

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 201892410 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2019.03.29

(22) Дата подачи заявки  
2017.03.22

(51) Int. Cl. C08F 8/28 (2006.01)  
C08F 120/56 (2006.01)  
D21H 17/37 (2006.01)  
D21H 17/38 (2006.01)  
D21H 21/18 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУХОГО УПРОЧНЯЮЩЕГО МАТЕРИАЛА, В ЧАСТНОСТИ, ИЗ ГЛИОКСИЛИРОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА

(31) A 212/2016

(32) 2016.04.25

(33) AT

(86) PCT/AT2017/000016

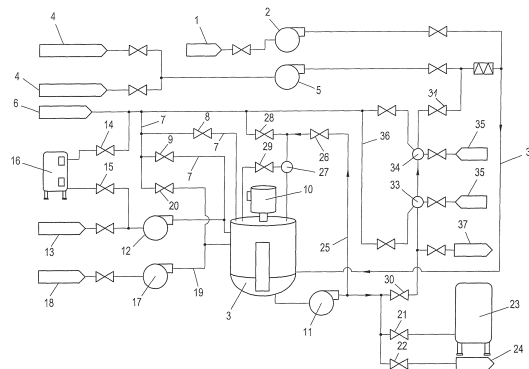
(87) WO 2017/185110 2017.11.02

(71) Заявитель:  
ЭППЛАЙД КЕМИКАЛЗ ХАНДЕЛЬС-  
ГМБХ (AT)

(72) Изобретатель:  
Керман Нури (DE)

(74) Представитель:  
Медведев В.Н. (RU)

(57) В способе получения сухого упрочняющего материала, в частности, глиокселированного полиакриламида, в котором водный раствор полиакриламида при перемешивании с помощью циркуляционного насоса взаимодействует с этандиалем (глиоксалем), реакция начинается добавлением основания, в частности сильного основания, при щелочном значении pH, в частности значении pH свыше 8, и реакция продолжается при перемешивании и/или циркуляции, после чего, по истечении предварительно заданного времени реакции, реакция останавливается добавлением кислоты при перемешивании и/или циркуляции, причем способ проводится как периодический способ, в котором количественное взаимодействие этандиала с избыточным количеством полиакриламида в водной щелочной среде управляется и/или регулируется по меньшей мере одним, предпочтительно по меньшей мере двумя из показателей, выбранных из: а) измерения мутности, б) корректирования величины pH в зависимости от температуры, с) корректирования величины pH в зависимости от времени реакции, d) снижения величины pH или е) потребления тока циркуляционным насосом.



A1

201892410

201892410

A1

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-552190ЕА/022

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУХОГО УПРОЧНЯЮЩЕГО МАТЕРИАЛА ИЗ ГЛИОКСИЛИРОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА

Настоящее изобретение относится к способу получения сухого упрочняющего материала, в частности, глиоксилированного полиакриламида, в котором водный раствор полиакриламида при перемешивании с помощью циркуляционного насоса взаимодействует с этандиалем (глиоксалем), причем реакция начинается добавлением основания, в частности, сильного основания, при щелочном значении pH, в частности, значении pH свыше 8, и реакция продолжается при перемешивании и/или циркуляции, после чего, по истечении предварительно заданного времени реакции, реакция останавливается добавлением кислоты при перемешивании и/или циркуляции.

Способы получения сухих упрочняющих материалов для бумажной промышленности известны, причем многие способы действуют в непрерывном режиме. В подобных способах обычно проводится реакция по существу водной реакционной смеси полимеров на основе виниламидов и реакционноспособных в отношении целлюлозы агентов при щелочном значении pH в течение предварительно определенного времени, причем измеряются многочисленные показатели, например, такие как температура поступающей воды, значение pH реакционной смеси, расход реакционноспособных в отношении целлюлозы материалов, концентрация виниламидных полимеров до и во время образования продуктов присоединения, и т.п., чтобы можно было своевременно остановить реакцию, когда образовался желательный аддукт. Чтобы было можно своевременно остановить реакцию, наряду с многочисленными различными измерениями, в особенности проводились уже измерения вязкости для определения степени конверсии в реакции. Многие известные способы приводят к продуктам, которые не получаются на месте, но транспортируются в цистернах к конечному пользователю, и там разбавляются до концентрации, которая требуется для превращения, которая составляет примерно от 3 до 4%. Недостатком этих известных способов является то, что нужно перевозить огромные количества

жидкостей, и, с другой стороны, продукты, несмотря на добавленные стабилизаторы, портятся во время транспортирования, и тем самым в целом сокращается продолжительность хранения на складе и, соответственно, срок годности при хранении.

Так, патентный документ US 7,875,676 описывает способ получения аддукта реакционноспособной целлюлозы и поливиниламида, в котором в водной реакционной смеси в непрерывном режиме взаимодействуют поливиниламидный полимер и реакционноспособный в отношении целлюлозы агент, и во время реакции измеряется вязкость. Когда вязкость составляет не более 30 сП при температуре 25°C, реакцию останавливают. Подобные способы, в которых измерялась вязкость аддукта, проблематичны в том отношении, что, если пропускается момент времени для прекращения реакции, то есть, слишком сильно возрастает вязкость, образуется нерастворимый в воде гель, который непригоден к применению в качестве сухого упрочняющего материала. Более того, подобные глиоксилированные аддукты содержат значительные количества органических материалов и, соответственно, растворителей, таких как органические масла, которые не только требуют больших затрат, но и являются легколетучими, что ограничивает использование подобных аддуктов.

Из патентного документа WO 2009/059725 следует применение глиоксилированных N-виниламинов, при котором подвергается глиоксилированию смесь акриламида и хлорида диаллилдиметиламмония, причем реакция отслеживается исключительно путем измерения мутности, так что невозможно выявить точное окончание и, соответственно, точно сделать вывод, когда достигается количественное преобразование.

Кроме того, недостатком имеющихся в продаже на рынке глиоксилированных поливиниламидных аддуктов является то, что они имеют лишь очень короткий срок годности при хранении в течение нескольких недель, причем этот срок годности зависит от значения pH, концентрации и температуры при хранении, что является проблематичным при практическом использовании, так как всегда нужно заботиться о свежепоставленном и, соответственно,

доступном в свежем состоянии аддукте.

Чтобы при подобных неблагоприятных обстоятельствах хотя бы до некоторой степени работать экономично, поставляются продукты, которые имеют слишком высокую для использования концентрацию виниламидного полимера, и тем самым должны разбавляться перед фактическим применением, чтобы сделать возможным рациональное преобразование.

Наконец, во многих известных способах, когда достигается желательная вязкость, в продукте остается большое количество непрореагировавшего глиоксаля, вследствие чего возникает такой недостаток, что подобный продукт не может быть пригоден к применению в качестве сухого упрочняющего материала.

В практику упрочнения бумаги и картона внедряется применение глиоксилированного полиакриламида в качестве сухого упрочняющего материала для упрочнения бумаги и картона, равно как и тех реакционноспособных, водорастворимых полиакриламидных сополимеров целлюлозы, которые таким образом модифицированы глиоксалем или реакционноспособными в отношении целлюлозы агентами, что они являются термоотверждаемыми. Однако ввиду использования глиоксаля в качестве сшивающего реагента в этих продуктах возникает проблема в отношении стабильности и хранения подобных суспензий, которые вследствие пониженной стабильности имеют сроки годности при хранении примерно между 3 и 6 неделями.

Теперь же изобретение имеет своей целью разработку способа получения сухого упрочняющего материала, которым удастся количественно преобразовать глиоксаль в реакционной смеси, и тем самым получить в распоряжение универсальный, в частности, применимый непосредственно после изготовления сухой упрочняющий материал с более длительной стабильностью при хранении. Кроме того, целью изобретения является создание способа получения сухого упрочняющего материала, который может быть исполнен настолько точно, что может быть определено не вызывающее сомнений количественное преобразование глиоксаля в реакционной смеси.

Для решения этой задачи соответствующий изобретению способ по существу отличается тем, что способ проводится как

периодический способ, в котором количественное преобразование этандиала с избыточным количеством полиакриламида в водной щелочной среде управляется и/или регулируется по меньшей мере одним, предпочтительно по меньшей мере двумя из показателей, выбранных из:

- a) измерения мутности
- b) корректирования величины pH в зависимости от температуры,
- c) корректирования величины pH в зависимости от времени реакции,
- d) снижения величины pH, или
- e) потребления тока циркуляционным насосом.

Благодаря тому, что способ проводится в периодическом режиме, при каждой произвольной загрузке может управляться и/или регулироваться количественное взаимодействие этандиала с избыточным количеством полиакриламида в водной щелочной среде в зависимости от многочисленных показателей. Поскольку в ходе взаимодействия одновременно измеряются по меньшей мере два этих показателя, удается при каждой загрузке получать воспроизводимый и, соответственно, точно воспроизводимый продукт.

При этом отдельные показатели, из которых в каждом случае одновременно привлекаются два в качестве управляющих и, соответственно, регулируемых параметров, являются следующими:

- a) измерение мутности

Было выявлено, что изменение мутности представляет собой индикатор степени полноты превращения в реакции, причем реакционная смесь имеет начальную мутность, которая обычно составляет величину в диапазоне от 5 до 15 NTU (нефелометрических единиц мутности). Когда мутность во время реакции возрастает на определенную величину, это является показателем того, что была достигнута желательная степень полноты превращения, и дальнейшее взаимодействие может быть прекращено добавлением кислоты. Когда реакцию не останавливают добавлением кислоты, тогда мутность возрастает еще больше. При этом измерение мутности предпочтительно проводится как измерение разности, ввиду чего значение начальной мутности при измерении

не учитывается, и всегда получается однозначный результат.

b) корректирование величины pH по температуре

В принципе, в связи с взаимодействием полиакриламида с этандиалом считается, что реакция всегда происходит тогда, когда раствор имеет щелочное значение pH. При этом продолжительность реакции изменяется в зависимости от величины pH, что потребовало бы относительно трудоемкого управления и, соответственно, регулирования установки. Однако неожиданным образом выяснилось, что время реакции по существу остается постоянным и, соответственно, может быть установлено предварительно, и что продолжительности реакции между 12 и 18 минутами представляет собой оптимальное значение между слишком длительными продолжительностями реакции, при которых производительность установки сильно снижалась бы, и слишком короткими продолжительностями реакции, при которых может наблюдаться усиленное образование отложений на стенке резервуара и в трубопроводах установки.

Поэтому, кроме значения pH, температура также является существенным фактором регулирования скорости реакции. Однако, поскольку на практике едва ли возможно поддерживать температуру реакционной смеси всегда постоянной, согласно изобретению корректирование величины pH производится по температуре, то есть, вводится температурный поправочный коэффициент, исходя из которого значение pH автоматически снижается или, соответственно, повышается на определенную величину в расчете на градус разности температур. В качестве заданного значения могут быть выбраны, например, 20°C.

c) корректирование величины pH по времени реакции

Также можно корректировать значение pH сообразно времени реакции. При этом по существу для корректирования действуют так, что устанавливается значение pH, при котором заданное значение pH достигалось в случае отклонения времени до достижения количественного превращения. Кроме того, устанавливается минимальное значение pH, при котором может быть снижено заданное значение pH в случае многих возникающих друг за другом

отклонений времени, точно так же, как устанавливается максимальное значение pH, до которого заданное значение pH может повышаться в случае многих возникающих друг за другом отклонений времени. Корректирование величины pH согласно изобретению производится лишь после предварительно определенного числа превышений или, соответственно, выходов за нижний предел, чем предотвращается необходимость корректирования при каждом отклонении. Когда теперь при загрузке желательное время реакции превышает известное значение или не достигает его, причем здесь также может быть установлена мертвая зона, то есть, область, которая не входит в измерение, отклонение времени реакции запоминается, когда при следующей загрузке возникает такое же отклонение, автоматически производится корректирование.

d) снижение величины pH

При взаимодействии глиоксилируемого полиакриламида с этандиалем во время реакции измеряется снижение величины pH. Поэтому превращение может управляться и, соответственно, регулироваться также в том отношении, что, когда наблюдается снижение величины pH, реакцию останавливают, поскольку тогда она также прошла количественно.

e) потребление тока циркуляционным насосом

Наконец, можно управлять реакцией и, соответственно, регулировать ее, по потреблению тока циркуляционным насосом, который встроен в установку, в которой проводится соответствующая изобретению реакция. Здесь циркуляционный насос во время реакции проявляет постоянно нарастающее потребление тока, которое в конце количественного превращения внезапно устанавливается на постоянное, больше не возрастающее значение, и тем самым показывает конец реакции. Это потребление тока циркуляционным насосом, которое показывает и, по обстоятельствам, также регистрируется, тем самым также может быть привлечено для регулирования технологического режима.

Согласно изобретению, измеряются и, соответственно, определяются по меньшей мере два этих параметра, чтобы иметь в распоряжении надежные данные о завершении реакции, то есть, о количественном преобразовании этандиала, то есть, глиоксаля, в

реакции с полиакриламидом. При таком ведении процесса теперь неожиданно удастся получить аддукт из полиакриламида и глиоксаля, который имеет явно повышенную стабильность при хранении сравнительно с традиционными аддуктами, при одновременно сниженном содержании воды в аддукте, что может объясняться отсутствием остаточных количеств непрореагировавшего глиоксаля.

Особенно надежный технологический режим, и прежде всего количественное превращение этандиала, удастся согласно изобретению тогда, когда, как это соответствует одному дополнительному варианту осуществления изобретения, полиакриламид и этандиаль вводятся в количественном соотношении от 3:1 до 10:1, в частности, от 5:1 до 6:1.

В частности, когда для определения конца реакции в качестве управляющего и, соответственно, регулируемого параметра привлекается снижение величины pH, то, как это соответствует одному дополнительному варианту осуществления изобретения, способ исполняется так, что реакцию полиакриламида и этандиала останавливают снижением значения pH реакционной смеси до величины между 2 и 6, в частности, 3,5 и 4,5, добавлением кислоты. При этом, как только наблюдается снижение величины pH примерно на 0,3, реакцию останавливают добавлением кислоты, и величину pH системы снижают до значения между 2 и 6, в частности, 3,5 и 4,5. При этом в качестве кислот могут быть выбраны любые кислоты из серной кислоты, сернистой кислоты, соляной кислоты, плавиковой кислоты, уксусной кислоты, лимонной кислоты, фосфорной кислоты, адипиновой кислоты, а также щавелевой кислоты.

Когда при исполнении способа согласно изобретению в качестве управляющего и, соответственно, регулируемого параметра привлекаются измерение мутности и/или снижение величины pH, соответствующий изобретению способ исполняется так, что подкисление проводится после начала снижения величины pH реакционной смеси по меньшей мере на величину от 0,1 до около 1, в частности, 0,3, и/или возрастания мутности реакционной смеси на величину от 4 до 10 NTU, в частности, 6 NTU. В частности,

когда принимаются в расчет оба показателя, а именно, снижение величины pH и возрастание мутности, удастся точно зафиксировать конец реакции, и остановить реакцию добавлением кислоты немедленно после достижения количественного взаимодействия полиакриламида с этандиалем.

Согласно одному дополнительному варианту осуществления изобретения, когда корректирование величины pH предпринимается сообразно температуре, то действуют так, что, исходя из температуры 25°C реакционной смеси, при возрастании температуры реакционной смеси значение pH снижается согласно формуле  $\text{начальное значение pH} = \text{базовое значение pH} + [(\text{начальная температура} - 20^\circ\text{C}) \cdot F]$ , в которой базовое значение pH представляет предварительно выбранное значение, начальное значение pH следует из реакции и представляет начальное значение для следующей ожидаемой реакции, начальная температура представляет температуру при начале реакции, и F представляет множитель между 0,03 и 0,08, и возрастает с ростом температуры. При таком ведении процесса, поскольку температура реакционной смеси с течением времени не может поддерживаться постоянной на 100%, избегается необходимость регулирования процесса всякий раз, когда происходит незначительное отклонение температуры, но при таком проведении способа удастся выбором температурного поправочного коэффициента регулировать заданное значение pH реакционной смеси с очень незначительными отклонениями, как это было описано до сих пор.

При этом, в соответствии с предпочтительным усовершенствованием подобного технологического режима, проводятся такие действия, что повышение или снижение величины pH выполняется с помощью температурного поправочного коэффициента, выбираемого между 0,03 и 0,08, в частности, 0,05. Например, здесь можно действовать так, что, исходя из заранее заданной температуры, например, 20°C, значение pH автоматически устанавливается на предварительно регулируемое, и затем далее изменяемое значение на градус разности температур больше не снижается или не повышается, причем подобный поправочный

коэффициент выбирается между 0,03 и 0,08, в частности, 0,05. Наконец, согласно изобретению также могут быть предварительно выбраны различные температурные поправочные коэффициенты в зависимости от данных в каждом случае температур реакционной смеси, например, температурный поправочный коэффициент ХОЛОДНЫЙ, который регулируется свободно, поскольку при варианте ХОЛОДНЫЙ температуры реакционной смеси, например, 10°C, требуют более значительного повышения величины рН, чтобы выдерживать постоянным время реакции, температурный поправочный коэффициент ТЕПЛЫЙ, который также является свободно регулируемым, чтобы, например, при высоких температурах реакционной смеси, например, таких как 30°C, поддерживать значение рН по возможности низким, и, наконец, температурный поправочный коэффициент НОРМАЛЬНЫЙ, который представляет собой такой коэффициент, который выбирается при нормальной предварительно выбранной температуре реакционной смеси. Это предварительное регулирование главным образом выполняется в зависимости от времени года или климатической зоны, в которой размещена установка, так как температура в цеху предприятия обычно сильно зависит от доминирующей в соответственной в каждом случае наружной температуры. Чтобы быть в состоянии достигать по возможности максимальной эффективности использования реакционной установки, соответствующий изобретению способ совершенствуется в том отношении, что взаимодействие полиакриламида с этандиалом проводится в течение предварительно заданного постоянного времени между 2 и 30 минутами, предпочтительно 6 и 20 минутами, в частности, 12 и 18 минутами. Благодаря предварительно заданному постоянному времени между максимальными 32 минутами и минимальными 6 минутами, а также предпочтительно между 12 и 18 минутами, удается при обычно преобладающих температурах в каждом случае достигать полноты взаимодействия полиакриламида и глиоксаля. При этом несовпадения во времени зависят от того, проводится ли реакция при более высоких или более низких наружных температурах, которые также оказывают влияние на температуру производственного помещения, и/или при более высоких или более низких температурах воды.

В частности, когда управление реакцией проводится корректированием величины рН в зависимости от времени реакции, соответствующий изобретению способ совершенствуется в том отношении, что при установленном постоянном времени взаимодействия корректирование значения рН производится на величину от 0,1 до 1,0, в частности, от 0,2 до 0,4, после по меньшей мере однократного выявления отклонения между 1 и 10 минутами, в частности, 2 и 4 минутами, от установленного времени взаимодействия. При подобном ведении процесса избегается то, что корректирование значения рН предпринимается не при каждом незначительном отклонении времени реакции от установленного времени взаимодействия, а измеряется фактическое отклонение от установленного времени взаимодействия, и лишь затем проводится корректирование величины рН, благодаря чему удается опять сдвинуть время реакции по направлению к установленному времени взаимодействия.

Особенно элегантная возможность управления способом получения сухого упрочняющего материала реакцией полиакриламида с глиоксалем достигается тем, что, как это соответствует одному дополнительному варианту осуществления изобретения, снижение величины рН реакционной смеси кислотой проводится при достижении постоянного уровня потребления тока в диапазоне от 0,1 А до 1 А, в частности, от 0,2 А до 0,6 А, относительно исходного значения для циркуляционного насоса. При подобном ведении процесса несомненно выявляется момент, где потребление тока циркуляционным насосом достигает постоянной величины, вслед за чем непосредственно после этого момента времени добавляется кислота, чтобы остановить реакцию. При такого рода управлении тем самым удается проводить реакцию с количественным преобразованием.

Особенно надежные результаты регулирования способа получения сухого упрочняющего материала, который образуется взаимодействием полиакриламида с глиоксалем, достигаются согласно изобретению тем, что способ исполняется так, что управление и/или регулирование способа выполняется контролем комбинации показателей а) и б); а), б) и в); а) и д); а), б), в)

и d); a), d) и e); b) и d); b) и e); b), c) и d), или b), d) и e).

Далее изобретение подробнее разъясняется посредством примера осуществления, а также схематически представленным в фигуре технологическим режимом. При этом Фиг. 1 показывает конструкцию устройства для исполнения способа получения сухого упрочняющего материала согласно изобретению, и

Фиг. 2 представляет график, который показывает потребление тока циркуляционным насосом, значение pH и изменение мутности во время взаимодействия.

В Фиг. 1 схематически показана последовательность стадий технологического процесса для получения сухого упрочняющего материала, состоящего из глиоксилированного полиакриламида, в котором водный раствор полиакриламида в реакторе периодического действия взаимодействует с этандиалем (глиоксалем). При этом из резервуара-хранилища 1 через дозирующий насос 2, а также многочисленные вентили в реактор 3 подается глиоксаль. Одновременно из по меньшей мере одного контейнера 4 для жидкости, однако предпочтительно из двух отдельно подключаемых контейнеров 4 для жидкости, через дозирующий насос 5, а также равным образом через многочисленные, подробнее не описываемые, управляющие и, соответственно, регулировочные вентили, в реактор 3 подается полиакриламид. Дополнительно к подаче глиоксаля и полиакриламида, в частности, перед введением реактантов или одновременно с ним, в реактор 3 вводится исходная вода из бака 6 для пресной воды через трубопровод 7, а также открытые вентили 8 и 9. При этом подача воды, глиоксаля и полиакриламида производится либо в этой последовательности, или одновременно, причем дозирующие насосы 2 и 5 включаются в одно и то же время и запрограммированы так, что они дозируют глиоксаль и полиакриламид в желательном молярном соотношении. Одновременно с включением дозирующих насосов 2 и 5 приводится в действие предусмотренная в реакторе 3 мешалка 10, а также схематически изображенный циркуляционный насос 11, который также, по меньшей мере частично, содействует перемешиванию реактантов. После того, как желательное количество глиоксаля и раствора полиакриламида

было добавлено к воде, питающие насосы 2 и 5 отключаются, вентили 8 и 9 закрываются, и подача реактантов прекращается. Одновременно с прекращением подачи реактантов через насос 12 для подачи щелочного раствора начинается дозирование щелочи, например, едкого натра, из бака 13 для щелочи, до тех пор, пока не будет достигнуто желательное значение pH реакционной смеси, например, pH 9. При этом для возможности точного регулирования концентрации щелочи и, в частности, величины pH, дополнительно с включением питающего насоса 12 для щелочи открываются вентили 14 и 15, которые управляют и, соответственно, регулируют подачу воды, то есть, пресной воды, из бака 6 для пресной воды и, соответственно, частично также промывной воды из бака 16 для промывной воды, к концентрированному раствору щелочи, для возможности вводить в реактор 3 настолько разбавленную щелочь, чтобы можно было точно устанавливать желательное значение pH. С началом дозирования щелочи и, в частности, по достижении основного значения pH, например, 9, в реакторе 3 начинается взаимодействие реактантов, причем непрерывно регистрируются следующие показатели, температура реакционной смеси, мутность реакционной смеси, значение pH, равным образом, как и потребление тока циркуляционным насосом 11. По достижении по меньшей мере одного из следующих параметров, а именно, при достижении одного из предварительно заданного значения мутности, достижении постоянного уровня потребления тока циркуляционным насосом, или достижения предварительно заданного снижения величины pH, реакция останавливается включением насоса 17 для подачи кислоты и тем самым добавлением в реактор 3 кислоты, например, серной кислоты, из бака 18 для хранения кислоты. Для установления соответствующей концентрации дозируемой кислоты опять же из бака 6 для пресной воды подводится пресная вода в подводящий к реактору 3 трубопровод 19 для кислоты, для чего открывается вентиль 20. К моменту времени дозирования кислоты вентили 8, 9 для подачи пресной воды в реактор для регулирования исходной концентрации реактантов, так же как вентили 14 и 15, которые должны регулировать концентрацию щелочи, закрываются. Также закрываются соответствующие вентили, которые делают

отделяемыми соответствующие отдельные резервуары-хранилища от их дозирующих насосов и, соответственно, трубопроводов, причем ради простоты управляющие и, соответственно, регулировочные вентили, которые представлены в Фиг. 1, и их назначение является очевидным, подробнее не описываются. Насос 17 для подачи кислоты по достижении значения pH от около 3 до 4 опять отключается, и циркуляционный насос 11 остается включенным, причем продукт выводится в резервуар-хранилище 23, а также имеющиеся по обстоятельствам отходы непосредственно выводятся в бак 24. Из резервуара-хранилища 23 продукт впоследствии подается непосредственно в бумагоделательную машину.

После того, как к началу исполнения способа все реагенты, а также необходимые количества пресной воды, были подведены в реактор 3, так же как требуемые количества щелочи, чтобы начать реакцию, и было установлено значение pH на желательную для реакции величину, в реакторе 3 начинается взаимодействие реагентов. Приводится в действие перемешивающее устройство 10, а также циркуляционный насос 11. Для контроля реакции независимо подключается по меньшей мере один обходной контур открыванием соответствующих вентилей, чтобы измерять по меньшей мере одно из следующих значений: величину pH реакционной смеси, потребление тока циркуляционным насосом, а также проводить измерение мутности.

Для измерения мутности в обходном контуре 25 открывается промежуточный вентиль 26 так, что циркуляционный насос 11, по меньшей мере через этот контур, постоянно подает реакционную смесь в контур. Кроме того, в этом контуре подключен нефелометр 27, который непрерывно измеряет мутность реакционной смеси. При этом вентили 28 и 29 предусматриваются для того, чтобы по окончании взаимодействия нефелометр опять мог быть промыт пресной водой, чтобы гарантированно полностью удалить отложения на нем перед следующим измерением.

Одновременно и, соответственно, отдельно от измерения мутности, открыванием вентилей 30 и 31 может быть деблокирован второй обходной трубопровод 32, в котором промежуточно включены по меньшей мере два pH-зонда 33 и 34. В отношении контура

измерения рН следует отметить, что он может быть открыт одновременно с контуром измерения мутности, или же отдельно или обособленно от него. Наконец, для очистки рН-зондов предусматривается отдельный очистительный контур, который, с одной стороны, предусматривает подведение 35 воздуха к отдельным зондам, а также промывной контур 36 для отдельных зондов для измерения значения рН, так же, как сток 37. Этот промывной контур 36 приводится в действие следующим образом. По окончании взаимодействия вентили 30 и 31 закрываются так, что рН-зонды отделяются от остальной системы. При очистке рН-зондов 33, 34 теперь открывается вентиль 38, который соединен со стоком 37. Жидкость из перекрытой части циркуляционного трубопровода для измерения рН выпускается. Каждый рН-зонд имеет сопряженный промывной вентиль, который наносит промывную воду из контура 36 непосредственно на данные рН-зонды 33, 34. При этом промывная вода под давлением набрызгивается на зонды 33 и 34, чтобы удалить отложение из реакции на рН-зондах. При этом эффективная очистка проводится в одном цикле, в котором сначала зонд омывается промывной водой, затем открывается связанный с притоком 35 воздуха вентиль, который предназначен для этого рН-зонда, чтобы вытеснить промывную воду из трубопровода, и впоследствии обрабатывается второй рН-зонд таким же образом, как первый. Подобный цикл проводится многократно, после чего все вентили закрываются, и воздух вытесняется из трубопровода промывной водой, и для выравнивания давлений в трубопроводе опять открывается по меньшей мере один из вентиля 30 или 31.

После подобной последовательности промывания обеспечивается, что каждый рН-зонд освобождается от отложений, которые уже образовались при взаимодействии глиоксаля с полиакриламидом, и в следующем взаимодействии реактантов рН-зонд может опять быть в наличии без какого-то отложения, и тем самым может быть проведено точное измерение величины рН.

После выведения реакционных продуктов из реактора 3 и перед началом нового цикла, как изложено, чтобы избежать погрешностей измерения, образовавшиеся во время реакции воды, глиоксаля и полиакриламида на установке в трубопроводах, а также и на

зондах, отложения удаляются, насколько возможно, чтобы поддерживать точность измерений установки. Отложения в резервуарах, а также в трубопроводах при подобной реакции не составляют проблемы, правда, отложения на pH-зондах приводят к тому, что замедляется скорость измерения pH-зондами, и вследствие этого снижается точность измерения, и в особенности замедляется быстроедействие установки. При замедленном быстроедействии установки уже невозможно заблаговременно и точно остановить реакцию, так что по обстоятельствам это приводит к более длительным продолжительностям реакции и тем самым к снижению производительности и ухудшенным продуктам, сообразно чему и проводится вышеописанный цикл очистки pH-зондов.

В Фиг. 2 представлена схема, в которой графически изображены многие показатели, измеренные во время взаимодействия глиоксаля и полиакриламида в водном растворе.

В нем на абсциссе представлено время в минутах. В Фиг. 2 кривая А представляет изменение мутности в процессе реакции, кривая В представляет значение pH, измеренное во время взаимодействия глиоксаля и полиакриламида в водном растворе, и кривая С представляет потребление тока циркуляционным насосом во время взаимодействия. При этом можно четко различить, что кривая А до периода времени около 40 минут по существу имеет остающееся постоянным значение мутности в среднем 3,5 NTU, что это значение мутности после 40 минут до временной отметки около 59 минут резко возрастает до около 10,9 NTU, и затем отвесно падает. При 59 минутах реакция была остановлена добавлением кислоты, как это ясно различимо также на изображенной кривой В. В кривой В можно видеть, что выше промежутка времени 37 минут до момента времени 40 минут к глиоксалу и полиакриламиду было добавлено основание, как это ясно различимо по возрастанию величины pH. Это значение pH медленно снижается в промежутке времени между 40 минутами и 59 минутами от исходного значения pH около 9,6 до величины около 9,3, и затем резко падает, что указывает на начало добавления кислоты к реакционной смеси, из чего очевидно, что продолжительность реакции в показанном в Фиг. 2 примере составляет около 19 минут.

Равным образом из графика С можно выяснить, что потребление тока циркуляционным насосом сначала остается по существу постоянным с исходной величиной около 9,8 А, что оно примерно через 5 минут после завершения добавления щелочи медленно, по существу линейно, начинает повышаться, и что по достижении уровня потребления тока около 10,3 А потребление тока циркуляционным насосом опять достигает постоянной величины. При этом в качестве циркуляционного насоса может быть применен, например, насос F&B Hygia II KYY 65/65/7,5/2 фирмы Grundfos Pumpen Vertrieb Ges.m.b.H. Это значение затем достигается, когда начиналось добавление кислоты, то есть, реакция останавливалась добавлением кислоты, и дальнейшее взаимодействие глиоксаля и полиакриламида прекращалось в результате добавления кислоты. После этого момента времени величина потребления тока циркуляционным насосом опять является постоянной. При этом общее распределение составляет между 0,1 А и 1 А, в частности, от 0,2 А до 0,6 А.

Как можно выявить по этим трем кривым А, В и С, все три кривые привлечены для управления и, соответственно, регулирования реакции, в частности, тогда, когда до этого определены предельные значения, как, например, насколько может возрасти величина NTU мутности до того, как полностью завершится реакция, на сколько А может возрасти потребление тока циркуляционным насосом, пока полностью не завершится реакция, и на сколько единиц может снижаться значение pH во время взаимодействия глиоксаля и полиакриламида, чтобы можно было сделать вывод о полном превращении.

Соответствующий изобретению способ дополнительно разъясняется на практических примерах.

#### Общий технологический режим

В смесительный резервуар помещается предварительно рассчитанное количество воды. Одновременно или также после введения всей воды в резервуар вносятся этандиаль и полиакриламид, и смешиваются с помощью перемешивающего устройства и циркуляционного насоса. Добавлением основания начинается реакция при значении pH, которое составляет выше 8,

после чего впоследствии реакция и ее конец контролируются по меньшей мере одним из следующих измерений:

- А. измерения мутности,
- В. корректирования величины рН в зависимости от температуры,
- С. корректирования величины рН в зависимости от времени реакции,
- Д. снижения величины рН,
- Е. потребления тока циркуляционным насосом, и
- Ф. отклонения мутности от линии тренда.

#### Пример 1

Измерение мутности и корректирование величины рН в зависимости от времени реакции

При вышеописанной реакции мутность возрастает во время реакции на 6 NTU. Измерение времени реакции показывает, что при 18 минутах оно отклоняется от предварительно заданного контрольного 15-минутного значения на 3 минуты. Поэтому впоследствии проводится корректирование величины рН для исходного значения рН, которое составляло 8,5, на 0,2 единицы величины рН, чтобы при последующей загрузке время реакции было скорректировано в направлении заданной продолжительности реакции.

#### Пример 2

Измерение мутности и потребления тока циркуляционным насосом

Во время рассчитанной на 15 минут реакции мутность возрастает на 6 NTU, и одновременно повышается потребление тока циркуляционным насосом от 0,2 А на 0,6 А, после чего реакция немедленно останавливается кислотой, поскольку для обоих значений достигаются установленные перед началом взаимодействия изменения в пределах предварительно заданного времени, так что была достигнута желательная степень превращения.

#### Пример 3

Регулирование по снижению величины рН и повышению мутности

Во время взаимодействия глиоксаля и полиакриламида значение рН снижается на 0,3 единицы. После того, как наблюдалось

возрастание мутности на 5 NTU, реакция останавливается кислотой. Аналогичным путем возможно регулирование по снижению величины pH и по потреблению тока циркуляционным насосом. В этом случае, после того, как наблюдалось снижение величины pH на 0,3 единицы, дополнительно проверяется потребление тока циркуляционным насосом, и было установлено, что оно от прежних 0,2 А возросло до 0,6 А. В этом случае также реакция сразу же останавливается добавлением кислоты, поскольку для обоих значений достигаются установленные перед началом взаимодействия изменения в пределах предварительно заданного времени.

#### Пример 4

Регулирование по снижению величины pH при установленном времени превращения

Время взаимодействия глиоксаля и полиакриламида предварительно задается на 15 минут. Измеряется снижение величины pH, и установлено, что значение pH уже после 13 минут снижается на 0,3, что указывает на полное завершение реакции. Реакция останавливается добавлением кислоты. Это действие повторяется второй раз с тем же результатом, после чего проводится корректирование величины pH, для чего при следующем действии она корректируется со снижением на 0,2 единицы, благодаря чему время реакции возрастает вследствие более низкой основности реакции.

#### Пример 5

Корректирование величины pH при фиксированной температуре

Исходная температура реактора составляет 25°C. Значение pH для начала реакции корректируется согласно следующей формуле по фактическим данным условиям: базовое значение pH при 20°C + (исходная температура реакционной смеси - 20°C) × 0,05 = значение pH. В данном случае базовое значение pH при 20°C составляет 9, так что при применении этой формулы величина pH получается составляющей 9,25, которая в ходе реакции снижается на 0,3 единицы, так что при pH 8,95 реакция может быть остановлена добавлением кислоты, поскольку она рассматривается как полностью завершенная.

## ИЗМЕНЕННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУХОГО УПРОЧНЯЮЩЕГО МАТЕРИАЛА, В ЧАСТНОСТИ, ИЗ ГЛИОКСИЛИРОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА

Настоящее изобретение относится к способу получения сухого упрочняющего материала из глиоксилированного полиакриламида, в котором водный раствор полиакриламида при перемешивании с помощью циркуляционного насоса взаимодействует с этандиалем (глиоксалем), причем реакция начинается добавлением основания, в частности, сильного основания, при щелочном значении pH, в частности, значении pH свыше 8, и реакция продолжается при перемешивании и/или циркуляции, после чего, по истечении предварительно заданного времени реакции между 2 и 30 минутами, реакция останавливается добавлением кислоты при перемешивании и/или циркуляции.

Способы получения сухих упрочняющих материалов для бумажной промышленности известны, причем многие способы действуют в непрерывном режиме. В подобных способах обычно проводится реакция по существу водной реакционной смеси полимеров на основе виниламидов и реакционноспособных в отношении целлюлозы агентов при щелочном значении pH в течение предварительно определенного времени, причем измеряются многочисленные показатели, например, такие как температура поступающей воды, значение pH реакционной смеси, расход реакционноспособных в отношении целлюлозы материалов, концентрация виниламидных полимеров до и во время образования продуктов присоединения, и т.п., чтобы можно было своевременно остановить реакцию, когда образовался желательный аддукт. Чтобы было можно своевременно остановить реакцию, наряду с многочисленными различными измерениями, в особенности проводились уже измерения вязкости для определения степени конверсии в реакции. Многие известные способы приводят к продуктам, которые не получаются на месте, но транспортируются в цистернах к конечному пользователю, и там разбавляются до концентрации, которая требуется для превращения, которая составляет примерно от 3 до 4%. Недостатком этих известных способов является то, что нужно перевозить огромные количества жидкостей, и, с другой стороны, продукты, несмотря на

добавленные стабилизаторы, портятся во время транспортирования, и тем самым в целом сокращается продолжительность хранения на складе и, соответственно, срок годности при хранении.

Так, патентный документ US 7,875,676 описывает способ получения аддукта реакционноспособной целлюлозы и поливиниламида, в котором в водной реакционной смеси в непрерывном режиме взаимодействуют поливиниламидный полимер и реакционноспособный в отношении целлюлозы агент, и во время реакции измеряется вязкость. Когда вязкость составляет не более 30 сП при температуре 25°C, реакцию останавливают. Подобные способы, в которых измерялась вязкость аддукта, проблематичны в том отношении, что, если пропускается момент времени для прекращения реакции, то есть, слишком сильно возрастает вязкость, образуется нерастворимый в воде гель, который непригоден к применению в качестве сухого упрочняющего материала. Более того, подобные глиоксилированные аддукты содержат значительные количества органических материалов и, соответственно, растворителей, таких как органические масла, которые не только требуют больших затрат, но и являются легколетучими, что ограничивает использование подобных аддуктов.

Из патентного документа WO 2009/059725 следует применение глиоксилированных N-виниламинов, при котором подвергается глиоксилированию смесь акриламида и хлорида диаллилдиметиламмония, причем реакция отслеживается исключительно путем измерения мутности, так что невозможно выявить точное окончание и, соответственно, точно сделать вывод, когда достигается количественное преобразование.

Патентный документ WO 2013/084062 A2 представляет способ получения активных в отношении целлюлозы аддуктов из поливиниламида, в котором образование желательного аддукта определяется по изменению мутности.

Кроме того, недостатком имеющихся в продаже на рынке глиоксилированных поливиниламидных аддуктов является то, что они имеют лишь очень короткий срок годности при хранении в течение нескольких недель, причем этот срок годности зависит от значения

pH, концентрации и температуры при хранении, что является проблематичным при практическом использовании, так как всегда нужно заботиться о свежеставленном и, соответственно, доступном в свежем состоянии аддукте.

Чтобы при подобных неблагоприятных обстоятельствах хотя бы до некоторой степени работать экономично, поставляются продукты, которые имеют слишком высокую для использования концентрацию виниламидного полимера, и тем самым должны разбавляться перед фактическим применением, чтобы сделать возможным рациональное преобразование.

Наконец, во многих известных способах, когда достигается желательная вязкость, в продукте остается большое количество непрореагировавшего глиоксаля, вследствие чего возникает такой недостаток, что подобный продукт не может быть пригоден к применению в качестве сухого упрочняющего материала.

В практику упрочнения бумаги и картона внедряется применение глиоксилированного полиакриламида в качестве сухого упрочняющего материала для упрочнения бумаги и картона, равно как и тех реакционноспособных, водорастворимых полиакриламидных сополимеров целлюлозы, которые таким образом модифицированы глиоксалем или реакционноспособными в отношении целлюлозы агентами, что они являются термоотверждаемыми. Однако ввиду использования глиоксаля в качестве сшивающего реагента в этих продуктах возникает проблема в отношении стабильности и хранения подобных суспензий, которые вследствие пониженной стабильности имеют сроки годности при хранении примерно между 3 и 6 неделями.

Теперь же изобретение имеет своей целью разработку способа получения сухого упрочняющего материала, которым удастся количественно преобразовать глиоксаль в реакционной смеси, и тем самым получить в распоряжение универсальный, в частности, применимый непосредственно после изготовления сухой упрочняющий материал с более длительной стабильностью при хранении. Кроме того, целью изобретения является создание способа получения сухого упрочняющего материала, который может быть исполнен настолько точно, что может быть определено не вызывающее сомнений количественное преобразование глиоксаля в реакционной

смеси.

Для решения этой задачи соответствующий изобретению способ по существу отличается тем, что способ проводится как периодический способ, в котором количественное преобразование этандиала с избыточным количеством полиакриламида в водной щелочной среде управляется и/или регулируется по меньшей мере одним, предпочтительно по меньшей мере двумя из показателей, выбранных из:

- a) измерения мутности
- b) корректирования величины pH в зависимости от температуры,
- c) корректирования величины pH в зависимости от времени реакции,
- d) снижения величины pH, или
- e) потребления тока циркуляционным насосом.

Благодаря тому, что способ проводится в периодическом режиме, при каждой произвольной загрузке может управляться и/или регулироваться количественное взаимодействие этандиала с избыточным количеством полиакриламида в водной щелочной среде в зависимости от многочисленных показателей. Поскольку в ходе взаимодействия одновременно измеряются по меньшей мере два этих показателя, удастся при каждой загрузке получать воспроизводимый и, соответственно, точно воспроизводимый продукт.

При этом отдельные показатели, из которых в каждом случае одновременно привлекаются два в качестве управляющих и, соответственно, регулируемых параметров, являются следующими:

- a) измерение мутности

Было выявлено, что изменение мутности представляет собой индикатор степени полноты превращения в реакции, причем реакционная смесь имеет начальную мутность, которая обычно составляет величину в диапазоне от 5 до 15 NTU (нефелометрических единиц мутности). Когда мутность во время реакции возрастает на определенную величину, это является показателем того, что была достигнута желательная степень полноты превращения, и дальнейшее взаимодействие может быть прекращено добавлением кислоты. Когда реакцию не останавливают

добавлением кислоты, тогда мутность возрастает еще больше. При этом измерение мутности предпочтительно проводится как измерение разности, ввиду чего значение начальной мутности при измерении не учитывается, и всегда получается однозначный результат.

b) корректирование величины pH по температуре

В принципе, в связи с взаимодействием полиакриламида с этандиалом считается, что реакция всегда происходит тогда, когда раствор имеет щелочное значение pH. При этом продолжительность реакции изменяется в зависимости от величины pH, что потребовало бы относительно трудоемкого управления и, соответственно, регулирования установки. Однако неожиданным образом выяснилось, что время реакции по существу остается постоянным и, соответственно, может быть установлено предварительно, и что продолжительности реакции между 12 и 18 минутами представляет собой оптимальное значение между слишком длительными продолжительностями реакции, при которых производительность установки сильно снижалась бы, и слишком короткими продолжительностями реакции, при которых может наблюдаться усиленное образование отложений на стенке резервуара и в трубопроводах установки.

Поэтому, кроме значения pH, температура также является существенным фактором регулирования скорости реакции. Однако, поскольку на практике едва ли возможно поддерживать температуру реакционной смеси всегда постоянной, согласно изобретению корректирование величины pH производится по температуре, то есть, вводится температурный поправочный коэффициент, исходя из которого значение pH автоматически снижается или, соответственно, повышается на определенную величину в расчете на градус разности температур. В качестве заданного значения могут быть выбраны, например, 20°C.

c) корректирование величины pH по времени реакции

Также можно корректировать значение pH сообразно времени реакции. При этом по существу для корректирования действуют так, что устанавливается значение pH, при котором заданное значение pH достигалось в случае отклонения времени до достижения

количественного превращения. Кроме того, устанавливается минимальное значение pH, при котором может быть снижено заданное значение pH в случае многих возникающих друг за другом отклонений времени, точно так же, как устанавливается максимальное значение pH, до которого заданное значение pH может повышаться в случае многих возникающих друг за другом отклонений времени. Корректирование величины pH согласно изобретению производится лишь после предварительно определенного числа превышений или, соответственно, выходов за нижний предел, чем предотвращается необходимость корректирования при каждом отклонении. Когда теперь при загрузке желательное время реакции превышает известное значение или не достигает его, причем здесь также может быть установлена мертвая зона, то есть, область, которая не входит в измерение, отклонение времени реакции запоминается, когда при следующей загрузке возникает такое же отклонение, автоматически производится корректирование.

d) снижение величины pH

При взаимодействии глиоксилируемого полиакриламида с этандиалем во время реакции измеряется снижение величины pH. Поэтому превращение может управляться и, соответственно, регулироваться также в том отношении, что, когда наблюдается снижение величины pH, реакцию останавливают, поскольку тогда она также прошла количественно.

e) потребление тока циркуляционным насосом

Наконец, можно управлять реакцией и, соответственно, регулировать ее, по потреблению тока циркуляционным насосом, который встроен в установку, в которой проводится соответствующая изобретению реакция. Здесь циркуляционный насос во время реакции проявляет постоянно нарастающее потребление тока, которое в конце количественного превращения внезапно устанавливается на постоянное, больше не возрастающее значение, и тем самым показывает конец реакции. Это потребление тока циркуляционным насосом, которое показывает и, по обстоятельствам, также регистрируется, тем самым также может быть привлечено для регулирования технологического режима.

Согласно изобретению, измеряются и, соответственно,

определяются по меньшей мере два этих параметра, чтобы иметь в распоряжении надежные данные о завершении реакции, то есть, о количественном преобразовании этандиала, то есть, глиоксаля, в реакции с полиакриламидом. При таком ведении процесса теперь неожиданно удастся получить аддукт из полиакриламида и глиоксаля, который имеет явно повышенную стабильность при хранении сравнительно с традиционными аддуктами, при одновременно сниженном содержании воды в аддукте, что может объясняться отсутствием остаточных количеств непрореагировавшего глиоксаля.

Особенно надежный технологический режим, и прежде всего количественное превращение этандиала, удастся согласно изобретению тогда, когда, как это соответствует одному дополнительному варианту осуществления изобретения, полиакриламид и этандиаль вводятся в количественном соотношении от 3:1 до 10:1, в частности, от 5:1 до 6:1.

В частности, когда для определения конца реакции в качестве управляющего и, соответственно, регулируемого параметра привлекается снижение величины рН, то, как это соответствует одному дополнительному варианту осуществления изобретения, способ исполняется так, что реакцию полиакриламида и этандиала останавливают снижением значения рН реакционной смеси до величины между 2 и 6, в частности, 3,5 и 4,5, добавлением кислоты. При этом, как только наблюдается снижение величины рН примерно на 0,3, реакцию останавливают добавлением кислоты, и величину рН системы снижают до значения между 2 и 6, в частности, 3,5 и 4,5. При этом в качестве кислот могут быть выбраны любые кислоты из серной кислоты, сернистой кислоты, соляной кислоты, плавиковой кислоты, уксусной кислоты, лимонной кислоты, фосфорной кислоты, адипиновой кислоты, а также щавелевой кислоты.

Когда при исполнении способа согласно изобретению в качестве управляющего и, соответственно, регулируемого параметра привлекаются измерение мутности и/или снижение величины рН, соответствующий изобретению способ исполняется так, что подкисление проводится после начала снижения величины рН

реакционной смеси по меньшей мере на величину от 0,1 до около 1, в частности, 0,3, и/или возрастания мутности реакционной смеси на величину от 4 до 10 NTU, в частности, 6 NTU. В частности, когда принимаются в расчет оба показателя, а именно, снижение величины pH и возрастание мутности, удастся точно зафиксировать конец реакции, и остановить реакцию добавлением кислоты немедленно после достижения количественного взаимодействия полиакриламида с этандиалем.

Согласно одному дополнительному варианту осуществления изобретения, когда корректирование величины pH предпринимается сообразно температуре, то действуют так, что, исходя из температуры 25°C реакционной смеси, при возрастании температуры реакционной смеси значение pH снижается согласно формуле  $\text{начальное значение pH} = \text{базовое значение pH} + [(\text{начальная температура} - 20^\circ\text{C}) \cdot F]$ , в которой базовое значение pH представляет предварительно выбранное значение, начальное значение pH следует из реакции и представляет начальное значение для следующей ожидаемой реакции, начальная температура представляет температуру при начале реакции, и F представляет множитель между 0,03 и 0,08, и возрастает с ростом температуры. При таком ведении процесса, поскольку температура реакционной смеси с течением времени не может поддерживаться постоянной на 100%, избегается необходимость регулирования процесса всякий раз, когда происходит незначительное отклонение температуры, но при таком проведении способа удастся выбором температурного поправочного коэффициента регулировать заданное значение pH реакционной смеси с очень незначительными отклонениями, как это было описано до сих пор.

При этом, в соответствии с предпочтительным усовершенствованием подобного технологического режима, проводятся такие действия, что повышение или снижение величины pH выполняется с помощью соответствующего множителю F температурного поправочного коэффициента, выбираемого между 0,03 и 0,08, в частности, 0,05. Например, здесь можно действовать так, что, исходя из заранее заданной температуры, например, 20°C,

значение pH автоматически устанавливается на предварительно регулируемое, и затем далее изменяемое значение на градус разности температур больше не снижается или не повышается, причем подобный поправочный коэффициент выбирается между 0,03 и 0,08, в частности, 0,05. Наконец, согласно изобретению также могут быть предварительно выбраны различные температурные поправочные коэффициенты в зависимости от данных в каждом случае температур реакционной смеси, например, температурный поправочный коэффициент ХОЛОДНЫЙ, который регулируется свободно, поскольку при варианте ХОЛОДНЫЙ температуры реакционной смеси, например, 10°C, требуют более значительного повышения величины pH, чтобы выдерживать постоянным время реакции, температурный поправочный коэффициент ТЕПЛЫЙ, который также является свободно регулируемым, чтобы, например, при высоких температурах реакционной смеси, например, таких как 30°C, поддерживать значение pH по возможности низким, и, наконец, температурный поправочный коэффициент НОРМАЛЬНЫЙ, который представляет собой такой коэффициент, который выбирается при нормальной предварительно выбранной температуре реакционной смеси. Это предварительное регулирование главным образом выполняется в зависимости от времени года или климатической зоны, в которой размещена установка, так как температура в цеху предприятия обычно сильно зависит от доминирующей в соответственной в каждом случае наружной температуры. Чтобы быть в состоянии достигать по возможности максимальной эффективности использования реакционной установки, соответствующий изобретению способ совершенствуется в том отношении, что взаимодействие полиакриламида с этандиалом проводится в течение предварительно заданного постоянного времени между 6 и 20 минутами, в частности, 12 и 18 минутами. Благодаря предварительно заданному постоянному времени между максимальными 20 минутами и минимальными 6 минутами, а также предпочтительно между 12 и 18 минутами, удастся при обычно преобладающих температурах в каждом случае достигать полноты взаимодействия полиакриламида и глиоксаля. При этом несовпадения во времени зависят от того, проводится ли реакция при более

высоких или более низких наружных температурах, которые также оказывают влияние на температуру производственного помещения, и/или при более высоких или более низких температурах воды.

В частности, когда управление реакцией проводится корректированием величины pH в зависимости от времени реакции, соответствующий изобретению способ совершенствуется в том отношении, что при установленном постоянном времени взаимодействия корректирование значения pH производится на величину от 0,1 до 1,0, в частности, от 0,2 до 0,4, после по меньшей мере однократного выявления отклонения между 1 и 10 минутами, в частности, 2 и 4 минутами, от установленного времени взаимодействия. При подобном ведении процесса избегается то, что корректирование значения pH предпринимается не при каждом незначительном отклонении времени реакции от установленного времени взаимодействия, а измеряется фактическое отклонение от установленного времени взаимодействия, и лишь затем проводится корректирование величины pH, благодаря чему удается опять сдвинуть время реакции по направлению к установленному времени взаимодействия.

Особенно элегантная возможность управления способом получения сухого упрочняющего материала реакцией полиакриламида с глиоксалем достигается тем, что, как это соответствует одному дополнительному варианту осуществления изобретения, снижение величины pH реакционной смеси кислотой проводится при достижении постоянного уровня потребления тока в диапазоне от 0,1 А до 1 А, в частности, от 0,2 А до 0,6 А, относительно исходного значения для циркуляционного насоса. При подобном ведении процесса несомненно выявляется момент, где потребление тока циркуляционным насосом достигает постоянной величины, вслед за чем непосредственно после этого момента времени добавляется кислота, чтобы остановить реакцию. При такого рода управлении тем самым удается проводить реакцию с количественным преобразованием.

Особенно надежные результаты регулирования способа получения сухого упрочняющего материала, который образуется взаимодействием полиакриламида с глиоксалем, достигаются

согласно изобретению тем, что способ выполняется так, что управление и/или регулирование способа выполняется контролем комбинации показателей а) и б); а), б) и в); а) и д); а), б), в) и д); а), д) и е); б) и д); б) и е); б), в) и д), или б), д) и е).

Далее изобретение подробнее разъясняется посредством примера осуществления, а также схематически представленным в фигуре технологическим режимом. При этом Фиг. 1 показывает конструкцию устройства для исполнения способа получения сухого упрочняющего материала согласно изобретению, и

Фиг. 2 представляет график, который показывает потребление тока циркуляционным насосом, значение pH и изменение мутности во время взаимодействия.

В Фиг. 1 схематически показана последовательность стадий технологического процесса для получения сухого упрочняющего материала, состоящего из глиоксилированного полиакриламида, в котором водный раствор полиакриламида в реакторе периодического действия взаимодействует с этандиалем (глиоксалем). При этом из резервуара-хранилища 1 через дозирующий насос 2, а также многочисленные вентили в реактор 3 подается глиоксаль. Одновременно из по меньшей мере одного контейнера 4 для жидкости, однако предпочтительно из двух отдельно подключаемых контейнеров 4 для жидкости, через дозирующий насос 5, а также равным образом через многочисленные, подробнее не описываемые, управляющие и, соответственно, регулировочные вентили, в реактор 3 подается полиакриламид. Дополнительно к подаче глиоксаля и полиакриламида, в частности, перед введением реактантов или одновременно с ним, в реактор 3 вводится исходная вода из бака 6 для пресной воды через трубопровод 7, а также открытые вентили 8 и 9. При этом подача воды, глиоксаля и полиакриламида производится либо в этой последовательности, или одновременно, причем дозирующие насосы 2 и 5 включаются в одно и то же время и запрограммированы так, что они дозируют глиоксаль и полиакриламид в желательном молярном соотношении. Одновременно с включением дозирующих насосов 2 и 5 приводится в действие предусмотренная в реакторе 3 мешалка 10, а также схематически

изображенный циркуляционный насос 11, который также, по меньшей мере частично, содействует перемешиванию реактантов. После того, как желательное количество глиоксаля и раствора полиакриламида было добавлено к воде, питающие насосы 2 и 5 отключаются, вентили 8 и 9 закрываются, и подача реактантов прекращается. Одновременно с прекращением подачи реактантов через насос 12 для подачи щелочного раствора начинается дозирование щелочи, например, едкого натра, из бака 13 для щелочи, до тех пор, пока не будет достигнуто желательное значение pH реакционной смеси, например, pH 9. При этом для возможности точного регулирования концентрации щелочи и, в частности, величины pH, дополнительно с включением питающего насоса 12 для щелочи открываются вентили 14 и 15, которые управляют и, соответственно, регулируют подачу воды, то есть, пресной воды, из бака 6 для пресной воды и, соответственно, частично также промывной воды из бака 16 для промывной воды, к концентрированному раствору щелочи, для возможности вводить в реактор 3 настолько разбавленную щелочь, чтобы можно было точно устанавливать желательное значение pH. С началом дозирования щелочи и, в частности, по достижении основного значения pH, например, 9, в реакторе 3 начинается взаимодействие реактантов, причем непрерывно регистрируются следующие показатели, температура реакционной смеси, мутность реакционной смеси, значение pH, равным образом, как и потребление тока циркуляционным насосом 11. По достижении по меньшей мере одного из следующих параметров, а именно, при достижении одного из предварительно заданного значения мутности, достижении постоянного уровня потребления тока циркуляционным насосом, или достижения предварительно заданного снижения величины pH, реакция останавливается включением насоса 17 для подачи кислоты и тем самым добавлением в реактор 3 кислоты, например, серной кислоты, из бака 18 для хранения кислоты. Для установления соответствующей концентрации дозируемой кислоты опять же из бака 6 для пресной воды подводится пресная вода в подводящий к реактору 3 трубопровод 19 для кислоты, для чего открывается вентиль 20. К моменту времени дозирования кислоты вентили 8, 9 для подачи пресной воды в реактор для регулирования

исходной концентрации реактантов, так же как вентили 14 и 15, которые должны регулировать концентрацию щелочи, закрываются. Также закрываются соответствующие вентили, которые делают отделяемыми соответствующие отдельные резервуары-хранилища от их дозирующих насосов и, соответственно, трубопроводов, причем ради простоты управляющие и, соответственно, регулировочные вентили, которые представлены в Фиг. 1, и их назначение является очевидным, подробнее не описываются. Насос 17 для подачи кислоты по достижении значения pH от около 3 до 4 опять отключается, и циркуляционный насос 11 остается включенным, причем продукт выводится в резервуар-хранилище 23, а также имеющиеся по обстоятельствам отходы непосредственно выводятся в бак 24. Из резервуара-хранилища 23 продукт впоследствии подается непосредственно в бумагоделательную машину.

После того, как к началу исполнения способа все реактанты, а также необходимые количества пресной воды, были подведены в реактор 3, так же как требуемые количества щелочи, чтобы начать реакцию, и было установлено значение pH на желательную для реакции величину, в реакторе 3 начинается взаимодействие реактантов. Приводится в действие перемешивающее устройство 10, а также циркуляционный насос 11. Для контроля реакции независимо подключается по меньшей мере один обходной контур открыванием соответствующих вентилей, чтобы измерять по меньшей мере одно из следующих значений: величину pH реакционной смеси, потребление тока циркуляционным насосом, а также проводить измерение мутности.

Для измерения мутности в обходном контуре 25 открывается промежуточный вентиль 26 так, что циркуляционный насос 11, по меньшей мере через этот контур, постоянно подает реакционную смесь в контур. Кроме того, в этом контуре подключен нефелометр 27, который непрерывно измеряет мутность реакционной смеси. При этом вентили 28 и 29 предусматриваются для того, чтобы по окончании взаимодействия нефелометр опять мог быть промыт пресной водой, чтобы гарантированно полностью удалить отложения на нем перед следующим измерением.

Одновременно и, соответственно, отдельно от измерения

мутности, открыванием вентилей 30 и 31 может быть деблокирован второй обходной трубопровод 32, в котором промежуточно включены по меньшей мере два рН-зонда 33 и 34. В отношении контура измерения рН следует отметить, что он может быть открыт одновременно с контуром измерения мутности, или же отдельно или обособленно от него. Наконец, для очистки рН-зондов предусматривается отдельный очистительный контур, который, с одной стороны, предусматривает подведение 35 воздуха к отдельным зондам, а также промывной контур 36 для отдельных зондов для измерения значения рН, так же, как сток 37. Этот промывной контур 36 приводится в действие следующим образом. По окончании взаимодействия вентили 30 и 31 закрываются так, что рН-зонды отделяются от остальной системы. При очистке рН-зондов 33, 34 теперь открывается вентиль 38, который соединен со стоком 37. Жидкость из перекрытой части циркуляционного трубопровода для измерения рН выпускается. Каждый рН-зонд имеет сопряженный промывной вентиль, который наносит промывную воду из контура 36 непосредственно на данные рН-зонды 33, 34. При этом промывная вода под давлением набрызгивается на зонды 33 и 34, чтобы удалить отложение из реакции на рН-зондах. При этом эффективная очистка проводится в одном цикле, в котором сначала зонд омывается промывной водой, затем открывается связанный с притоком 35 воздуха вентиль, который предназначен для этого рН-зонда, чтобы вытеснить промывную воду из трубопровода, и впоследствии обрабатывается второй рН-зонд таким же образом, как первый. Подобный цикл проводится многократно, после чего все вентили закрываются, и воздух вытесняется из трубопровода промывной водой, и для выравнивания давлений в трубопроводе опять открывается по меньшей мере один из вентилей 30 или 31.

После подобной последовательности промывания обеспечивается, что каждый рН-зонд освобождается от отложений, которые уже образовались при взаимодействии глиоксаля с полиакриламидом, и в следующем взаимодействии реактантов рН-зонд может опять быть в наличии без какого-то отложения, и тем самым может быть проведено точное измерение величины рН.

После выведения реакционных продуктов из реактора 3 и перед

началом нового цикла, как изложено, чтобы избежать погрешностей измерения, образовавшиеся во время реакции воды, глиоксаля и полиакриламида на установке в трубопроводах, а также и на зондах, отложения удаляются, насколько возможно, чтобы поддерживать точность измерений установки. Отложения в резервуарах, а также в трубопроводах при подобной реакции не составляют проблемы, правда, отложения на pH-зондах приводят к тому, что замедляется скорость измерения pH-зондами, и вследствие этого снижается точность измерения, и в особенности замедляется быстроедействие установки. При замедленном быстроедействии установки уже невозможно заблаговременно и точно остановить реакцию, так что по обстоятельствам это приводит к более длительным продолжительностям реакции и тем самым к снижению производительности и ухудшенным продуктам, сообразно чему и проводится вышеописанный цикл очистки pH-зондов.

В Фиг. 2 представлена схема, в которой графически изображены многие показатели, измеренные во время взаимодействия глиоксаля и полиакриламида в водном растворе.

В нем на абсциссе представлено время в минутах. В Фиг. 2 кривая А представляет изменение мутности в процессе реакции, кривая В представляет значение pH, измеренное во время взаимодействия глиоксаля и полиакриламида в водном растворе, и кривая С представляет потребление тока циркуляционным насосом во время взаимодействия. При этом можно четко различить, что кривая А до периода времени около 40 минут по существу имеет остающееся постоянным значение мутности в среднем 3,5 NTU, что это значение мутности после 40 минут до временной отметки около 59 минут резко возрастает до около 10,9 NTU, и затем отвесно падает. При 59 минутах реакция была остановлена добавлением кислоты, как это ясно различимо также на изображенной кривой В. В кривой В можно видеть, что выше промежутка времени 37 минут до момента времени 40 минут к глиоксалу и полиакриламиду было добавлено основание, как это ясно различимо по возрастанию величины pH. Это значение pH медленно снижается в промежутке времени между 40 минутами и 59 минутами от исходного значения pH около 9,6 до величины около 9,3, и затем резко падает, что указывает на начало добавления

кислоты к реакционной смеси, из чего очевидно, что продолжительность реакции в показанном в Фиг. 2 примере составляет около 19 минут.

Равным образом из графика С можно выяснить, что потребление тока циркуляционным насосом сначала остается по существу постоянным с исходной величиной около 9,8 А, что оно примерно через 5 минут после завершения добавления щелочи медленно, по существу линейно, начинает повышаться, и что по достижении уровня потребления тока около 10,3 А потребление тока циркуляционным насосом опять достигает постоянной величины. При этом в качестве циркуляционного насоса может быть применен, например, насос F&B Hygia II KYU 65/65/7,5,2 фирмы Grundfos Pumpen Vertrieb Ges.m.b.H. Это значение затем достигается, когда начиналось добавление кислоты, то есть, реакция останавливалась добавлением кислоты, и дальнейшее взаимодействие глиоксаля и полиакриламида прекращалось в результате добавления кислоты. После этого момента времени величина потребления тока циркуляционным насосом опять является постоянной. При этом общее распределение составляет между 0,1 А и 1 А, в частности, от 0,2 А до 0,6 А.

Как можно выявить по этим трем кривым А, В и С, все три кривые привлечены для управления и, соответственно, регулирования реакции, в частности, тогда, когда до этого определены предельные значения, как, например, насколько может возрасти величина NTU мутности до того, как полностью завершится реакция, на сколько А может возрасти потребление тока циркуляционным насосом, пока полностью не завершится реакция, и на сколько единиц может снижаться значение рН во время взаимодействия глиоксаля и полиакриламида, чтобы можно было сделать вывод о полном превращении.

Соответствующий изобретению способ дополнительно разъясняется на практических примерах.

#### Общий технологический режим

В смесительный резервуар помещается предварительно рассчитанное количество воды. Одновременно или также после введения всей воды в резервуар вносятся этандиаль и

полиакриламид, и смешиваются с помощью перемешивающего устройства и циркуляционного насоса. Добавлением основания начинается реакция при значении pH, которое составляет выше 8, после чего впоследствии реакция и ее конец контролируются по меньшей мере одним из следующих измерений:

- А. измерения мутности,
- б. корректирования величины pH по температуре,
- с. корректирования величины pH по времени реакции,
- д. снижения величины pH,
- е. потребления тока циркуляционным насосом, и
- ф. отклонения мутности от линии тренда.

#### Пример 1

Измерение мутности и корректирование величины pH в зависимости от времени реакции

При вышеописанной реакции мутность возрастает во время реакции на 6 NTU. Измерение времени реакции показывает, что при 18 минутах оно отклоняется от предварительно заданного контрольного 15-минутного значения на 3 минуты. Поэтому впоследствии проводится корректирование величины pH для исходного значения pH, которое составляло 8,5, на 0,2 единицы величины pH, чтобы при последующей загрузке время реакции было скорректировано в направлении заданной продолжительности реакции.

#### Пример 2

Измерение мутности и потребления тока циркуляционным насосом

Во время рассчитанной на 15 минут реакции мутность возрастает на 6 NTU, и одновременно повышается потребление тока циркуляционным насосом от 0,2 А на 0,6 А, после чего реакция немедленно останавливается кислотой, поскольку для обоих значений достигаются установленные перед началом взаимодействия изменения в пределах предварительно заданного времени, так что была достигнута желательная степень превращения.

#### Пример 3

Регулирование по снижению величины pH и повышению мутности

Во время взаимодействия глиоксаля и полиакриламида значение

pH снижается на 0,3 единицы. После того, как наблюдалось возрастание мутности на 5 NTU, реакция останавливается кислотой. Аналогичным путем возможно регулирование по снижению величины pH и по потреблению тока циркуляционным насосом. В этом случае, после того, как наблюдалось снижение величины pH на 0,3 единицы, дополнительно проверяется потребление тока циркуляционным насосом, и было установлено, что оно от прежних 0,2 А возросло до 0,6 А. В этом случае также реакция сразу же останавливается добавлением кислоты, поскольку для обоих значений достигаются установленные перед началом взаимодействия изменения в пределах предварительно заданного времени.

#### Пример 4

Регулирование по снижению величины pH при установленном времени превращения

Время взаимодействия глиоксаля и полиакриламида предварительно задается на 15 минут. Измеряется снижение величины pH, и установлено, что значение pH уже после 13 минут снижается на 0,3, что указывает на полное завершение реакции. Реакция останавливается добавлением кислоты. Это действие повторяется второй раз с тем же результатом, после чего проводится корректирование величины pH, для чего при следующем действии она корректируется со снижением на 0,2 единицы, благодаря чему время реакции возрастает вследствие более низкой основности реакции.

#### Пример 5

Корректирование величины pH при фиксированной температуре

Исходная температура реактора составляет 25°C. Значение pH для начала реакции корректируется согласно следующей формуле по фактическим данным условиям: базовое значение pH при 20°C + (исходная температура реакционной смеси - 20°C × 0,05) = значение pH. В данном случае базовое значение pH при 20°C составляет 9, так что при применении этой формулы величина pH получается составляющей 9,25, которая в ходе реакции снижается на 0,3 единицы, так что при pH 8,95 реакция может быть остановлена добавлением кислоты, поскольку она рассматривается как полностью

завершенная.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ получения сухого упрочняющего материала, в частности, глиоксилированного полиакриламида, в котором водный раствор полиакриламида при перемешивании с помощью циркуляционного насоса взаимодействует с этандиалем (глиоксалем), причем реакцию начинают добавлением основания, в частности, сильного основания, при щелочном значении pH, в частности, значении pH свыше 8, и реакция продолжают при перемешивании и/или циркуляции, после чего, по истечении предварительно заданного времени реакции, реакцию останавливают добавлением кислоты при перемешивании и/или циркуляции, отличающийся тем, что способ проводится как периодический способ, в котором количественным взаимодействием этандиала с избыточным количеством полиакриламида в водной щелочной среде управляют и/или регулируют по меньшей мере одним, предпочтительно по меньшей мере двумя показателями, выбранными из:

- а) измерения мутности
- б) корректирования величины pH в зависимости от температуры,
- в) корректирования величины pH в зависимости от времени реакции,
- г) снижения величины pH, или
- е) потребления тока циркуляционным насосом.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что полиакриламид и этандиаль вводят в соотношении от 3:1 до 10:1, в частности, от 5:1 до 6:1.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что реакцию полиакриламида и этандиала останавливают снижением величины pH реакционной смеси кислотой до значения между 2 и 6, в частности, 3,5 и 4,5.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что подкисление проводят после начала снижения величины pH реакционной смеси по меньшей мере на величину от 0,1 до около 1, в частности, 0,3, и/или возрастания мутности реакционной смеси на величину от 4 до 10 NTU, в частности, 6 NTU.

5. Способ по п. 1, 2 или 3, отличающийся тем, что, исходя из температуры 25°C реакционной смеси, при возрастании температуры реакционной смеси значение рН снижается согласно формуле начальное значение рН=базовое значение рН+[(начальная температура-20°C).F], в которой базовое значение рН представляет собой предварительно выбранное значение, начальное значение рН следует из реакции и представляет собой начальное значение для следующей реакции, начальная температура представляет собой температуру при запуске/начале реакции, и F представляет множитель между 0,03 и 0,08, и возрастает с ростом температуры.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что повышение или снижение величины рН производят в соответствии с температурным поправочным коэффициентом между 0,03 и 0,08, в частности, 0,05.

7. Способ по п. 5 или 6, отличающийся тем, что взаимодействие полиакриламида с этандиалем проводят в течение предварительно определенного постоянного времени между 2 и 30 минутами, предпочтительно от 6 до 20 минут, в частности, от 12 до 18 минут.

8. Способ по п. 5, 6 или 7, отличающийся тем, что при предустановленном постоянном времени превращения корректирование величины рН производят на величину от 0,1 до 1,0, в частности, от 0,2 до 0,4, после по меньшей мере однократного выявления отклонения между 1 и 10 минутами, в частности, 2 и 4 минутами, от установленного времени взаимодействия.

9. Способ по п. 1, 2 или 3, отличающийся тем, что снижение величины рН реакционной смеси кислотой проводят при достижении постоянного уровня потребления тока циркуляционным насосом в диапазоне от 0,1 А до 1 А, в частности, от 0,2 А до 0,6 А, относительно исходного значения.

10. Способ по одному из п.п. 1-9, отличающийся тем, что управление и/или регулирование способа осуществляют путем контроля комбинации показателей а) и б); а), б) и с); а) и д); а), б), с) и д); а), д) и е); б) и д); б) и е); б), с) и д) или б), д) и е).

По доверенности

**ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ,  
ПРЕДЛОЖЕННАЯ ЗАЯВИТЕЛЕМ ДЛЯ РАССМОТРЕНИЯ**

1. Способ получения сухого упрочняющего материала из глиоксилированного полиакриламида, в котором водный раствор полиакриламида при перемешивании с помощью циркуляционного насоса взаимодействует с этандиалем (глиоксалем), причем реакцию начинают добавлением основания, в частности, сильного основания, при щелочном значении pH, в частности, значении pH свыше 8, и реакцию продолжают при перемешивании и/или циркуляции, после чего, по истечении предварительно заданного времени реакции между 2 и 30 минутами, реакцию останавливают добавлением кислоты при перемешивании и/или циркуляции, отличающийся тем, что способ проводится как периодический способ, в котором количественным взаимодействием этандиала с избыточным количеством полиакриламида в водной щелочной среде управляют и/или регулируют мере двумя показателями, выбранными из:

- a) измерения мутности
- b) корректирования величины pH по температуре,
- c) корректирования величины pH по времени реакции,
- d) снижения величины pH, или
- e) потребления тока циркуляционным насосом.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что полиакриламид и этандиаль вводят в количественном соотношении от 3:1 до 10:1, в частности, от 5:1 до 6:1.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что реакцию полиакриламида и этандиала останавливают снижением величины pH реакционной смеси кислотой до значения между 2 и 6, в частности, 3,5 и 4,5.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что подкисление проводят после начала снижения величины pH реакционной смеси по меньшей мере на величину от 0,1 до около 1, в частности, 0,3, и/или возрастания мутности реакционной смеси на величину от 4 до 10 NTU, в частности, 6 NTU.

5. Способ по п. 1, 2 или 3, отличающийся тем, что, исходя из температуры 25°C реакционной смеси, при возрастании

температуры реакционной смеси значение рН снижается согласно формуле начальное значение рН=базовое значение рН+[(начальная температура-20°C)·F], в которой базовое значение рН представляет собой предварительно выбранное значение, начальное значение рН следует из реакции и представляет собой начальное значение для следующей реакции, начальная температура представляет собой температуру при запуске/начале реакции, и F представляет собой множитель между 0,03 и 0,08, и возрастает с ростом температуры.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что повышение или снижение величины рН производится в соответствии с соответствующим множителю F температурным поправочным коэффициентом между 0,03 и 0,08, в частности, 0,05.

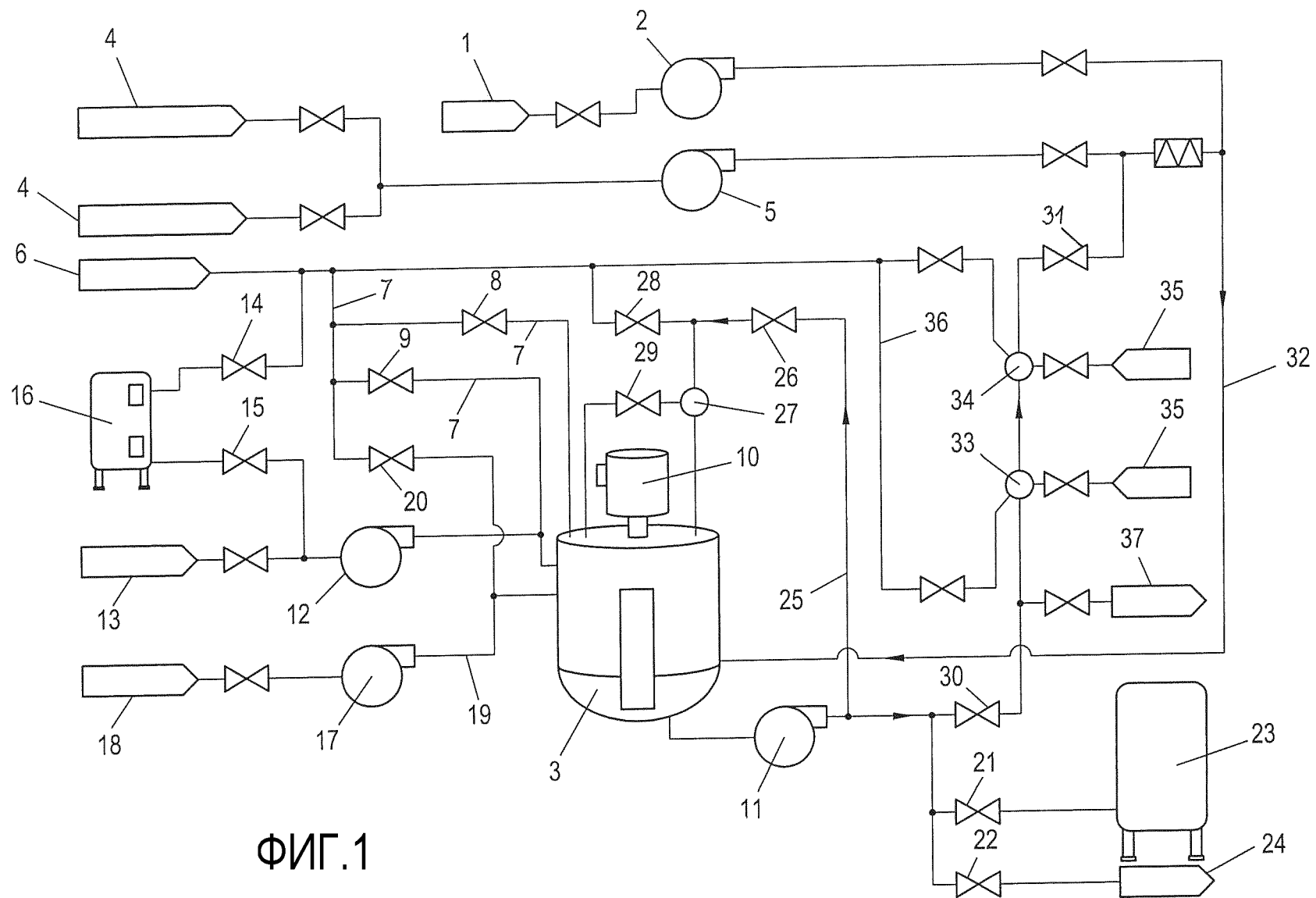
7. Способ по п. 5 или 6, отличающийся тем, что взаимодействие полиакриламида с этандиалем проводят в течение предварительно определенного постоянного времени между 6 и 20 минутами, в частности, от 12 до 18 минут.

8. Способ по п. 5, 6 или 7, отличающийся тем, что при установленном постоянном времени превращения корректирование величины рН производят на величину от 0,1 до 1,0, в частности, от 0,2 до 0,4, после по меньшей мере однократного выявления отклонения между 1 и 10 минутами, в частности, 2 и 4 минутами, от установленного времени взаимодействия.

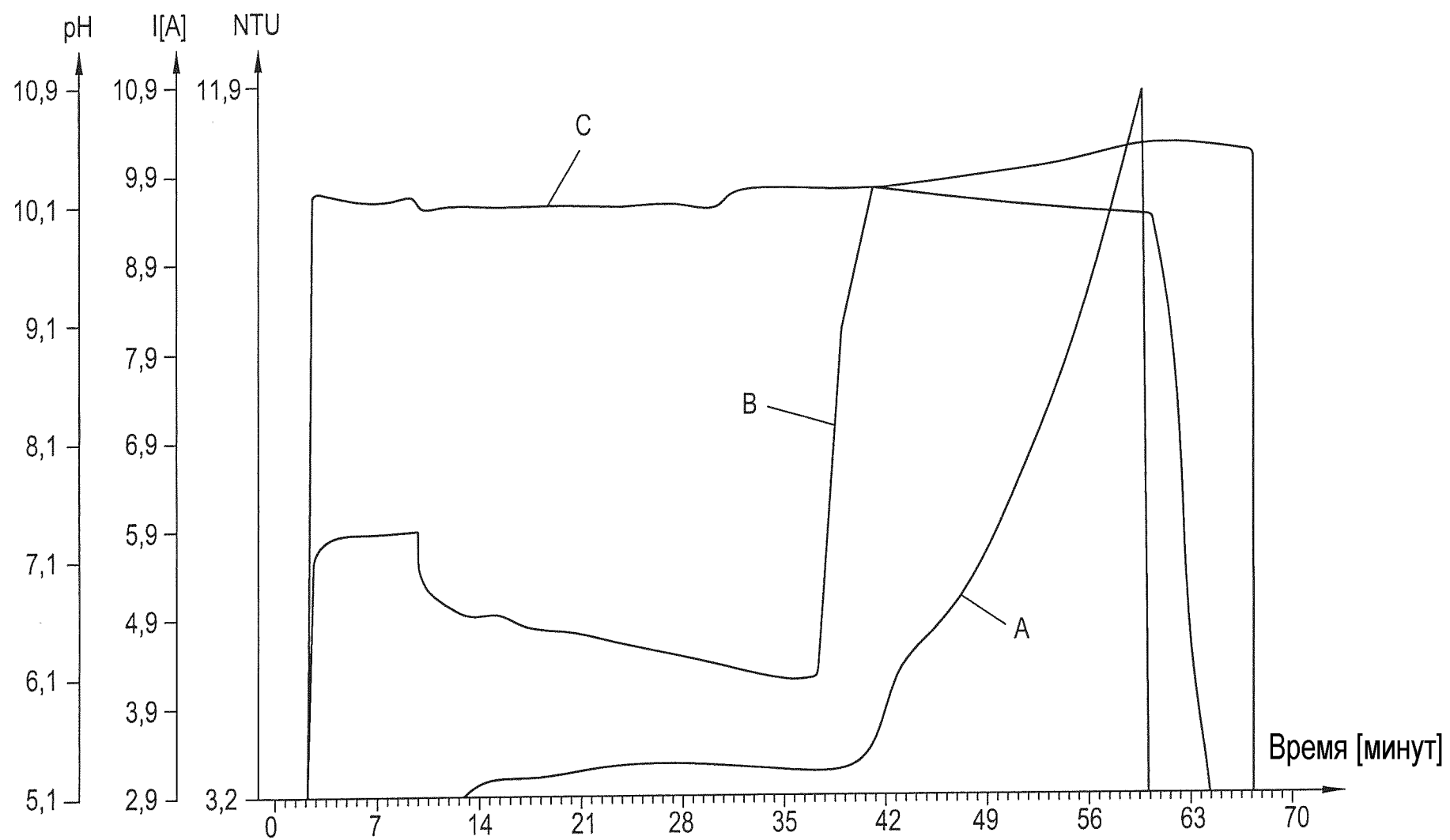
9. Способ по п. 1, 2 или 3, отличающийся тем, что снижение величины рН реакционной смеси кислотой проводят при достижении постоянного уровня потребления тока циркуляционным насосом в диапазоне от 0,1 А до 1 А, в частности, от 0,2 А до 0,6 А, относительно исходного значения.

10. Способ по одному из п.п. 1-9, отличающийся тем, что управление и/или регулирование способа осуществляют контролем комбинации показателей а) и б); а), б) и в); а) и д); а), б), в) и д); а), д) и е); б) и д); б) и е); б), в) и д) или б), д) и е).

По доверенности



ФИГ.1



ФИГ.2