 600 cm^3 . De flokkulerede fine partikler blev derpå overført til bæltepresse-simulatoren og afvandet under indflydelse af tryk, som gradvist blev forøget til 1,6 bar. Efter afslutningen af behandling til afvanding blev kagen fjernet til bestemmelse af tørstofindhold og til beregning af udbytterne.

MBA-indholdet, grænseviskositetstallet IV, resultaterne af faststofindhold i kagerne og udbyttet ved den for hvert produkt fastlagte optimale dosis er vist i efterfølgende tabel 12.

Tabel 12

	Produkt	MBA-indhold (ppm af polymer)	IV (dl/g)	Dosis (mg/l)	Faststof i kage (%)	Udbytte (%)
5	AA	0	18,5	100	61,5	85,2
	BA	2,71	14,3	150	60,0	85,8
	CA	6,76	11,3	400	60,8	90,0
	DA	13,53	6,6	500	57,8	86,6
10	EA	20,29	5,5	600	59,8	92,6
	FA	27,06	2,7	800	59,8	92,4
	GA	40,53	3,1	1200	58,6	93,7
	HA	67,60	-	1600	59,1	89,4
	IA	135,30	-	1600	59,7	84,9

15

Man vil kunne se, at omfanget af tværbinding forøger den almene tilbøjelighed for forbedring af udbyttet. Produkterne HA og IA påviser aftagende udbytte enten p.g.a., at de er for tværbundne til at være effektive, eller fordi

20 den optimale dosis ikke er blevet opnået.

Eksempel 13

Man anvendte produkterne AA, CA, EA og GA fra eksempel 12 til behandling af restprodukter af kul såkaldte "tailings" i et område af doseringer, og den flokkulerede suspension blev afprøvet på en centrifuge, således som det er beskrevet i eksempel 1. Den dosis, i mg/l, ved hvilke man opnåede den optimale kvalitet af centratet, og i suspension værende faste stoffer i centratet (%) er vist i det følgende; hvert af resultaterne er et gennemsnit af to afprøvninger, i den ene under anvendelse af 30 sekunders blandetid, i den anden 120 sekunders blandetid til fremkaldelse af flokkulationen. Blanding blev foregået analogt med eksempel 12.

35

	Polymer	Optimal dosis (mg/l)	Faststof i suspension i centrat (%)
5	AA	113	1,38
	AC	163	0,78
	AE	250	0,55
	AG	550	0,42

10 Man vil kunne se, at efterhånden som omfanget af struktur i den polymere forøges (således som det er indikeret ved mindre IV), forøges den optimale dosis og effektiviteten.

Eksempel 14

15 Man fremstillede en emulsion i olie af polymerpartikler mindre end 2 μm i størrelse ved reverse fase polymerisation af en blanding af 40% acrylamid og 60% MeCl, diethylaminoethylacrylat og methylen-bis-acrylamid i en tilstrækkelig stor mængde til at hæve værdien for IR fra 20 nær ved 0 til mellem 35 og 40.

Emulsionen blev sat til vand under omrøring og fik lov til at henstå til modning til dannelse af en stabil præparation.

25 Præparationen blev derpå med en polymerdosering på ca. 6 kg/t totale faststoffer sat til en vandig suspension, som var i strømning hen imod en kommerciel kloakvands afvandingscentrifuge, den behandlede suspension blev påvirket af forskydningskræfter i en blander anbragt in line til 30 reduktion af flokkenes størrelse uden igen af dispergere adskilte faste partikler, og det således med forskydningskræfter behandlede produkt blev derpå afvandet i centrifugen. Faststofindholdet i centratet er typisk 35 mindre end 0,2% (0% er det ideelle), og omfanget af separationen er højere end 98% (100% er det ideelle). Når man gentog processen under anvendelse af ikke-tværbundet

polymer, var de tilsvarende værdier typisk større end 1% og mindre end 75%.

Eksempel 15.

5

Man anbragte i et vandbad med konstant temperatur på 75 °C en harpikskogebeholder på 1 liter indeholdende 250 g vand, 1 g Ethylan HA (ikke-ionisk overfladeaktivt middel fra firmaet Lankro Chemicals Ltd.), 0,1 g V50 (en polymerisationsinitiator fra firmaet Wako Pure Chemical Industries Ltd.) samt 0,1 g Tetralon A (et sekvestreringsmiddel fremstillet af firmaet Allied Colloids Ltd.), hvorpå man gennemboblede med N₂.

15

Man fremstillede en fødeblanding af monomer ved sammenblanding af 120 g dimethylaminoethylmethacrylat og 80 g methylmethacrylat, der derpå blev sat til monomer-fødebeholderen. En vandig fødeblanding blev fremstillet ved at sammeblende 200 g vand, 9 g Ethylan HA, 0,3 g V50 og 0,1 g Tetralon A, der derpå blev sat til den vandige fødebeholder.

25

Indholdene af hver beholder blev derpå separat men i konstant indbyrdes mængdeforhold pumpet til et forblandingskammer indeholdende en omrører med høj hastighed, før de blev sat til harpikskogebeholderen. Pumpehastigheden blev reguleret således, at det samlede rumfang af monomertilførsel og vandig tilførsel blev tilsat i løbet af en periode på 90 minutter. Efter at tilsætningen var tilendebragt blev blandingen holdt ved 75 °C i en tidsperiode på 1 time, før den blev afkølet.

35

Reaktionsproduktet i dette eksempel, der blev betegnet som polymer A, var en 30% aktiv polymer i vand. Man fremstillede yderligere to prøver på den ovenfor beskrevne måde, men idet de indeholdt henholdsvis 500 ppm og 5000 ppm allylmethacrylat. Disse prøver blev betegnet hen-

holdsvis polymer B og polymer C.

De som ovenfor beskrevet fremstillede produkter blev derpå fortyndet og gjort sure til dannelse af det fulde HCl-salt til 2% af aktiv bestanddel i vand. Derpå gennemførte man anvendelsesforsøg, idet man anvendte den tidligere beskrevne CST-teknik med forskydningskræfter på en prøve af digereret primært/aktiveret slam. De derved opnåede resultater er anført i efterfølgende tabel:

Produkt	Tværbindingsmængde (ppm)	Polymer dosis (g/m ³)/Påvirkningstid (sek.)							
		250/	400/	500/	600/	700/	800/	900/	1000/
		25	25	25	25	25	25	25	25
Polymer A	0	129	32	19	17	23	28	31	47
Polymer B	500	249	58	25	19	15	19	24	53
Polymer C	5000	388	140	78	67	35	25	16	17

Disse resultater viste, at for disse emulsionspolymeriserede produkter er polymer A (som ikke indeholder noget tværbindingsmiddel) tilbøjelig til en signifikant overdoseringsvirkning ud over sin optimale dosis; men at for de polymere B og C bliver denne overdoseringsvirkning mindre tydelig, efterhånden som niveauet af tværbindingsmiddel forhøjes.

Eksempel 16

Man fremstillede fire opløsninger ud fra en prøve af 50:50 DMAEAq, MeCl:ACM copolymer (oprindeligt fremstillet som en 50% vægt/vægt dispersion i olie), idet man anvendte følgende forhold:

Prøve 1: 1% vægt/vægt aktiv polymer med aktivator

Prøve 2: 0,1% vægt/vægt aktiv polymer med aktivator

Prøve 3: 1% vægt/vægt aktiv polymer uden aktivator

Prøve 4: 0,1% vægt/vægt aktiv polymer uden aktivator.

5 Alle opløsninger blev fremstillet med demineraliseret vand under anvendelse af 10 sekunder røring med små forskydningskræfter efterfulgt af 2 timers omrystning. Aktivatoren, når en sådan var til stede, var en olie-i-vand emulgator.

10 Hver prøve blev derpå anvendt til at behandle alikvote dele af digereret kloakslam i et udvalg af doseringer, idet ydeevnen blev bedømt i hver tilfælde under anvendelse af den såkaldte CST tid.

15 En prøve af det samme materiale, der var fremstillet på samme måde (med aktivator) 24 timer tidligere, blev inkluderet som en kontrolprøve.

20 Prøverne indeholdende aktivator (1 og 2) og kontrolprøven udviste optimal ydeevne ved 80 - 100 g/m³, og ved højere doseringer iagttog man en overdoseringsvirkning.

25 De ikke-aktiverede prøver (3 og 4) udviste optimal ydeevne ved en meget højere doseringsniveau (200 g/m³), og de udviste ikke nogen overdoseringsvirkning, og ved deres optimale dosis gav de en lavere CST-værdi (bedre resultater) end CST-værdien ved en optimale dosis for kontrolprøven og for prøverne 1 og 2.

30 Eksempel 17

35 Når man direkte fremstiller produkter, der er blevet opnået ved reverse fase polymerisation som dispersioner i olie, med lave opløsnings-koncentrationer, så har aktiveringen en tendens til at være ufuldstændig p.g.a. den derved fremkaldte lave koncentration af aktivator i opløsningen. Dette resulterer i, at den polymere kun går

delvis i opløsning. Idet man anvender sådanne partielle opløsninger, har man påvist, at man kan opnå forbedret teknisk ydeevne.

5 I overensstemmelse med det ovenfor anførte fremstillede man opløsninger af produktet CA i koncentrationer på 1, 0,2 og 0,1% vægt/rumfang aktiv polymer. Hver af disse opløsninger blev underkastet bestemmelse af ion-genvindingen, idet de, der var fortyndet til 1 og 0,2%, blev
10 fortyndet til 0,1% umiddelbart forud for bestemmelsen. På tilsvarende måde blev opløsningerne anvendt til at behandle et aktiveret kloakslam forud for centrifugering, således som det er beskrevet i eksempel 1, idet man fortyndede koncentrationerne på 1 og 0,2% til 0,1% umid-
15 delbart forud for behandlingen.

Man opnåede de i det følgende viste resultater:

20	Koncentration	IR	Optimal	Faststofindhold i
	af oprindelig	(%)	dosis	suspension i centrat
	opløsning (%)		(mg/l)	(mg/l)
25	1,0	18	70	1600
	0,2	30	100	850
	0,1	60	125	270

30

35

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til flokkulation af suspenderede faste
5 stoffer i en vandig suspension ved tilsætning af et syntetisk polymermateriale til dannelse af et vandigt medium indeholdende flokkulerede suspenderede faste stoffer, k e n d e t e g n e t ved, at det polymere materiale på tidspunktet for tilsætningen til suspensionen har en specifik viskositetsbrøk, målt med et kapillarviskosimeter
10 ved 34 °C på 0,5% opløsning i demineraliseret vand, større end 10, og består af polymerpartikler med en partikelstørrelse i tør tilstand på mindre end 10 µm, at det polymere materiale tilsættes i en mængde, der stabiliserer flok, og at de flokkulerede faste stoffer underkastes forskydningskræfter i nærvær af det vandige medium stort set uden at forøge mængden af de suspenderede faste stoffer i det vandige medium.
- 20 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de flokkulerede faste stoffer underkastes forskydningskræfter derved, at man underkaster det vandige medium indeholdende stofferne forskydningskræfter.
- 25 3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at påvirkningen reducerer flok-størrelsen af de flokkulerede faste stoffer, og at det vandige medium derpå afvandes.
- 30 4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 - 3, k e n d e t e g n e t ved, at de flokkulerede faste stoffer separeres fra det vandige medium ved afvanding på en centrifuge, en stempelpresse eller en bæltepresse.
- 35 5. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at de flokkulerede faste stoffer kontinuert holdes i suspension ved omrøring af det vandige medium.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at de flokkulerede faste stoffer er katalysatorpartikler, fortrinsvis kobberkatalysatorpartikler, og at
5 det vandige medium er et kemisk reaktionsmedium, fortrinsvis et reaktionsmedium til acrylonitril-hydrolyse.

7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 - 6, k e n d e t e g n e t ved, at polymerpartiklerne består af en
10 vanduopløselig, i vand kvældbar polymer.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne er tværbundne og er dannet ved polymerisation af en monomer eller monomerblanding, som opløselig i den vandige præparation, i nærvær af tilsat
15 tværbindingsmiddel.

9. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 - 6, k e n d e t e g n e t ved, at polymerpartiklerne består af vandopløselig polymer og sættes til suspensionen under sådanne betingelser, at de ikke er blevet opløst i fuldt
20 omfang.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne sættes til vandet mens de er i form af en polymer-i-olie dispersion uden tilstedeværelsen af en olie-i-vand emulgator.
25

11. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 7 - 10, k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne er dannet ved emulsionspolymerisation eller ved reverse fase polymerisation.
30

12. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at det anvendte tværbindingsmiddel er en diethylenisk umættet monomer, og at mængden af tværbindingsmiddel udgør 1 - 100 ppm baseret på de polymeriserbare monomere.
35

13. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at polymer-materialet har en ion-genvinding, IR, større end 15%, fortrinsvis 15 - 70%, og er kationisk, idet det fortrinsvis er en copolymer af acrylamid med
5 mindst 5 mol% dialkylaminoalkyl-acrylat eller syreadditionssalte eller kvaternære ammoniumsalte deraf.

14. Fremgangsmåde ifølge krav 13, k e n d e t e g n e t ved, at den polymere har et grænseviskositetstal, IV, på
10 100-IR, hvori a har værdien 6 - 14.

a

15. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at polymer-materialet er opnået ved sammenblanding af en vandig opløsning af en lineær, vandopløselig polymer med specifik viskositetsbrøk større end 10 og et opløst tværbindingmiddel, fortrinsvis en modionspolymer med specifik viskositetsbrøk større end 10, idet man omrører med tilstrækkelig styrke til dannelse af en homogen, vandig præparation.
20

16. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 - 15, k e n d e t e g n e t ved, at polymer-materialet har et grænseviskositetstal IV større end 4 i det mindste efter påvirkning af forskydningskræfter.
25

17. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 - 16, k e n d e t e g n e t ved, at en 1% vandig præparation af det polymermateriale, der sættes til suspensionen, når den udstøbes som en film på en glasplade og tørres, giver en diskontinuert film af adskilte, kvældbare partikler af størrelse mindre end 10 μ m.
30

18. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 - 17, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte mængde polymermateriale udgør 50 - 150% af den mængde, der giver
35

maksimal flokstørrelse efter påvirkning af det vandige medium med forskydningskræfter.

19. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at man tilvejebringer en homogen, fortyndet, vandig
præparation af en i reverse fase polymeriseret, ikke-
filmdannende, copolymer af acrylamid og et dialkylamino-
alkyl-(meth)-acrylatsyreadditionssalt eller -kvaternært
salt med en partikelstørrelse i tør tilstand mindre end 2
 μm , IR større end 15 og $IV = \frac{100-IR}{a}$, hvor a har værdi

en 6 - 14, at man sætter dette præparat til kloakslam i
en mængde på 50 - 150% af den mængde, der kræves til mak-
simal flokstørrelse efter påvirkning med forskydnings-
kræfter, at man underkaster den blanding påvirkning af
forskydningskræfter til reduktion af flokstørrelsen stort
set uden at forøge mængden af adskilte, suspenderede
faste stoffer, og at man afvander det således opnåede
vandige medium på en centrifuge, en stempelpresse eller
bæltepresse.

