

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202293049 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.02.09

(22) Дата подачи заявки
2021.04.26

(51) Int. Cl. C08F 6/06 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08L 33/26 (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

(31) 20172807.8

(32) 2020.05.04

(33) EP

(86) PCT/EP2021/060800

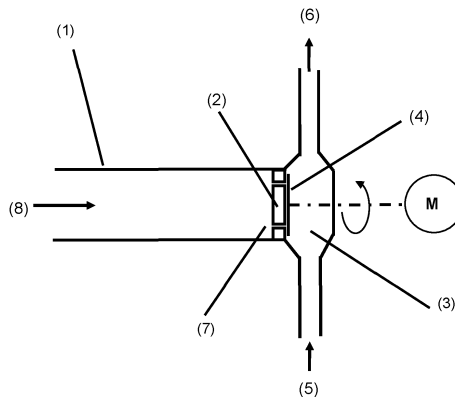
(87) WO 2021/224043 2021.11.11

(71) Заявитель:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:
Лоэш Деннис, Лариза Эстер Матика,
Шмидт Анна-Корина, Эль-Тоуфаили
Файссаль-Али, Баррера-Медрано
Даниэль, Остермайр Маркус (DE)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Изобретение относится к способу получения водных композиций водорастворимых полимеров из водных полимерных гелей путем измельчения и смешивания водного полимерного геля с водной жидкостью с помощью блока измельчения, содержащего проточную камеру, листообразный формовочный инструмент и вращательное режущее устройство, в котором поток водной жидкости проходит через проточную камеру, водный полимерный гель продавливается через листообразный формовочный инструмент, разрезая образовавшиеся таким образом нити геля на ломтики, диспергируя их в водной жидкости и гомогенизируя полученную таким образом смесь.



202293049 A1

202293049 A1

Способ и устройство для получения водных композиций водорастворимых полимеров

Изобретение относится к способу получения водных композиций водорастворимых полимеров из водных полимерных гелей путем измельчения и смешивания водного полимерного геля с водной жидкостью с помощью блока измельчения, содержащего проточную камеру, листообразный формовочный инструмент и вращательное режущее устройство, в котором поток водной жидкости проходит через проточную камеру, водный полимерный гель продавливается через листообразный формовочный инструмент, разрезая образовавшиеся таким образом нити геля на ломтики, диспергируя их в водной жидкости и гомогенизируя полученную таким образом смесь.

Водорастворимые высокомолекулярные гомо- и сополимеры водорастворимых моноэтилен-ненасыщенных мономеров, таких как, например, акриламид, акриловая кислота или кислота АТBS, известны в данной области техники и могут быть использованы в различных областях применения.

Общеизвестной технологией полимеризации для производства таких высокомолекулярных полимеров является так называемая «гель-полимеризация». При гель-полимеризации осуществляют полимеризацию водного раствора мономера с относительно высокой концентрацией мономеров, например, с концентрацией 20 мас.% - 35 мас.%, с помощью подходящих инициаторов полимеризации практически в адиабатических условиях в реакторе без перемешивания, в результате чего получают полимерный гель.

Такие образованные полимерные гели зачастую преобразуют в полимерные порошки путем измельчения геля на более мелкие частицы на одном или более этапах измельчения, высушивания таких частиц геля, например, в сушилке с псевдооживленным слоем, после чего следует просеивание, помол и упаковка. Полученные полимерные порошки, например, полиакриламидные порошки, упаковывают и отправляют потребителям для использования, например, в горнодобывающей промышленности и на нефтяных месторождениях, при очистке воды, очистке сточных вод, производстве бумаги и в сельском хозяйстве.

Полимерный гель, полученный путем гель-полимеризации, как правило, содержит 65 мас.% - 80 мас.% воды. Остаточное количество воды в полиакриламидных порошках, как правило, составляет приблизительно 4 - 12 мас.%. Таким образом, «высушивание» таких полиакриламидных гелей не означает удаление лишь некоторой остаточной влаги, скорее, необходимо удалить около 0,55 - 0,75 кг воды на кг полимерного геля, или, другими словами, на кг порошка полимера также «получают» 1,5 - 2,5 кг воды.

Очевидно, что удаление такого большого количества воды из полимерного геля в ходе сушки требует больших затрат энергии, таким образом, высушивание требует высоких эксплуатационных затрат. Кроме того, для высушивания требуются высокопроизводительные сушилки, а также оборудование для измельчения, просеивания и помола. Следовательно, относительно общих капитальных затрат на всю установку значительными являются капитальные затраты на все оборудование для последующей обработки, включая измельчение, высушивание, просеивание и помол.

Поэтому предлагается, не высушивать водные полимерные гели после производства, а непосредственно растворять указанные полимерные гели в воде, получая при этом разбавленные водные растворы водорастворимых полимеров, таких как полиакриламиды, без высушивания и повторного растворения сухого порошка. Предпочтительно растворение водных полимерных гелей в воде можно проводить на месте, т.е. на участке, где используют растворы водорастворимых полимеров.

Было предложено несколько технологий растворения водных полимерных гелей в воде.

DE 21 08 703 раскрывает способ растворения полимерных гелей путем трения геля о шероховатую поверхность в присутствии воды.

GB 1 441 340 раскрывает способ растворения полимерных гелей путем выдавливания водного полимерного геля через отверстие в листе с отверстиями, имеющем внутреннюю и внешнюю поверхность, с периодическим разрезанием геля внутри листа с отверстиями и дальнейшим выдавливанием, накладыванием растворителя для геля на выходящую сегментированную нить геля, которая

выходит снаружи листа с отверстиями, смешиванием частиц геля и растворителя для растворения частиц геля в растворителе.

US 3,255,142 раскрывает способ растворения полимерных гелей путем выдавливания указанных полимерных гелей в поперечно текущий поток жидкого растворителя.

US 4,113,688 раскрывает двухэтапный способ растворения полимерных гелей. В частности, способ включает два этапа уменьшения размера. Первый этап уменьшения размера включает экструзию указанных полимерных гелей в проточную воду через перфорационные отверстия в листе экструзионной головки, указанные перфорационные отверстия имеют диаметр от около 0,15 мм до около 12,7 мм, образуя нити полимерного геля и производя обрезку таких нитей полимерного геля до длины менее чем около 19,05 мм, за счет чего получается суспензия обрезанных частиц геля в проточной воде. На втором этапе уменьшения размера суспензия частиц геля подвергается воздействию значительных сдвиговых сил сразу после образования такой суспензии, т.е. до того, как произойдет какое-либо существенное растворение полимерного геля, за счет чего средний максимальный размер частиц геля уменьшается до менее чем 0,76 мм. Наконец, полученную суспензию мелких частиц геля и дополнительную воду смешивают в условиях низкой скорости сдвига, в результате чего образуется разбавленный водный раствор полимера.

US 4,845,192 раскрывает способ быстрого растворения частиц гелей водорастворимых полимеров, включающий образование суспензии таких частиц геля в воде и подвергание указанной суспензии мгновенной высокой сдвиговой деформации для эффективного тонкого измельчения указанных частиц.

US 4,605,689 раскрывает способ производства водных растворов полиакриламида в месте выполнения работ для повышения нефтеотдачи. На первом этапе путем полимеризации акриламида и, предпочтительно, акриловой кислоты в качестве сомономера получают водный полиакриламидный гель. Полученный водный полиакриламидный гель пропускают вместе с небольшим количеством водного растворителя через, по меньшей мере, одно статическое режущее устройство, в результате чего получают густую суспензию мелких частиц геля в воде, затем частицы геля растворяют в водном растворителе, который

образует однородный концентрат раствора, который затем легко разбавляется водным растворителем, в результате чего получают разбавленный водный раствор полиакриламида.

WO 2017/186567 A1 относится к способу получения водного раствора полимера, включающий этапы получения водного полиакриламидного геля, содержащего, по меньшей мере, 10 мас.% активного полимера, резки водного полиакриламидного геля с помощью струи воды под давлением, по меньшей мере, 150 бар для уменьшения водного полиакриламидного геля и растворения водного полиакриламидного геля в водной жидкости.

WO 2017/186697 A1 относится к способу получения водного раствора полиакриламида, включающему гидролиз акрилонитрила в воде в присутствии биокатализатора, в результате чего получают раствор акриламида, прямую полимеризацию раствора акриламида в результате чего получают полиакриламидный гель, и непосредственного растворения полиакриламидного геля путем добавления воды путем гидроабразивной резки, в результате чего получают водный раствор полиакриламида. Указанный способ может осуществляться в месте выполнения работ. Документ WO 2017/186685 A1 относится к аналогичному способу приготовления водного раствора полиакриламида, при котором растворение геля полиакриламида в воде осуществляют с помощью смешивающего устройства, включающего вращающуюся мешалку. Такое смешивающее устройство также известно специалистам в данной области как смеситель Уршеля и обеспечивает приложение значительной силы сдвига. Документ WO 2017/186698 A1 относится к аналогичному способу приготовления водного раствора полиакриламида, при котором растворение геля полиакриламида в воде осуществляют посредством гидроабразивной резки.

WO 2019/081318 A1, WO 2019/081319 A1, WO 2019/081320 A1, WO 2019/081321 A1, WO 2019/081323 A1, WO 2019/081327 A1 и WO 2019/081330 A1 описывают производство водных растворов полиакриламида на объекте в модульных установках путем адиабатической гель-полимеризации водных растворов, содержащих акриламид и, при необходимости, дополнительные моноэтилен-ненасыщенные сомомеры с последующим измельчением и растворением полученного водного геля в воде, в результате чего получают водный

раствор полиакриламида. В этих заявках предлагается несколько технологий измельчения. Примеры соответствующих устройств для измельчения водных полиакриламидных гелей включают режущие устройства, такие как ножи или перфорированные пластины, дробилки, месильные машины, статические смесители или устройства гидроабразивной резки или их комбинации.

WO 2019/081324 A1 раскрывает способ приготовления водного раствора полиакриламида, включающий пропускание водного полимерного геля через блок измельчения, содержащий, по меньшей мере, перфорированный лист и подвижные режущие устройства, и добавление, по меньшей мере, части водной жидкости в блок измельчения, при этом относительная скорость между режущим устройством и водным полимерным гелем не превышает 3 м/с, за счет чего получают водную смесь, содержащую водную жидкость, содержащую растворенный водный полимер и нерастворенные кусочки водного полимерного геля, а остаток водной жидкости добавляют к смеси, а также осуществляют растворение кусочков водного полимерного геля в водной жидкости. Документ также описывает подходящее устройство для осуществления способа.

WO 2020/079152 A1 раскрывает способ получения водных полиакриламидных концентратов с концентрацией от 1 до 14,9 мас.%, предпочтительно от 3,1 мас.% до 7 мас.% полиакриламидов посредством адиабатической гель-полимеризации водных растворов, содержащих акриламид и, при необходимости, дополнительные моноэтилен-ненасыщенные сомомеры, с последующим путем измельчения и смешивания водного геля с водой, в результате чего получают вышеупомянутый водный концентрат полиакриламида. После этого концентрат можно транспортировать в другое место для использования. В заявке предлагается несколько технологий измельчения и смешивания с водой. В качестве примеров можно привести статические режущие устройства, перфорированные пластины, при необходимости, в сочетании с вращающимся ножом, статические смесители, станки гидроабразивной резки или их сочетания, такие как сочетание гидроабразивной резки со статическими режущими элементами или со статическими смесителями.

Наша более ранняя заявка WO 2020/216433 A1 раскрывает способ измельчения и смешивания с водой водных полимерных гелей, который включает блок измельчения, содержащий полый цилиндр с отверстиями, проточную камеру, охватывающую по окружности боковую область полого цилиндра, и режущие устройства, которые вращаются вокруг полого цилиндра. Поток водной жидкости протекает через проточную камеру. Водный полимерный гель выдавливается изнутри полого цилиндра через отверстия в проточную камеру, где он режется на куски режущими устройствами и смешивается с водной жидкостью, протекающей через проточную камеру.

Специалистам в данной области известна технология изготовления гранул из термопластичных полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен или полистирол, путем выдавливания расплава термопластичных полимеров через перфорированную пластину или аналогичные формовочные инструменты в проточную воду и разрезания образованных таким образом нитей полимера с получением окатышей термопластичных полимеров, суспендированных в воде, например, как описано в “*Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Plastics Processing, 1. Processing of Thermoplastics, 2.3 Pelletizing, cmp. 158 - 159*”, 2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DOI: 10.1002/14356007.a20_663.pub2. Такой процесс также известен как *подводная грануляция*. Примеры других публикаций о способах и устройствах для подводной грануляции включают EP 302 621 A1, US 4,529,370, WO 2007/147162 A2, WO 2005/011944 A2, WO 2005/011945 A1 или WO 2013/178220 A1. Подходящие устройства для подводной грануляции имеются в продаже.

Неожиданно было обнаружено, что устройства для подводной грануляции термопластичных полимеров также пригодны для быстрого растворения водных полиакриламидных гелей в воде, в результате чего получают высококачественные водные растворы полиакриламидов.

Соответственно, был найден способ получения водных полимерных композиций, включающий, по меньшей мере, следующие этапы:

- [1] получение водного полимерного геля, содержащего 15% - 45 мас.% водорастворимого полимера, получаемого полимеризацией водного

раствора, содержащего водорастворимые моноэтилен-ненасыщенные мономеры,

[2] измельчение и смешивание водного полимерного геля с водной жидкостью, причем этап [2] включает транспортировку водного полимерного геля через блок измельчения, содержащий, по меньшей мере,

- проточную камеру (3), имеющую входное отверстие (5) и выходное отверстие (6) для водной жидкости,
- входное отверстие (1) для подачи геля, соединенное с проточной камерой (3),
- листообразный формовочный инструмент (2), который отделяет проточную камеру (3) от входного отверстия (1) для подачи геля, содержащий множество перфорационных отверстий (7), диаметром d ,
- вращающееся режущее устройство (4), расположенное внутри проточной камеры (3), причем расстояние между режущей кромкой вращающегося режущего устройства и поверхностью листообразного формовочного инструмента составляет ≤ 1 мм,
- привод для вращения режущего устройства,
- средство для продавливания водного полимерного геля через листообразный формовочный инструмент,

при этом

- водный полимерный гель (8) вводят во входное отверстие (1) для подачи геля под давлением, достаточным для его прохождения через перфорационные отверстия (7) листообразного формовочного инструмента (2), тем самым формируя нити полимерного геля,
- поток водной жидкости вводят в проточную камеру (3) через входное отверстие (5),
- нити полимерного геля разрезаются вращающимся режущим устройством, при этом скорость вращения этого устройства и

скорость движения нитей полимерного геля, выходящих через перфорационные отверстия (7), регулируются таким образом, чтобы нити полимерного геля разрезались на кусочки, имеющие толщину s , где $s/d < 1$, после чего кусочки диспергируют в водной жидкости, за счет чего получают водную смесь, содержащую водную жидкость, содержащую растворенный водный полимер и нерастворенный водный полимерный гель, и

- поток водной смеси, содержащей водную жидкость, содержащую растворенный водный полимер и нерастворенный водный полимерный гель, удаляют из проточной камеры через выходное отверстие (6), и

[3] гомогенизацию водной смеси, полученной на этапе [2], с получением в результате этого водной полимерной композиции, содержащей, по меньшей мере, водную жидкость и водорастворимый полимер, причем концентрация полимера составляет менее 15 мас.% по отношению к сумме всех компонентов водной полимерной композиции.

Перечень Фигур:

Фигура 1	Схематический чертеж блока измельчения для использования в способе согласно настоящему изобретению.
Фигура 2	Схематическое изображение одного из вариантов осуществления проточной камеры.
Фигура 3	Схематический чертеж одного из вариантов осуществления листообразного формовочного инструмента (вид сверху).
Фигура 4	Схематический чертеж одного из вариантов осуществления листообразного формовочного инструмента (в профиль), включая вращающееся режущее устройство.
Фигура 5	Схематический чертеж еще одного из вариантов осуществления листообразного формовочного инструмента (в профиль), включая вращающееся режущее устройство с несущим диском и множеством ножей.

Фигура 6	Схематический чертеж еще одного из вариантов осуществления листообразного формовочного инструмента (в профиль), включая вращающееся режущее устройство с несущим диском и множеством ножей, а также устройство вытеснения.
Фигура 7	Схематический чертеж принципа работы блока измельчения для использования в способе согласно настоящему изобретению.

Перечень Фигур (продолжение):

Фигура 8	Открытая проточная камера, вид спереди
Фигура 9	Проточная камера с вращающимся режущим устройством
Фигура 10	Изменение вязкости в функциональной зависимости от времени в Примерах 1 - 5
Фигура 11	Изменение вязкости в функциональной зависимости от времени в Примерах 6 - 8, 10, 11

В отношении изобретения, необходимо отдельно указать следующее:

С помощью способа по настоящему изобретению можно приготовить водные композиции водорастворимых полимеров, в которых концентрация полимера составляет менее 15 мас.% по отношению к сумме всех компонентов водной полимерной композиции, используя в качестве исходного материала водный полимерный гель, содержащий 15 - 45 мас.% водорастворимых полимеров, причем водный полимерный гель получают полимеризацией водного раствора, содержащего водорастворимые моноэтилен-ненасыщенные мономеры.

Такой водный полимерный гель можно рассматривать как систему полимер-вода, в которой имеется трехмерная сетчатая структура, состоящая из макромолекул или их ассоциатов и способная удерживать значительные количества воды. Такая система сохраняет форму под действием собственного веса и отличается этим свойством от полимерного раствора. Подходящее определение полимерного геля дается в статье LZ Rogovina et al, Polymer Science, Ser. C, 2008, том 50, № 1, стр. 85–92.

Водный полимерный гель содержит 15 мас.% - 45 мас.% водорастворимого полимера, причем указанные проценты рассчитаны по отношению к сумме всех компонентов водного полимерного геля. Соответственно содержание водорастворимого полимера в водном полимерном геле может быть 20 % - 45 мас.%, желательно 20 % - 40 мас.%, предпочтительно 20 - 35 мас.% и, например, 20 - 25 мас.%.

Водный полимерный гель

Водный полимерный гель, содержащий водорастворимые полимеры, используемый в качестве исходного материала, может быть получен полимеризацией водного раствора, содержащего водорастворимые моноэтилен-ненасыщенные мономеры. Предпочтительно полимеризацию проводят посредством радикальной полимеризации.

Термин «водорастворимые полимеры» по тексту настоящего изобретения означает «в существенной степени водорастворимые полимеры», т.е. полимеры растворимы в воде при концентрации, которая является желаемой для определенной области применения, однако не исключено, что они в небольших количествах могут содержать нерастворимые в воде компоненты. Допустимые количества нерастворимых в воде компонентов зависят от предполагаемой области применения полимера.

Водорастворимость полимеров обеспечивается за счет использования водорастворимых моноэтилен-ненасыщенных мономеров. Термин «водорастворимые мономеры» по тексту настоящего изобретения означает, что мономеры должны быть растворимы в водном растворе мономера, который используют для полимеризации, в концентрации, необходимой для определенной области применения. Таким образом, не является абсолютно необходимым, чтобы используемые мономеры могли смешиваться с водой без каких-либо оговорок. Просто достаточно, чтобы они отвечали минимальным указанным требованиям. Следует отметить, что присутствие одного моноэтилен-ненасыщенного мономера в растворе мономера, например, акриламида или акриловой кислоты может повысить растворимость других мономеров по сравнению с ситуацией, когда в растворе присутствует лишь вода. В целом, растворимость водорастворимых

мономеров в воде при комнатной температуре должна составлять, по меньшей мере, 50 г/л, предпочтительно, по меньшей мере, 100 г/л.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения водные полимерные гели представляют собой водные полиакриламидные гели. Термин «полиакриламид», при использовании по тексту настоящего документа, означает водорастворимые полимеры, содержащие, по меньшей мере, 10%, предпочтительно, по меньшей мере, 20% и более предпочтительно, по меньшей мере, 30 мас.% акриламида, причем указанные количества рассчитаны по отношению к общему количеству всех мономеров, относящихся к полимеру. Полиакриламиды включают гомополимеры и сополимеры акриламида и других моноэтилен-ненасыщенных сомономеров. Соплимеры полиакриламида являются предпочтительными.

По существу, могут использоваться водорастворимые моноэтилен-ненасыщенные сомомеры любого типа и в любом количестве, при этом тип и количество таких сомономеров зависят от необходимых свойств и целевого использования полученных водных растворов полимеров.

Нейтральные момеры

Примеры подходящих мономеров включают незаряженные водорастворимые моноэтилен-ненасыщенные момеры. Примеры включают акриламид, метакриламид, N-метил(мет)акриламид, N,N'-диметил(мет)акриламид, N-метилол(мет)акриламид или N-винилпирролидон. Другие примеры приведены в WO 2015/158517 A1, стр. 7, строки 9 - 14. В одном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, один из водорастворимых моноэтилен-ненасыщенных мономеров в водном растворе мономера представляет собой акриламид.

Анионные момеры

Дополнительные примеры подходящих мономеров включают водорастворимые, моноэтилен-ненасыщенные момеры, содержащие, по меньшей мере, одну кислотную группу или ее соли. Кислотные группы предпочтительно выбраны из группы $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{PO}_3\text{H}_2$ или их солей. Предпочтение отдается мономерам, содержащим группы COOH и/или группы $-\text{SO}_3\text{H}$, или их соли. Подходящие противоионы содержат, в частности, ионы

щелочных металлов, такие как Li^+ , Na^+ или K^+ , а также ионы аммония, такие как NH_4^+ , или ионы аммония с органическими радикалами. Примеры ионов аммония с органическими радикалами включают $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]^+$, $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_3)]^+$, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$, $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$, $[\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)]^+$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]^+$, $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_3]^{2+}$ или $[\text{H}(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]^{2+}$.

Примеры мономеров, содержащих группы $-\text{COOH}$, включают акриловую кислоту, метакриловую кислоту, кротоновую кислоту, итаконовую кислоту, малеиновую кислоту или фумаровую кислоту или их соли. Предпочтение отдается акриловой кислоте или ее солям.

Примеры мономеров, содержащих группы $-\text{SO}_3\text{H}$ или их соли, включают винилсульфоновую кислоту, аллилсульфоновую кислоту, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту (АТБС), 2-метакриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту, 2-акриламидобутансульфоновую кислоту, 3-акриламидо-3-метилбутансульфоновую кислоту или 2-акриламидо-2,4,4-триметилпентансульфоновую кислоту. Предпочтение отдается 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоте (АТБС) или ее солям.

Примеры мономеров, содержащих группы $-\text{PO}_3\text{H}_2$ или их соли, включают винилфосфоновую кислоту, аллилфосфоновую кислоту, N-(мет)акриламидоалкилфосфоновые кислоты или (мет)акрилоилоксиалкилфосфоновые кислоты, предпочтительно винилфосфоновую кислоту.

Предпочтительные мономеры, содержащие кислотные группы, содержат акриловую кислоту и/или кислоту АТБС или их соли.

Катионные мономеры

Другие примеры мономеров включают водорастворимые моноэтилен-ненасыщенные мономеры, содержащие катионные группы. Соответствующие катионные мономеры включают, в частности, мономеры с аммониевыми группами, в особенности, аммониевые производные N-(ω -аминоалкил)(мет)акриламидов или ω -аминоалкил(мет)акрилатов, такие как 2-триметиламмониетилакрилатхлорид $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$ (DMA3Q). Другие примеры приведены в WO 2015/158517 A1 стр. 8, строки 15 - 37. Предпочтение отдается DMA3Q.

Ассоциативные мономеры

В одном варианте осуществления мономеры включают, по меньшей мере, один ассоциативный мономер. Ассоциативные мономеры обычно могут использоваться только в качестве сомономеров помимо других моноэтилен-ненасыщенных мономеров, в частности, помимо акриламида.

Ассоциативные мономеры придают гидрофобно-ассоциированные свойства полимерам, в частности, полиакриламидам. Ассоциативные мономеры, используемые в контексте настоящего изобретения, представляют собой водорастворимые моноэтилен-ненасыщенные мономеры, имеющие, по меньшей мере, одну гидрофильную группу и, по меньшей мере, одну, предпочтительно концевую, гидрофобную группу. Примеры ассоциативных мономеров описаны, например, в WO 2010/133527, WO 2012/069478, WO 2015/086468 или WO 2015/158517.

Термин «гидрофобно-ассоциированные сополимеры» в указанной области означает водорастворимые сополимеры, которые имеют гидрофобные группы в боковом или концевом положении, помимо гидрофильных групп (в достаточном количестве для обеспечения растворимости в воде). В водном растворе гидрофобные группы могут ассоциировать друг с другом. Из-за этого ассоциативного взаимодействия наблюдается увеличение вязкости водного раствора полимера по сравнению с полимером того же типа, который не содержит каких-либо ассоциативных групп.

Примеры соответствующих ассоциативных мономеров включают мономеры, имеющие общую формулу $H_2C=C(R^1)-R^2-R^3$ (I), где R^1 означает H или метил, R^2 представляет собой связывающую гидрофильную группу, R^3 представляет собой концевую гидрофобную группу. Другие примеры включают мономеры с общей формулой $H_2C=C(R^1)-R^2-R^3-R^4$ (II), где R^1 , R^2 и R^3 имеют значения, указанные выше, а R^4 представляет собой гидрофильную группу.

Связывающая гидрофильная группа R^2 может представлять собой группу, содержащую единицы этиленоксида, например, группу, содержащую 5 - 80 единиц этиленоксида, которая соответствующим образом присоединена к группе $H_2C=C(R^1)-$, например, посредством одинарной связи или соответствующей связывающей группы. В еще одном варианте осуществления изобретения

гидрофильная связывающая группа R^2 может представлять собой группу, содержащую четвертичные аммониевые группы.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения ассоциативные мономеры представляют собой мономеры общей формулы $H_2C=C(R^1)-O-(CH_2CH_2O)_k-R^{3a}$ (III) или $H_2C=C(R^5)-(C=O)-O-(CH_2CH_2O)_k-R^{3a}$ (IV), где R^1 имеет значение, определенное выше, а k означает число от 10 до 80, например, от 20 до 40. R^{3a} означает алифатический и/или ароматический, разветвленный или неразветвленный гидрокарбильный радикал с 8 - 40 атомами углерода, предпочтительно с 12 - 32 атомами углерода. Примеры таких групп включают группы *n*-октила, *n*-децила, *n*-додецила, *n*-тетрадецила, *n*-гексадецила или *n*-октадецила. В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения такие группы представляют собой ароматические группы, в особенности, замещенные фенильные радикалы, в частности, группы дистирилфенила и/или тритирилфенила.

В еще одном варианте осуществления изобретения ассоциативные мономеры представляют собой мономеры общей формулы $H_2C=C(R^1)-O-(CH_2)_n-O-(CH_2CH_2O)_x-(CH_2-CH(R^5)O)_y-(CH_2CH_2O)_zH$ (V), при этом R^1 употребляется в значении, определенном выше, а каждый из R^5 радикалов независимо выбран из гидрокарбильных радикалов, содержащих, по меньшей мере, 2 атома углерода, предпочтительно группы этила ил пропила. В формуле (V) n означает натуральное число от 2 до 6, например, 4, x означает число от 10 до 50, предпочтительно от 12 до 40, y , например, от 20 до 30, а z означает число от 5 до 30, предпочтительно от 8 до 25. В формуле (V) z означает число от 0 до 5, например, 1 - 4, то есть, таким образом, при необходимости присутствует концевой блок единиц этиленоксида. В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения можно использовать, по меньшей мере, два мономера (V), где каждый из радикалов R^1 и R^5 и показателей n , x и y является одинаковым, однако в одном из мономеров $z = 0$, тогда как в другом $z > 0$, предпочтительно от 1 до 4.

В еще одном варианте осуществления изобретения ассоциативные мономеры представляют собой катионные мономеры. Примеры катионных ассоциативных мономеров описаны в документе WO 2015/158517 A1, стр. 11, строка 20 – стр. 12, строки 14 - 42. В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения могут использоваться катионные мономеры общей

формулы $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}1)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_k-\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)(\text{R}6) \text{X}^-$ (VI) или $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}1)-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}1)-(\text{CH}_2)_k-\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)(\text{R}6) \text{X}^-$ (VII), при этом R^1 имеет значение, определенное выше, k означает 2 или 3, R^6 представляет собой гидрокарбильную группу, предпочтительно алифатическую гидрокарбильную группу с 8 - 18 атомами углерода, а X^- представляет собой отрицательно заряженный противоион, предпочтительно Cl^- и/или Br^- .

Другие мономеры

Помимо водорастворимых моноэтилен-ненасыщенных мономеров, также могут использоваться водорастворимые этилен-ненасыщенные мономеры, имеющие более одной этиленовой группы. Мономеры такого типа могут использовать в особых случаях для достижения легкой сшивки полимеров. Как правило, их количество не должно превышать 2 мас.%, предпочтительно 1 мас.%, особенно предпочтительно 0,5 мас.% от общего количества всех мономеров. Более предпочтительно, мономеры, используемые в настоящем изобретении, представляют собой только моноэтилен-ненасыщенные мономеры.

Состав полимеров

Конкретный состав полимеров может быть выбран в соответствии с их желаемым применением.

Предпочтительными полимерами являются полиакриламиды, которые, помимо, по меньшей мере, 10 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 20 мас.% и, например, по меньшей мере, 30 мас.% полиакриламида, содержат еще один водорастворимый моноэтилен-ненасыщенный мономер, предпочтительно, по меньшей мере, один дополнительный мономер, выбранный из группы акриловой кислоты или ее солей, кислоты ATBS или ее солей, ассоциативных мономеров, в частности, мономеров формулы (V) или DMA3Q, более предпочтительно, по меньшей мере, еще один мономер, выбранный из акриловой кислоты или ее солей, кислоты ATBS или ее солей, ассоциативных мономеров, в частности, мономеров формулы (V).

В одном варианте осуществления полиакриламиды содержат 20 - 90 мас.% акриламида и 10 - 80 мас.% акриловой кислоты и/или ее солей, причем количества мономеров рассчитаны по отношению к общему количеству всех мономеров в полимере.

В одном варианте осуществления полиакриламиды содержат 20 % - 40 мас.% акриламида и 60 % - 80 мас.% акриловой кислоты и/или ее солей.

В одном варианте осуществления полиакриламиды содержат 55 % - 75 мас.% акриламида и 25 % - 45 мас.% акриловой кислоты и/или ее солей.

В одном варианте осуществления полиакриламиды содержат 45 % - 75 мас.% акриламида и 25 % - 55 мас.% АТБС и/или ее солей.

В одном варианте осуществления полиакриламиды содержат 30 % - 80 мас.% акриламида, 10 % - 40 мас.% акриловой кислоты и/или ее солей, и 10 % - 40 мас.% АТБС и/или ее солей.

В одном варианте осуществления полиакриламиды содержат 45 % - 75 мас.% акриламида, 0,1 - 5 %, предпочтительно 0,1 - 2 мас.%, по меньшей мере, одного ассоциативного мономера общих формул (I) или (II), упомянутого выше, и 10 - 54,9 мас.% акриловой кислоты и/или АТБС и/или ее солей. Предпочтительно, ассоциативный(ые) мономер(ы) имеет(ют) общую формулу (V), включая предпочтительные варианты осуществления, упомянутые выше.

В одном варианте осуществления полиакриламиды содержат 60 % - 75 мас.% акриламида, 0,1 - 5 %, предпочтительно 0,1 - 2 мас.%, по меньшей мере, одного ассоциативного мономера общей формулы (V), упомянутого выше, включая предпочтительные варианты осуществления, и 20 - 39,9 мас.% акриловой кислоты или ее солей.

В одном варианте осуществления полиакриламиды содержат 45 % - 55 мас.% акриламида, 0,1 - 5 %, предпочтительно 0,1 - 2 мас.%, по меньшей мере, одного ассоциативного мономера общей формулы (V), упомянутого выше, включая предпочтительные варианты осуществления, и 40 - 54,9 мас.% акриловой кислоты или ее солей.

В одном варианте осуществления полиакриламиды содержат 60 % - 99 мас.% акриламида и 1 % - 40 мас.% DMA3Q.

В одном варианте осуществления полиакриламиды содержат 10 % - 50 мас.% акриламида и 50 % - 90 мас.% DMA3Q.

В одном варианте осуществления полиакриламиды содержат 90 - 99,5 мас.% акриламида, 0,5 - 2 мас.%, по меньшей мере, одного ассоциативного мономера, и 0

% - 9,5 мас.% анионного мономера, например, АТBS или катионного мономера, например, DM3AQ. Предпочтительно, ассоциативный(ые) мономер(ы) имеет(ют) общую формулу (V), включая предпочтительные варианты осуществления, упомянутые выше.

Во всех вышеупомянутых вариантах осуществления количество мономеров относится к общему количеству всех мономеров в полимере. Помимо конкретно упомянутых, могут присутствовать другие водорастворимые моноэтилен-ненасыщенные мономеры, однако, каждый из вариантов осуществления включает также по одному варианту осуществления, в котором, кроме конкретно упомянутых мономеров, другие мономеры не присутствуют, т.е. общее количество конкретно упомянутых мономеров составляет 100 мас.%.

Средневесовая молекулярная масса M_w производимых полиакриламидов может быть подобрана специалистом в соответствии с целевым назначением полиакриламидов. Во многих случаях для некоторых вариантов применения необходимы высокие молекулярные массы. Высокая молекулярная масса соответствует высокой характеристической вязкости (ХВ) полиакриламидов. В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения характеристическая вязкость может составлять не менее 15 децилитров/грамм (дл/г). В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения характеристическая вязкость составляет 30 - 45 дл/г.

Указанные значения получены путем измерения с помощью автоматического устройства Lauda iVisc® LMV830, оснащенного капиллярной трубкой Уббелоде и автоматической системой впрыска. Для измерений готовили водный раствор анализируемых полимеров с концентрацией 250 ч./млн. Значение рН довели до 7 с помощью буфера, и раствор дополнительно содержал 1 моль/л NaCl. Следующие четыре разведения были сделаны автоматически. Производили измерения вязкости при пяти различных концентрациях при 25 °С. ХВ [дл/г] определяли обычным способом путем экстраполяции вязкости на бесконечное разбавление. Диапазон погрешности составляет приблизительно +/- 2 дл/г.

Этап [1] – Предоставление водного полимерного геля

В ходе этапа [1] получают водный полимерный гель, содержащий 15% - 45 мас.% водорастворимого полимера, причем водорастворимый полимерный гель

можно получить полимеризацией водного раствора, содержащего водорастворимые моноэтилен-ненасыщенные мономеры.

Концентрация мономеров в водном растворе мономера более или менее соответствует концентрации полимера в водном полимерном геле. В частности, концентрация мономеров в водном растворе мономера составляет 15 мас.% - 45 мас.%, причем проценты рассчитаны по отношению к сумме всех компонентов водного раствора мономера. Соответственно, содержание мономера в водном растворе мономера может составлять 20 - 45 мас.%, желательно 20 - 40 мас.%, предпочтительно 20 - 35 мас.% и, например, 20 - 25 мас.%.

«Предоставление водного полимерного геля» означает, что водный полимерный гель доступен на объекте, где осуществляют способ согласно настоящему изобретению. В еще одном варианте осуществления изобретения полимеризация водного раствора, содержащего моноэтилен-ненасыщенные мономеры, может проводиться на одном и том же объекте. В другом варианте осуществления изобретения полимеризацию можно проводить на другом объекте, и водный полимерный гель перевозят на объект выполнения способа согласно изобретению. В этом варианте осуществления полимеризацию целесообразно проводить в полимеризационной установке, которая может перевозиться. После полимеризации полимеризационную установку, заполненную водным полимерным гелем, можно перевезти на другой объект, где осуществляют способ согласно настоящему изобретению.

Предпочтительно водный раствор мономера полимеризуют в адиабатических условиях. Такой метод полимеризации также кратко именуется специалистами «адиабатическая гель-полимеризация». Перемешивание в реакторах для адиабатической гель-полимеризации не осуществляют. Из-за относительно высокой концентрации мономера используемый водный раствор мономера в способе полимеризации затвердевает, в результате чего получают водный полимерный гель.

Термин «адиабатический» известен специалистам и означает процесс, при котором система не обменивается теплотой с окружающим пространством. Очевидно, что такие идеальные условия трудно осуществимы на практике в химическом производстве. Следовательно, в контексте настоящего изобретения

термин «адиабатический» означает «практически адиабатический», т.е. означает, что реактор в ходе полимеризации не получает какого-либо тепла извне в ходе полимеризации, то есть не нагревается, и реактор не охлаждается. Тем не менее, специалисту понятно, что в соответствии с внутренней температурой реактора и температурой окружающей среды через стенку реактора определенные количества тепла могут выделяться или поглощаться из-за температурных градиентов, однако этот эффект естественно играет все меньшую роль с увеличением размера реактора. При полимеризации водного раствора мономера выделяется тепло полимеризации. Из-за адиабатических условий реакции в ходе полимеризации температура смеси полимеризации поднимается.

Полимеризацию водного раствора мономера, содержащего моноэтиленненасыщенные мономеры, выполняют в присутствии подходящих инициаторов радикальной полимеризации. Специалистам известны соответствующие инициаторы радикальной полимеризации, в частности, адиабатической гелеполимеризации. Перед полимеризацией водный раствор мономера необходимо инертизировать общеизвестным способом.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения для инициации полимеризации используются окислительно-восстановительные инициаторы. Окислительно-восстановительные инициаторы могут иницировать свободнорадикальную полимеризацию даже при температурах менее +5 °С. Примеры окислительно-восстановительных инициаторов известны специалистам и включают системы на основе $Fe^{2+}/Fe^{3+} - H_2O_2$, Fe^{2+}/Fe^{3+} -алкилгидропероксидов, системы на основе алкилгидропероксидов - сульфита, например, трет-бутилгидропероксид - сульфит натрия, пероксидов - тиосульфата или алкилгидропероксидов - сульфидатов, например, алкилгидропероксиды/гидроксиметан-сульфинаты, например, трет-бутилгидропероксид - гидроксиметан-сульфинат натрия. Кроме того, могут использоваться водорастворимые азоинициаторы. Азоинициаторы предпочтительно являются полностью растворимыми в воде, но при этом достаточно, чтобы они растворялись в растворе мономера в необходимом количестве. К примерам подходящих азоинициаторов можно отнести 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан]дигидрохлорид, 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид, 2,2'-азобис[N-(2-карбоксиэтил)-2-метилпропионамидингидрат], 2,2'-азобис{2-[1-(2-гидроксиэтил)-2-имидазолин-2-

ил]пропан} дигидрохлорид, 2,2'-азобис(1-имино-1-пирролидино-2-этилпропан) дигидрохлорид или азобис(изобутиронитрил).

В одном из вариантов осуществления изобретения используют комбинацию, по меньшей мере, одного окислительно-восстановительного инициатора и, по меньшей мере, одного азоинициатора. Окислительно-восстановительный инициатор эффективно инициирует полимеризацию уже при температуре менее +5 °С. Когда реакционная смесь нагревается, азоинициаторы также разлагаются и инициируют полимеризацию.

Помимо мономеров и инициаторов к водному раствору мономера также могут добавляться добавки и вспомогательные вещества. К примерам таких дополнительных добавок и вспомогательных веществ можно отнести основания и кислоты, комплексообразующие агенты, пеногасители, поверхностно-активные вещества или стабилизаторы.

Радикальная полимеризация начинается после добавления растворов инициатора к водному раствору мономера, в результате чего образуется водный полиакриламидный гель. Из-за тепла полимеризации, которое вырабатывается в ходе полимеризации, и адиабатических условий реакции температура в блоке полимеризации поднимается.

Температура водного раствора мономера перед началом полимеризации не должна превышать 30°C и предпочтительно может составлять от -5°C до +5°C. В ходе полимеризации температура может повышаться до уровня от 50°C до 95°C, например, от 55°C до 70°C.

Полимеризацию можно проводить в полимеризационной установке объемом 1 - 40 м³, предпочтительно 5 - 40 м³ и, например, 20 - 30 м³. Полимеризационная установка может быть в исполнении для перевозки, благодаря чему ее можно транспортировать, например, с использованием грузовых автомобилей или железнодорожных вагонов.

Полимеризационная установка может иметь цилиндрическую или коническую форму. В одном варианте осуществления полимеризационная установка имеет цилиндрическую верхнюю часть, а ее нижняя часть имеет коническую форму. В нижней части находится нижнее отверстие, которое можно открывать и закрывать. Помимо отверстия на нижнем торце полимеризационная

установка включает одно или несколько отверстий для подачи водного раствора мономера, растворов инициатора, газов, таких как азот, или других добавок. После полимеризации через отверстие осуществляется удаление образовавшегося полиакриламидного геля, например, посредством подачи давления газа. Кроме того, полимеризационные установки в исполнении для транспортировки могут включать такие средства, как ножки или аналогичные элементы, позволяющие установить полимеризационную установку в вертикальном положении. Их можно транспортировать в горизонтальном положении.

Этап [2] Измельчение и смешивание водного полимерного геля с водной жидкостью

В ходе этапа [2] водный полимерный гель измельчают и смешивают с водной жидкостью, за счет чего получают водную смесь, включающую водную жидкость, содержащую растворенный водный полимер и нерастворенные кусочки водного полимерного геля.

В одном варианте осуществления водная жидкость содержит воду. Термин «вода» включает любой вид воды, такой как опресненная вода, пресная вода или вода, содержащая соли, например, рассолы, морская вода, пластовая вода или их смеси. Помимо воды, водная жидкость может содержать органические растворители, смешиваемые с водой, однако количество воды по отношению к общему количеству водной жидкости должно составлять, по меньшей мере, 70 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 90 мас.%, более предпочтительно, по меньшей мере, 95 мас.%. В предпочтительном варианте осуществления изобретения водная жидкость содержит только воду в качестве растворителя. К примерам органических растворителей, смешивающихся с водой, можно отнести одноатомные спирты, такие как метанол, этанол, н-пропанол или изопропанол, или многоатомные спирты, такие как гликоль, диэтиленгликоль или триэтиленгликоль. Водная жидкость может также при необходимости содержать добавки, такие как, например, поверхностно-активные вещества, комплексообразующие агенты, основания, кислоты и другие подобные добавки. Тип и количества таких добавок могут быть подобраны в соответствии с целевым применением водной смеси.

В особых случаях в другом варианте осуществления под термином «водная жидкость» может пониматься «гидрофильная жидкость», т.е. она не содержит воду,

а включает только органические жидкости, которые смешиваются с водой. Примеры таких растворителей уже упоминались выше. Предпочтительно можно использовать водную жидкость, содержащую воду, как подробно описано выше, более предпочтительно водную жидкость, содержащую только воду в качестве растворителя.

Должен использоваться блок измельчения

Этап [2] включает пропускание водного полимерного геля через установку измельчения.

Блок измельчения содержит, по меньшей мере,

- проточную камеру (3), имеющую входное отверстие (5) и выходное отверстие (6) для водной жидкости,
- входное отверстие (1) для подачи геля, соединенное с проточной камерой (3),
- листообразный формовочный инструмент (2), который отделяет проточную камеру (3) от входного отверстия (8) для подачи геля, содержащий множество перфорационных отверстий (7) диаметром d ,
- вращающееся режущее устройство (4), расположенное внутри проточной камеры (3), причем расстояние между режущей кромкой вращающегося режущего устройства и поверхностью листообразного формовочного инструмента составляет ≤ 1 мм,
- привод для вращения режущего устройства (4), и
- средство для продавливания водного полимерного геля через листообразный формовочный инструмент (2).

Схематический чертеж одного из вариантов осуществления используемого блока измельчения показан на Фигуре 1.

Проточная камера (3) представляет собой сердце блока измельчения. В ходе функционирования водная жидкость протекает через проточную камеру. Водный гель вводят в проточную камеру через формовочный инструмент, полученный гель режут вращающимися режущими устройствами, расположенными внутри

проточной камеры, и полученные кусочки геля транспортируют из проточной камеры потоком водной жидкости.

В проточной камере (3) имеется входное отверстие (5) и выходное отверстие (6) для водной жидкости. В одном варианте осуществления, показанном на Фигуре 1, входное отверстие (5) расположено на нижнем конце проточной камеры, а выходное отверстие (6) – на верхнем, но, конечно, возможны и другие варианты расположения. Входное отверстие (5) соединено с источником водной жидкости, например, с емкостью для хранения водной жидкости. Соединение может представлять собой трубу (шланг). Водная жидкость может быть удалена из резервуара для хранения и транспортирована к входному отверстию (5) с помощью насоса. Выходное отверстие (6) соединено с оборудованием для проведения этапа [3] (таким как, например, сосуд с мешалкой или без мешалки), например, посредством трубы. Труба может содержать дополнительные смесительные элементы, такие как, например, статические смесители, для обеспечения перемешивания и растворения.

Кроме того, проточная камера соединена с входным отверстием (8) для подачи геля. Входное отверстие подачи геля может быть представлено, например, трубой. Входное отверстие (1) для подачи геля отделено от проточной камеры (3) листообразным формовочным инструментом (2), имеющим множество перфорационных отверстий (7). Водный полимерный гель (8), введенный во входное отверстие (1) для подачи геля, проходит через перфорационные отверстия (7) в проточную камеру (3), образуя таким образом нити геля.

Блок измельчения также содержит средства для продавливания водного полимерного геля через листообразный формовочный инструмент (2) в проточную камеру (3). В качестве примеров таких средств можно привести насос, например, двухшнековый насос, винтовой насос, шестеренчатый насос или экструдер. В одном варианте осуществления изобретения используют насос, предпочтительно двухвинтовой насос, винтовой насос и шестеренчатый насос.

Водный полимерный гель может предоставляться в сосуде, который соединен с входным отверстием средства для продавливания водного полимерного геля через листообразный формовочный инструмент, например, трубой, и водный

полимерный гель может быть выдавлен из такого сосуда в входное отверстие под напором давления газа, такого как, например, сжатый воздух.

Блок измельчения дополнительно содержит вращающиеся режущие устройства (4), например, вращающиеся ножи, расположенные внутри проточной камеры (3), которые разрезают сформированные нити геля на куски. Режущее устройство соединено с вращаемой осью. В одном варианте осуществления режущие устройства, такие как ножи, непосредственно соединены с осью. Предпочтительно к оси подсоединено множество ножей. В других вариантах осуществления вращаемая ось может быть соединена с опорой, например, с круглым диском, к которому присоединены режущие устройства, например, ножи. Расстояние между режущей кромкой режущего устройства, например, ножей, и поверхностью листообразного формовочного инструмента (2), обращенной к проточной камере (3), предпочтительно составляет ≤ 1 мм, например, $\leq 0,4$ мм. В некоторых вариантах осуществления вращающиеся режущие устройства соприкасаются с поверхностью формовочного инструмента. Кроме того, узел измельчения содержит привод для вращения режущего устройства (4). Привод может быть соединен с режущим устройством непосредственно осью, а проточная камера (3) имеет проход для оси.

Проточная камера (3) в принципе может иметь любую форму и размер. Предпочтительно, чтобы он был как можно меньше. В обязательном порядке он должен быть достаточно большим, чтобы в него проходило вращающееся режущее устройство. Однако его размеры не должны слишком сильно превышать диаметр вращающегося режущего устройства. Такая конструкция обеспечивает достаточный поток водной жидкости в проточной камере. Предпочтительно проточная камера имеет цилиндрическую форму.

Один предпочтительный вариант проточной камеры (3) показан на Фигуре 2. Проточная камера (3) имеет цилиндрическую форму. Входное отверстие (5) для водной жидкости расположено на нижней стороне боковой поверхности цилиндра, а выходное отверстие (6) для водной жидкости на верхней стороне боковой поверхности. Выходное отверстие (6) и входное отверстие (5) могут быть расположены напротив друг друга, как показано на Фигуре 2, но при этом, конечно же, возможны и другие варианты расположения. Входное отверстие (1) для подачи геля расположено в задней части цилиндра, а ось вращательного режущего

устройства (4) проходит через переднее основание цилиндра. Предпочтительно соотношение x/y диаметра x цилиндрической проточной камеры и диаметра вращательного режущего устройства должно составлять от 1,1 до 2.

Водный полимерный гель (8), который вводят во входное отверстие (1) для подачи геля должен проходить через перфорационные отверстия (7) листообразного формовочного инструмента (2), тем самым формируя нити полимерного геля.

Термин «листообразный» означает, что толщина формовочного инструмента меньше его диаметра. Он может быть пластинообразным, т.е. иметь ровные поверхности, а может и не иметь ровной поверхности. Листообразный формовочный инструмент (2) отделяет входное отверстие (1) для подачи геля от проточной камеры (3). Его контур соответствует форме входного отверстия (1) для подачи геля. Для типичного случая, когда входное отверстие подачи геля представляет собой трубу, листообразный формовочный инструмент (2) имеет круглую форму.

Форма перфорационных отверстий в формовочном инструменте отдельно не ограничена. В качестве примеров можно привести перфорации круглой, эллипсоидальной, треугольной или четырехугольной формы, такие как квадратные, прямоугольные или ромбические перфорационные отверстия, перфорационные отверстия пятиугольной, шестиугольной или звездообразной формы, а также продольные перфорационные отверстия, такие как прорези. Перфорационные отверстия могут быть цилиндрическими, однако также они могут быть и коническими. Предпочтительно перфорационные отверстия имеют круглую форму.

Диаметр d перфорационных отверстий (7) предпочтительно составляет 1 - 10 мм, в частности, 2 - 10 мм, например, 3 мм - 8 мм. Для перфорационных отверстий некруглой формы термин «диаметр» относится к самому длинному размеру соответствующего перфорационного отверстия. В случае с коническими перфорационными отверстиями диаметр измеряется со стороны формовочного инструмента, обращенной к проточной камере. В одном из вариантов осуществления изобретения перфорационные отверстия (7) являются круглыми и имеют диаметр 2 - 10 мм, например, 3 мм - 8 мм или 4 - 6 мм.

В листообразном формовочном инструменте (2) имеется множество перфорационных отверстий. Количество перфорационных отверстий может быть подобрано квалифицированным специалистом в соответствии с его/ее потребностями.

В одном варианте осуществления перфорационные отверстия распределены по всей площади листообразного формовочного инструмента (2), предпочтительно пластинообразного. Такая конструкция приводит к неравномерному распределению размера гранулометрического состава частиц геля, поскольку скорость, с которой гель выходит из перфорационных отверстий (7), более или менее постоянна для всех перфорационных отверстий, в то время как эффективная скорость вращающегося режущего устройства ниже в местах неподалеку от центра, и выше в местах, более удаленных от него.

В предпочтительном варианте перфорационные отверстия (7) расположены так, что они находятся на одинаковом удалении от центра листообразного формовочного инструмента (2). При таком варианте осуществления эффективная скорость ножей одинакова для каждого из перфорационных отверстий, и, следовательно, получается более равномерное распределение частиц геля. Такое расположение перфорационных отверстий схематично показано на Фигуре 3 (вид сверху). Предпочтительно перфорации расположены так же, как и на внешних участках формовочного инструмента. Для круглого формующего инструмента, имеющего радиус k , расстояние центров перфорационных отверстий от центра формовочного инструмента должно быть не менее $0,5*k$, например, от $0,5*k$ до $0,9*k$.

Разумеется, возможны и другие варианты расположения перфорационных отверстий, например, расположение всех перфорационных отверстий в определенной кольцевой секции круглого формовочного инструмента.

На Фигуре 4 схематично показан вид в профиль листообразного формовочного инструмента (2), в котором перфорационные отверстия (7) расположены на равном удалении от его центра. Вращающееся режущее устройство (4) содержит множество ножей (9).

На Фигуре 5 схематично показан другой вариант осуществления вращающегося режущего устройства (4). Вращающееся режущее устройство (4)

включает опору (10), например, круглый диск, к которому присоединено множество ножей (11). Предпочтительно ножи изогнуты по направлению вращения. Распределение нарезанных ломтиков в водной жидкости может поддерживаться вытесняющим устройством, которое закрывает центр формовочного инструмента. Такой вариант осуществления изобретения показан на Фигуре 6.

В одном из вариантов осуществления изобретения блок измельчения может быть подсоединен непосредственно к полимеризационной установке. Для этой цели отверстие, предпочтительно донное отверстие в полимеризационной установке, может быть соединено с насосом, и водный полимерный гель может передаваться непосредственно через отверстие в полимеризационной установке во входное отверстие (8) для подачи геля блока измельчения. Извлечение водного полимерного геля из реактора может обеспечиваться известным способом посредством давления на гель, в частности, посредством использования давления газа.

Эксплуатация блока измельчения

Блок измельчения в соответствии с описанием выше используют для измельчения и смешивания водного полимерного геля с водной жидкостью. Эксплуатация блока измельчения схематично показана на Фигуре 7.

В осуществления способа по настоящему изобретению поток водной жидкости вводят в проточную камеру (3) через входное отверстие (5), после чего он покидает проточную камеру через выходное отверстие (6).

Водный полимерный гель вводят во входное отверстие (8) для подачи геля под давлением, достаточным для его прохождения через перфорационные отверстия (7) листообразного формовочного инструмента (2), тем самым формируя нити полимерного геля. Давление, которое должно применяться, сможет подобрать специалист в данной области, и оно может составлять, например, $25 \cdot 10^5$ Па.

Нити полимерного геля, сформированные в указанном выше порядке, разрезаются вращающимся режущим устройством на кусочки, после чего эти кусочки диспергируются в водной жидкости, протекающей через проточную камеру. Процесс диспергирования поддерживается режущим устройством, вращающимся в проточной камере (3). Хотя полученный продукт в основном

представляет собой дисперсию кусочков геля в водной жидкости, некоторое количество водорастворимого полимера неизбежно растворяется в водной жидкости уже в проточной камере (3). Как будет показано в экспериментальной части, количества, уже растворенные в проточной камере, могут быть значительными. Таким образом полученный продукт представляет собой водную смесь, содержащую водную жидкость, содержащую растворенный водный полимер и кусочки нерастворенного водного полимерного геля.

В способе по настоящему изобретению скорость вращения режущего устройства (4) и скорость нитей полимерного геля, выходящих через перфорационные отверстия (7), регулируются таким образом, чтобы нити полимерного геля разрезались на ломтики, имеющие толщину s , причем $s/d < 1$, например, от 0,01 до 0,9 d – это диаметр нити полимерного геля, соответствующий диаметру перфорационных отверстий (7). В одном из вариантов осуществления изобретения значение s/d находится в диапазоне от 0,01, до 0,1. При разрезании нитей на ломтики создается большая площадь поверхности, которая способствует быстрому растворению и значительно облегчает гомогенизацию на следующем этапе [3], а также обеспечивает быстрое образование водной полимерной композиции.

Водная смесь, содержащая водную жидкость, содержащую растворенный водный полимер и нерастворенный водный полимерный гель, удаляют из проточной камеры через выходное отверстие (6) в виде непрерывного потока.

Чтобы обеспечить хороший перенос частиц водного геля, поток водной жидкости, поступающей во входное отверстие (5), регулируют таким образом, что получаемая водная жидкость, содержащая растворенный водный полимер и кусочки нерастворенного водного полимерного геля, выводимого через выходное отверстие (6), является турбулентной.

Общее количество водной жидкости, используемой на этапе [2], может быть отрегулировано специалистом в данной области. Естественно, существует верхний предел количества используемой воды, который зависит от желаемой концентрации конечного продукта, имеющего концентрацию полимера менее 15 мас.% по отношению к сумме всех компонентов.

В одном из вариантов осуществления изобретения уже на этапе [2] добавляют все количество водной жидкости, необходимое для достижения желаемой конечной концентрации.

В других вариантах осуществления добавляют только часть водной жидкости, необходимой для достижения желаемой конечной концентрации, а остальную часть добавляют в ходе этапа [3]. Однако, как правило, не менее 30 мас.% от общего количества необходимой воды следует добавить уже в ходе этапа [2], например, 30 мас.% - 99 мас.%, 50 мас.% - 99 мас.% или 80 мас.% - 99 мас.%.

Этап [3] Гомогенизация

В ходе этапа [3] выполняют гомогенизация водной смеси, полученной на этапе [2], с получением в результате этого водной полимерной композиции, содержащей, по меньшей мере, водную жидкость и водорастворимый полимер, причем концентрация полимера составляет менее 15 мас.% по отношению к сумме всех компонентов водной полимерной композиции.

В зависимости от таких параметров, как химический состав, молекулярная масса и концентрация, водная полимерная композиция может также представлять собой раствор или твердое вещество (мягкой консистенции). Как правило, концентрат имеет пластичность, допускающую транспортировку насосом. Обычно концентрация водной полимерной композиции может составлять от 0,01 % до менее 15 мас.%, предпочтительно от 0,01 % до менее 10 мас.%.

В одном из вариантов осуществления изобретения водная полимерная композиция представляет собой водный раствор полимера, содержащий 0,01% - 2 мас.% полимеров по отношению к сумме всех компонентов водного раствора полимера. Предпочтительно это количество составляет 0,1% - 1 мас.%.

В еще одном из вариантов осуществления изобретения водная полимерная композиция представляет собой водный полимерный концентрат, содержащий 2,1% - 14,9 мас.% полимеров по отношению к сумме всех компонентов водного полимерного концентрата, например, 3,1% - 14,9 мас.%, в частности, 3,1 мас.% - 10 мас.%, предпочтительно 3,1 мас.% - 7 мас.%, например, 4 мас.% - 6 мас.%.

В ходе этапа гомогенизации [3] в идеале должна быть получена однородная смесь полиакриламидов и водной жидкости, т.е. (твердый) раствор. Тем не менее, изобретение не ограничивается таким вариантом осуществления и охватывает

также водные полимерные композиции, которые не являются абсолютно однородными.

Если добавлено не все количество водной жидкости, необходимое для достижения желаемой концентрации водного концентрата полиакриламида (если она имеется) добавляют в ходе этапа [3].

В одном из вариантов осуществления изобретения этап [3] может быть осуществлена путем простого выдерживания смеси, полученной на этапе [2], в подходящем сосуде для гомогенизации без перемешивания. Время, в течение которого смеси дают отстояться, может составлять от минут до нескольких часов, например, от 5 мин до 1 суток, в частности, от 1 ч до 12 ч. Конечно, можно выбрать и более длительное время.

Неожиданно оказалось, что просто дать смеси отстояться достаточно для получения желаемой водной полимерной композиции. При разрезании нитей геля на ломтики, как описано выше, образуются частицы, имеющие высокую удельную площадь, которые способствуют быстрому растворению. Значительное количество водного полимерного геля уже растворяется в проточной камере и при транспортировке смеси по трубе в емкость для продукта, так что получается смесь частиц водного полимерного геля в водном растворе полимера, которая уже обладает значительной вязкостью. В результате этого частицы водного полимерного геля не осаждаются, а остаются диспергированными в водной фазе. Если ломтики не нарезаны, частицы начинают осаждаться и не могут быть гомогенизированы лишь за счет того, что им дадут отстояться.

Этап [3] может выполняться как отдельный этап, но также может быть объединен и с другими этапами способа.

В одном из вариантов осуществления изобретения способ включает дополнительный этап [4] транспортировки водной полимерной композиции с объекта, где она была получена, на другой объект в подходящем транспортном блоке. Если следует такой этап транспортировки [4], то этап [3] целесообразно проводить путем заполнения используемого на этапе [4] транспортного блока смесью, полученной на этапе [2]. Преимущество этого варианта осуществления изобретения состоит в том, что время транспортировки может использоваться для выполнения гомогенизации.

В других вариантах осуществления смесь, полученная на этапе [2], может дополнительно перемешиваться с использованием подходящих средств. Если водная полиакриламидная композиция имеет не слишком высокую вязкость, при которой возможно перемешивание, для гомогенизации можно использовать сосуд с мешалкой. Естественно, такой вариант осуществления подходит, в частности, для более разбавленных композиций, таких как водные растворы полимеров, содержащие 0,01 - 2 мас.% полимеров, как указано выше.

Другие варианты осуществления включают использование статических смесителей. В соответствии с одним из вариантов осуществления может осуществляться циркуляция смеси с использованием циркуляционных насосов. При необходимости, контур может включать один или несколько статических смешивающих устройств. Дополнительные примеры включают в себя обработка в барабане, встряхивание или любой метод смешивания, известный специалистам для высоковязких жидкостей, например, с использованием винтовых насосов кавитационного типа. В одном варианте смесь, полученную на этапе [2], гомогенизируют путем ее наполнения в сосуд, оборудованный смесительным контуром, который может содержать от одного до нескольких статических смесителей. Скорость цикла может составлять от 10 до 100 % объема резервуара для хранения в час, например, от более 20 до 40 %.

При наличии этапа транспортировки [4], в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения транспортный блок, например, грузовик, может содержать вращающийся барабан. Грузовые автомобили с вращающимися барабанами для транспортировки бетона известны в данной области техники. Гомогенизация может осуществляться во время транспортировки путем вращения барабана.

Дальнейшие этапы, выполняемые по желанию

Способ согласно настоящему изобретению, при необходимости, может включать дополнительный технологический этап.

В одном из вариантов осуществления изобретения способ включает дополнительный этап [4] транспортировки водной полимерной композиции из точки А в точку В.

Точка А – это место, где изготавливают водные полимерные композиции. Установка для выполнения способа может быть как стационарной, так и передвижной модульной установкой, которая может устанавливаться в месте, близком к потребителям водной полимерной композиции, т.е. на нефтяном месторождении или рядом с ним.

Точки В представляют собой объект использования водной полимерной композиции, например, на нефтяной скважине.

Транспортировка может осуществляться путем перекачки водной полимерной композиции по трубопроводу из точки А в точку В. Трубопровод может включать ряд насосов для поддержания давления. Трубопроводный транспорт является особенно подходящим, если водная полимерная композиция представляет собой водный полимерный раствор, содержащий 0,01 % - 2 мас.% полимеров. Предпочтительные варианты осуществления изобретения уже были раскрыты выше.

В еще одном варианте осуществления изобретения транспортировку осуществляют путем наполнения водной полимерной композицией подходящего транспортного блока и перевозки транспортного блока из точки А в точку В. Перевозка в транспортном блоке является особенно подходящей, если водная полимерная композиция представляет собой водный полимерный концентрат, содержащий 2,1 % - 14,9 мас.% полимеров. Предпочтительные варианты осуществления изобретения уже были раскрыты выше.

Блок транспортировки может иметь объем 1 м^3 - 40 м^3 , в частности, 5 м^3 - 40 м^3 , например, 20 м^3 - 30 м^3 . В качестве примеров соответствующих блоков транспортировки можно привести емкости, включающие, по меньшей мере, одно отверстие, контейнеры-цистерны или опрокидные емкости.

Транспортировка может осуществляться любым видом транспорта, подходящим для перевозки транспортного блока, например, с использованием грузовых автомобилей, железнодорожных вагонов или судов. В одном варианте осуществления транспортировку осуществляют с использованием грузовых автомобилей. Транспортный блок также может быть закреплен на грузовом автомобиле.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения транспортный блок может представлять собой контейнер-цистерну ISO. Обычные размеры ISO-контейнеров указаны выше.

В еще одном варианте осуществления можно использовать цистерны, закрепленные на грузовом автомобиле. В соответствии с одним из вариантов осуществления цистерны включают выпускное отверстие в задней части грузового автомобиля. Чтобы удаление содержимого цистерны происходило более эффективно, цистерна может наклоняться. В соответствии с еще одним из вариантов осуществления цистерна включает выпускное отверстие в нижней части. Кроме того, цистерна может включать конус в нижней части и выпускное отверстие на нижнем конце конуса. Цистерна также может вращаться, чтобы концентрат мог гомогенизироваться в ходе транспортировки. Например, для транспортировки концентрата можно использовать бетономешалку.

Заполнение водным концентратом полиакриламида блока транспортировки, может осуществляться путем закачки.

Время транспортировки, то есть время транспортировки транспортного блока, заполненного водным концентратом полиакриламида, может значительно варьироваться в зависимости от расстояния между локациями А и В. Оно может составлять от минут до нескольких дней, например, от 1 часа до 28 дней, в частности, от 2 часов до 14 дней, в частности, от 5 часов до 7 дней.

Применение водных полиакриламидных растворов

Водные полимерные растворы, производство которых осуществляется в соответствии с настоящим изобретением, предпочтительно водные растворы полиакриламида, могут использоваться для различных целей, например, в ходе добычи полезных ископаемых, на нефтяных месторождениях, при очистке воды, очистке сточных вод, при производстве бумаги и в сельском хозяйстве.

Для применения водные полимерные растворы, предпочтительно водные растворы полиакриламида могут использоваться сами по себе, или они могут использоваться в виде составов с добавлением дополнительных компонентов. Определенный состав водных полимерных растворов может быть подобран специалистом в соответствии с целевым применением полимерного раствора.

Преимущества способа по настоящему изобретению

Настоящее изобретение предлагает способ получения водных полимерных композиций, обладающий преимуществами. Используемый блок измельчения крайне компактен и поэтому особенно подходит для мобильных установок. Резка нитей геля на кусочки существенно облегчает способ получения однородной водной полимерной композиции.

Считается, что приведенные ниже примеры дополнительно иллюстрируют изобретение:

Методы испытаний

Измерение содержания твердых частиц

Содержание твердых частиц в геле измеряют с использованием метода сушки в шкафу. В связи с этим определенные кусочки геля взвешивали на алюминиевых пластинах в трех экземплярах и сушили при 110°C в течение 12 часов. В отличие от теоретического значения, измеренное значение всегда было примерно на 2% выше из-за захваченной полимером остаточной воды.

Композиция буфера pH 7

В мерную колбу объемом 5 л загружают $583,3 \pm 0,1$ г хлорида натрия, $161,3 \pm 0,1$ г гидроортофосфата замещенного натрия $\cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ и $7,80 \pm 0,01$ г дигидрофосфата натрия $\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ и 4 л дистиллированной воды. Раствор перемешивают до полного растворения и доливают дистиллированную воду до метки 5 л. Значение pH должно быть $7,0 \pm 0,1$.

Концентрированный раствор буфера^{2*} с показателем pH 7 разбавили дистиллированной водой в соотношении 1:1 с получением буфера с показателем pH 7.

Измерение вязкости по Брукфильду реометром RS

Использовали раствор водорастворимого полимера с концентрацией 5000 ч./млн. Вязкость измеряли при комнатной температуре с помощью устройства Brookfield R/S, оснащенного 45-миллиметров бобышкой с чашеобразной геометрией, при скорости сдвига 100 s^{-1} . Среднее значение берется через 3 минуты измерений.

Диапазон погрешности: ± 5 мПа•с.

Измерение вязкости по Брукфильду ротационным вискозиметром

Вязкость смесей, полученных из блока измельчения, измеряли при комнатной температуре с использованием прибора Brookfield RV/DV-II+PX, оснащенного соответствующим шпинделем, при скорости сдвига 5 об/мин. Значение берется через 1 минуту с момента начала измерения. В зависимости от вязкости использовались разные шпиндели (RV2 < 5000 мПа•с, RV3 < 20000 мПа•с, RV4 < 30000 мПа•с, RV5 < 40000 мПа•с, RV6 < 110000 мПа•с, RV7 > 110000 мПа•с).

Диапазон погрешности: ± 5 %

Измерение характеристической вязкости

Раствор полимера разбавили до 350 ч./млн буфером с показателем pH 7 и ввели. Следующие четыре разведения были сделаны автоматически. Производили измерения вязкости при пяти различных концентрациях при 25 °С с помощью автоматического прибора Lauda iVisc LMV830, оснащенного капиллярной трубкой Уббелоде и ручным инжектором. Значение ХВ [дл/г] было принято на бесконечное разбавление. При единичных измерениях значение измерялось только один раз при концентрации 350 ч./млн.

Диапазон погрешности: ± 2 дл/г

Водный полимерный гель

Для испытаний водный полимерный гель, содержащий сополимер на 75 мольных % акриламида и 25 мольных % акрилата натрия, был синтезирован с применением адиабатической гель-полимеризации. Содержание твердых веществ в водном геле составляло 23 мас.% по отношению к общему количеству водного полимерного геля.

Следующая процедура представляет собой лабораторный синтез в масштабе 3,5 кг, но синтез можно проводить таким же образом в экспериментальном масштабе (например, в масштабе 300 кг) или в производственном масштабе (например, в масштабе 20 000 кг).

Мензурку объемом 5 л с магнитной мешалкой, pH-метром и термометром заполнили 1600 г дистиллированной воды, 702 г акрилата натрия (35 мас.% в воде) и 1071,7 г акриламида (52 мас.% в воде). Затем добавили 10,5 г пентанатриевой

соли диэтилентриаминпентауксусной кислоты (Trilon® C; 5 мас.% в воде) и 4 г стабилизатора, 2-меркаптобензотиазола натрия (Na-MBT; 50 мас.% в воде).

После доведения pH до 6,4 серной кислотой (20 мас.% в воде) и добавления остального количества воды для достижения необходимой концентрации мономера 23 мас.% (общее количество воды 1690 г минус количество уже добавленной воды, минус необходимое количество кислоты) раствор мономера доводили до температуры приблизительно 3 °С. Раствор переносили в сосуд Дьюара, вставили датчик для регистрации температуры, а затем колбу продували азотом в течение 45 минут. Полимеризацию инициировали при 0 °С с использованием 21 г 10% водного раствора 2,2'-азобис (2-метилпропионамидин)дигидрохлорида (Wako V-50; 10 ч t_{1/2} в воде 56 °С), 1,75 г трет-бутилгидропероксида (1 мас.% в воде) и 1,05 г 1% раствора сульфита натрия. С началом полимеризации температура повысилась до > 60 °С в течение примерно 60 мин. Был получен твердый блок полимерного геля. После полимеризации блок геля инкубировали в течение 4 ч. при 60 °С. Затем блок разрезали на более крупные части и запечатали в пластиковые пакеты до проведения дальнейших испытаний.

Блок измельчения

Для испытаний использовали доступное в продаже на рынке устройство для подводной грануляции термопластичных полимеров, которое было адаптировано для использования в настоящем изобретении.

На Фигуре 8 показан вид спереди открытой проточной камеры (3), имеющей входное (5) и выходное (6) отверстие для водной жидкости. Проточная камера имеет круглую форму и диаметр около 35 см, впускной и выпускной трубопроводы имеют диаметр около 8 см каждый. На задней стороне проточной камеры расположен листообразный формовочный инструмент (2), который содержит множество круглых перфорационных отверстий (7), расположенных по кругу. Количество и диаметр перфорационных отверстий менялись в ходе проведения тестов. Подробная информация приведена в таблицах ниже. Водный полимерный гель прижимается прессом с тыльной стороны через листообразный формовочный инструмент.

Для продавливания водного полимерного геля через листообразный формовочный инструмент использовали два разных устройства:

В первом варианте осуществления блок измельчения оснащен двухшнековым экструдером, и водный полимерный гель вручную подается в загрузочную воронку двухшнекового экструдера. По сути это установка для известного варианта использования устройства для грануляции термопластичных полимеров.

Во втором варианте осуществления блок измельчения приспособлен для измельчения водных полимерных гелей. Вместо двухшнекового экструдера блок измельчения оснащен двухшнековым насосом. Входное отверстие двухшнекового насоса соединено с сосудом, содержащим водный полимерный гель. Во время работы с помощью сжатого воздуха водный полимерный гель может выдавлироваться из сосуда во входное отверстие двухшнекового насоса, который выдавливает гель через листообразный формовочный инструмент (2) в проточную камеру (3).

На Фигуре 9 показана проточная камера (3) с вращающимся режущим устройством (4). На оси вращения закреплено множество ножей (9). Использовались режущие устройства, содержащие 8 или 12 ножей. Внешний диаметр вращающегося режущего устройства составляет около 34,5 см. Во время работы вращающееся режущее устройство помещается в проточную камеру, а открытая сторона закрывается передней пластиной, которая содержит водонепроницаемый проход для вращающейся оси. Толщина кусочков водного полимерного геля определяется скоростью стечения геля через перфорационные отверстия

Водная жидкость поступает в проточную камеру через входное отверстие (5), а смесь раствора водорастворимого полимера в водной жидкости и нерастворенных кусочков геля выходит из проточной камеры через выходное отверстие (6). Выходное отверстие посредством трубы соединено с емкостью для продукта. В емкости для продукта этап гомогенизации [3] выполняют путем простого выдерживания смеси. Труба содержит точку отбора проб, которая может использоваться для отбора проб смеси, протекающей через трубу.

Испытания на измельчение

Были проведены две серии испытаний:

В рамках первой серии испытаний (Примеры 1 - 5) Использовали блок измельчения согласно первому варианту осуществления, как описано выше, т.е. блок измельчения, оборудованный двухшнековым экструдером с ручной подачей. Для испытаний использовали водопроводную воду комнатной температуры для растворения водного полимерного геля. В ходе испытаний варьировались размер и количество перфорационных отверстий в листообразном формовочном инструменте, расход геля и расход воды. Подробные рабочие параметры примеров 1 - 5 представлены в Таблице 1 ниже.

Каждое из испытаний давало смесь кусочков водного полимерного геля в водном растворе водорастворимого полимера, который оставляли в сосуде для гомогенизации.

Во второй серии испытаний (Примеры 6 - 12) использовали блок измельчения в соответствии со вторым вариантом осуществления согласно описанию, т.е. блок измельчения, который включает двухшнековый насос и емкость для геля, из которой осуществляют подачу на насос. Подробные рабочие параметры экспериментов представлены в Таблице 2 ниже.

Свойства полученных смесей оценивали с использованием следующих методов:

Измерения вязкости в зависимости от времени.

Растворение водного полимерного геля контролировали путем измерения вязкости по Брукфильду полученной смеси как функции времени ротационным вискозиметром. Чем выше вязкость, тем больше водного полимерного геля было растворено. Наконец, вязкость больше не увеличивается, а достигает плато, что указывает на полное растворение. Для измерения образцы для испытаний были взяты из трубы для продукта, как указано выше, и им дали отстояться. Вязкость в первый раз измеряли сразу после отбора пробы, а затем измерения проводили в разное время.

Изменение вязкости в зависимости от времени для Примеров 1 - 5 показано в Таблице 3 и графически представлено на Фигуре 11, а для Примеров 6 - 12 в Таблице 4 и на Фигуре 10.

Пример №		1	2	3	4	5
Поток геля в проточную камеру	кг/ч геля (23%)	274	121	164	453	615
Поток воды через проточную камеру	кг/ч	2000	2000	2000	3000	3000
Давление геля	бар	20	35	23	17	21
Количество круглых перфорационных отверстий		10	30	20	30	20
Диаметр перфорационных отверстий d	мм	4,5	2	3,2	4,5	4,5
Количество ножей		12	12	12	12	12
Скорость вращения режущего устройства	об/мин	2000	2000	2000	2000	2000
Количество геля на перфорационное отверстие	кг/ч	27,40	4,03	8,18	15,09	30,73
Скорость потока геля через перфорационные отверстия	м/с	0,48	0,36	0,28	0,26	0,54
Масса на кусочек геля	г	0,019	0,003	0,006	0,010	0,021
Толщина кусочков c	мм	0,30	0,22	0,18	0,16	0,34
Отношение толщины к диаметру s/d		0,07	0,11	0,06	0,04	0,07
Измеренная концентрация полимера после растворения	мас.%	2,85	1,33	1,77	3,11	4,07

Таблица 1: Рабочие параметры испытаний серии 1

Пример №		6	7	8	9	10	11	12
Поток геля в проточную камеру	кг/ч геля (23%)	500	510	801	1050	1105	427	506
Поток воды через проточную камеру	кг/ч	3000	2000	4000	3000	3000	3000	2000
Количество круглых перфорационных отверстий		80	80	80	80	80	80	80
Диаметр перфорационных отверстий d	мм	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
Количество ножей		8	8	8	8	8	8	8
Скорость вращения режущего устройства	об/мин	1500	1500	2500	2500	2000	2500	3300
Количество геля на перфорационное отверстие	кг/ч	6,26	6,37	10,01	13,12	13,81	5,34	6,32
Скорость потока геля через перфорационные отверстия	м/с	0,13	0,13	0,20	0,26	0,28	0,11	0,13
Масса на кусочек геля	г	0,008	0,011	0,014	0,004	0,004	0,008	0,011
Толщина кусочков c	мм	0,16	0,16	0,15	0,20	0,26	0,08	0,07
Отношение толщины к диаметру s/d		0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,02	0,02
Измеренная концентрация полимера после растворения	мас.%	3,4	4,9	3,99	6,34	6,6	2,95	4,87

Таблица 2: Рабочие параметры серии испытаний 2

	Вязкость по Брукфильду RV				
Пример №	1	2	3	4	5
мин					
0	12000 (10,5%)	2000 (4,5%)	28480 (33,9%)	109000 (62,6%)	92000 (41,6%)
30	60000			178000	229000
60	92000		48800		
90	107000				
120	102000	28160			
150					226000
180				178000	
210					
240	113000				
270					
300					
330		31400			
360					
390					
420	114000				
1200			84000	174000	
1230					
1260					221000
1290					
1320		44800			
1350					
1380					
1410					
1440	114000				

Таблица 3: Вязкость смеси, полученной в Примерах 1-5, в функциональной зависимости от времени (в скобках: % конечной вязкости)

Пример №	Вязкость по Брукфильду RV				
	6	7	8	10	11
min					
0	73600 (43,2%)	57000 (19,5%)	41000 (22,5%)	152000 (31,4%)	14600 (18,5%)
2			86400		
5		111000	142000	262000	23000
10			132000	310000	40800
15	83300			350000	43200
20	110000	166000		436000	51800
25		158000		470000	48700
30	110500		154000	451000	64200
35				468000	59200
40	132000	175000			
45				462000	62400
50			160500		
55					
60				492000	71000
65					
70					
75				506500	72267
80			184000		
85					
90				482333	67267
95					
100		232500	166500		
105					
110					
115					
120	160000	241000		481000	67200
180	151500				72267

185					
190					
195					
200	170500	292500	182000	483333	78800

Таблица 4: Вязкость смеси, полученной в Примерах 6 - 8, 11 и 12, в функциональной зависимости от времени

Пример №	Перфорационные отверстия		Количество геля на перфорационное отверстие [кг/га]	Скорость потока геля через перфорационное отверстие [м/сек.]	Количество твердых веществ	Вязкость по Брукфильду RV [мПа*с]	Вязкость по Брукфильду RS [мПа*с]	Характеристическая вязкость [дл/г]
	№	Диаметр [мм]						
1	10	4,5	27,4	0,48	2,62 %	114000	59	28
5	20	4,5	30,7	0,54	4,08 %	221000	59	30
4	30	4,5	15,1	0,26	3,21 %	174000	58	27
3	20	3,2	8,2	0,28	1,86 %	84000	61	27
2	30	2	4,0	0,36	1,36 %	44800	50	25

Таблица 5: Результаты измерения вязкости

*Водный полимерный гель до обработки

Комментарии к результатам:

В способе по настоящему изобретению нити водного полимерного геля при прохождении через перфорационное отверстие нарезаются на ломтики. В экспериментах отношение толщины к диаметру s/d значительно ниже 1 (все тесты дали значения в диапазоне от 0,02 до 1,1). Таким образом, кусочки водного полимерного геля имеют высокое отношение поверхности к объему и, следовательно, очень быстро растворяются. Значительное количество водного полимера растворяется уже в смесительной камере и в трубе, соединяющей смесительную камеру с емкостью для продукта. Это четко видно из измерений вязкости в таблицах 3 и 4 и на фигурах 10 и 11. Во всех примерах уже начальные значения вязкости при $t=0$ являются значимыми (наименьшее значение – 2000 мПа*с, другие – значительно выше 10 000 ч./млн, для сравнения: вязкость воды при температуре окружающей среды составляет около 1 мПа*с). В Примерах 1 – 4 начальная вязкость находится в диапазоне примерно от 10 до 60 % от конечной вязкости, а в Примерах с 6 по 8, 10 и 11 начальная вязкость находится в диапазоне примерно от 20 до 40 % от конечной вязкости. Из-за высокой удельной площади частиц геля и высокой начальной вязкости частицы геля не затвердевают, когда находятся в емкости для продукта, поэтому окончательное растворение может быть обеспечено за счет простого погружения смеси кусочков геля в водный раствор водорастворимого полимера для отстаивания. Перемешивание не требуется, что обеспечивает простую конструкцию.

Тем не менее растворение происходит быстро. В серии испытаний 2 конечная вязкость почти во всех случаях была достигнута примерно через 60 мин.

Если нарезать не ломтиками, а короткими нитями, т.е. $s/d > 0$, частицы оседают, если не перемешивать смесь в емкости для продукта, и, следовательно, быстро не растворяются.

Кроме того, данные в Таблице 5 помогают выбрать хорошие рабочие параметры для способа. Количество перфорационных отверстий в листообразном формирующем инструменте, а также их диаметр изменялись. Пример № 2, в котором использовались перфорационные отверстия диаметром всего 2 мм, показывает (по сравнению с другими тестами с использованием перфорационных отверстий на 3,2 и 4,5 мм) несколько уменьшенное число RS по Брукфилду (все они измерялись при

концентрации 5000 ч./млн) и немного пониженную характеристическую вязкость. Данный результат указывает на начало разрушения полимера в выбранных условиях.

Формула изобретения

1. Способ получения водных полимерных композиций, включающий, по меньшей мере, следующие этапы:

[1] получение водного полимерного геля, содержащего 15% - 45 мас.% водорастворимого полимера, получаемого полимеризацией водного раствора, содержащего водорастворимые моноэтилен-ненасыщенные мономеры,

[2] измельчение и смешивание водного полимерного геля с водной жидкостью, причем этап [2] включает транспортировку водного полимерного геля через блок измельчения, содержащий, по меньшей мере,

- проточную камеру (3), имеющую входное отверстие (5) и выходное отверстие (6) для водной жидкости,
- входное отверстие (1) для подачи геля, соединенное с проточной камерой (3),
- листообразный формовочный инструмент (2), который отделяет проточную камеру (3) от входного отверстия (1) для подачи геля, содержащий множество перфорационных отверстий (7), диаметром d ,
- вращающееся режущее устройство (4), расположенное внутри проточной камеры (3), при этом расстояние между режущей кромкой вращающегося режущего устройства и поверхностью листообразного формовочного инструмента составляет ≤ 1 мм,
- привод для вращения режущего устройства,
- средство для продавливания водного полимерного геля через листообразный формовочный инструмент,

причем

- водный полимерный гель (8) вводят во входное отверстие (1) для подачи геля под давлением, достаточным для его прохождения через перфорационные отверстия (7) листообразного формовочного инструмента (2), тем самым формируя нити полимерного геля,
- поток водной жидкости вводят в проточную камеру (3) через входное отверстие (5),
- нити полимерного геля разрезаются вращающимся режущим устройством, при этом скорость вращения этого устройства и скорость движения нитей полимерного геля, выходящих через перфорационные отверстия (7), регулируются таким образом, чтобы нити полимерного геля разрезались на кусочки, имеющие толщину s , где $s/d < 1$, после чего кусочки диспергируют в водной жидкости, за счет чего получают водную смесь, содержащую водную жидкость, содержащую растворенный водный полимер и нерастворенный водный полимерный гель, и
- поток водной смеси, содержащей водную жидкость, содержащую растворенный водный полимер и нерастворенный водный полимерный гель, удаляют из проточной камеры через выходное отверстие (6), и

[3] гомогенизацию водной смеси, полученной на этапе [2], с получением в результате этого водной полимерной композиции, содержащей, по меньшей мере, водную жидкость и водорастворимый полимер, причем концентрация полимера составляет менее 15 мас.% по отношению к сумме всех компонентов водной полимерной композиции.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что проточная камера имеет цилиндрическую форму, а входное отверстие (5) для водной жидкости расположено на нижней стороне боковой поверхности цилиндра, а выходное отверстие (6) для водной жидкости расположено на верхней стороне боковой поверхности.

3. Способ по п. 2, **отличающийся тем**, что входное отверстие (1) для подачи геля расположено в задней части цилиндра, а ось вращательного режущего устройства (4) проходит через переднее основание цилиндра.

4. Способ по пп. 2 или 3, **отличающийся тем**, что соотношение x/y диаметра x цилиндрической проточной камеры и диаметра вращательного режущего устройства составляет от 1,1 до 2.

5. Способ по любому из пп. 1 - 4, **отличающийся тем**, что перфорационные отверстия (7) являются круглыми и имеют диаметр от 2 до 6 мм.

6. Способ по любому из пп. 1 - 5, **отличающийся тем**, что перфорационные отверстия (7) расположены на одинаковом удалении от центра листообразного формовочного инструмента (2).

7. Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что режущее устройство (4) содержит множество лезвий (9).

8. Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что режущее устройство (4) содержит вращающуюся опору, к которой подсоединено множество ножей.

9. Способ по любому из пп. 1 - 8, **отличающийся тем**, что водный полимерный гель вводят во входное отверстие (8) для подачи геля с помощью насоса.

10. Способ по п. 9, **отличающийся тем**, что насос имеет двойной шнек.

11. Способ по любому из пп. 1 - 10, **отличающийся тем**, что поток водной жидкости, поступающей во входное отверстие (5), регулируют таким образом, что получаемая водная жидкость, содержащая растворенный водный полимер и кусочки нерастворенного водного полимерного геля, выводимого через выходное отверстие (6), является турбулентной.

12. Способ по любому из пп. 1 - 11, **отличающийся тем**, что все количество водной жидкости, необходимое для достижения желаемой конечной концентрации, добавляют в ходе этапа [2].

13. Способ по любому из пп. 1 - 11, **отличающийся тем**, что только часть от количества водной жидкости, необходимого для достижения желаемой конечной концентрации, добавляют в ходе этапа [2], а оставшуюся часть добавляют на этапе [3].

14. Способ по любому из пп. 1 - 13, **отличающийся тем**, что этап гомогенизации [3] проводят путем выдерживания в сосуде смеси, полученной на этапе [2].

15. Способ по любому из пп. 1 - 13, **отличающийся тем**, что этап гомогенизации [3] проводят путем перемешивания в сосуде смеси, полученной на этапе [2].

16. Способ по любому из пп. 1 - 13, **отличающийся тем**, что этап гомогенизации [3] проводят путем перекачивания насосом смеси, полученной на этапе [2], через статический смеситель.

17. Способ по любому из пп. 1 - 16, **отличающийся тем**, что водный полимерный гель содержит от 20 мас.% до 45 мас.% водорастворимых полимеров.

18. Способ по любому из пп. 1 - 17, **отличающийся тем**, что водная полимерная композиция представляет собой водный раствор полимера, содержащий от 0,01% до 2 мас.% полимеров по отношению к сумме всех компонентов водного раствора полимера.

19. Способ по любому из пп. 1 - 17, **отличающийся тем**, что водная полимерная композиция представляет собой водный полимерный концентрат, содержащий от 3,1% до 14,9 мас.% полимеров по отношению к сумме всех компонентов водного полимерного концентрата.

20. Способ по любому из пп. 1 - 18, **отличающийся тем**, что водорастворимость водорастворимых моноэтилен-ненасыщенных мономеров составляет не менее 50 г/л при комнатной температуре.

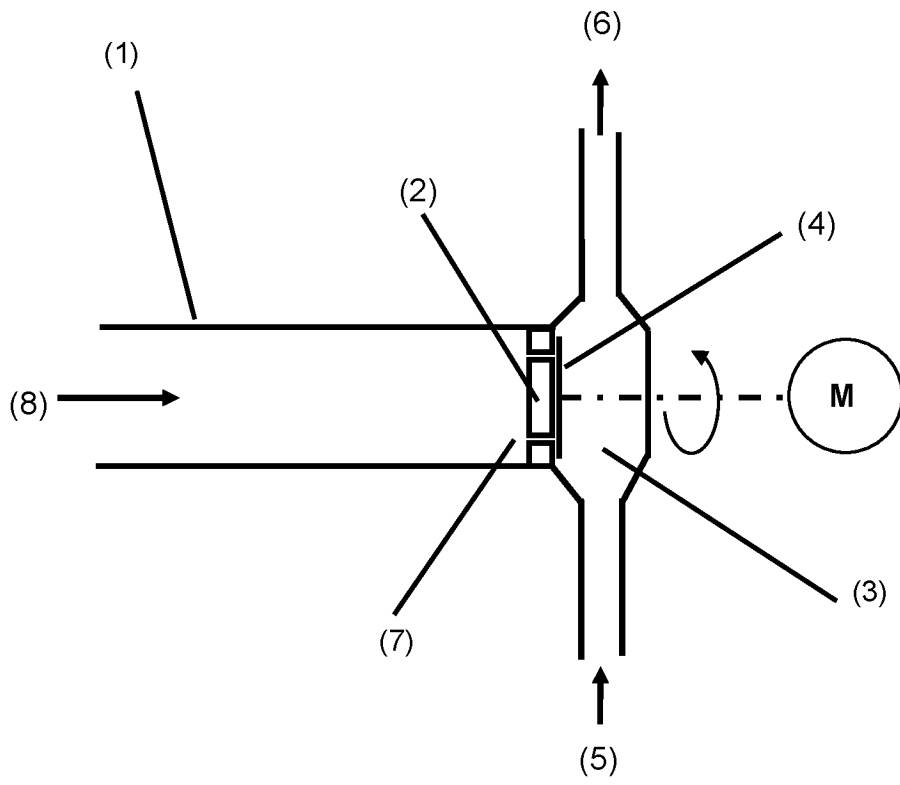
21. Способ по любому из пп. 1 - 20, **отличающийся тем**, что способ включает дополнительный технологический этап [4] транспортировки водной полимерной композиции из точки А в другую точку В.

22. Способ по п. 21, **отличающийся тем**, что транспортировку осуществляют по трубопроводу.

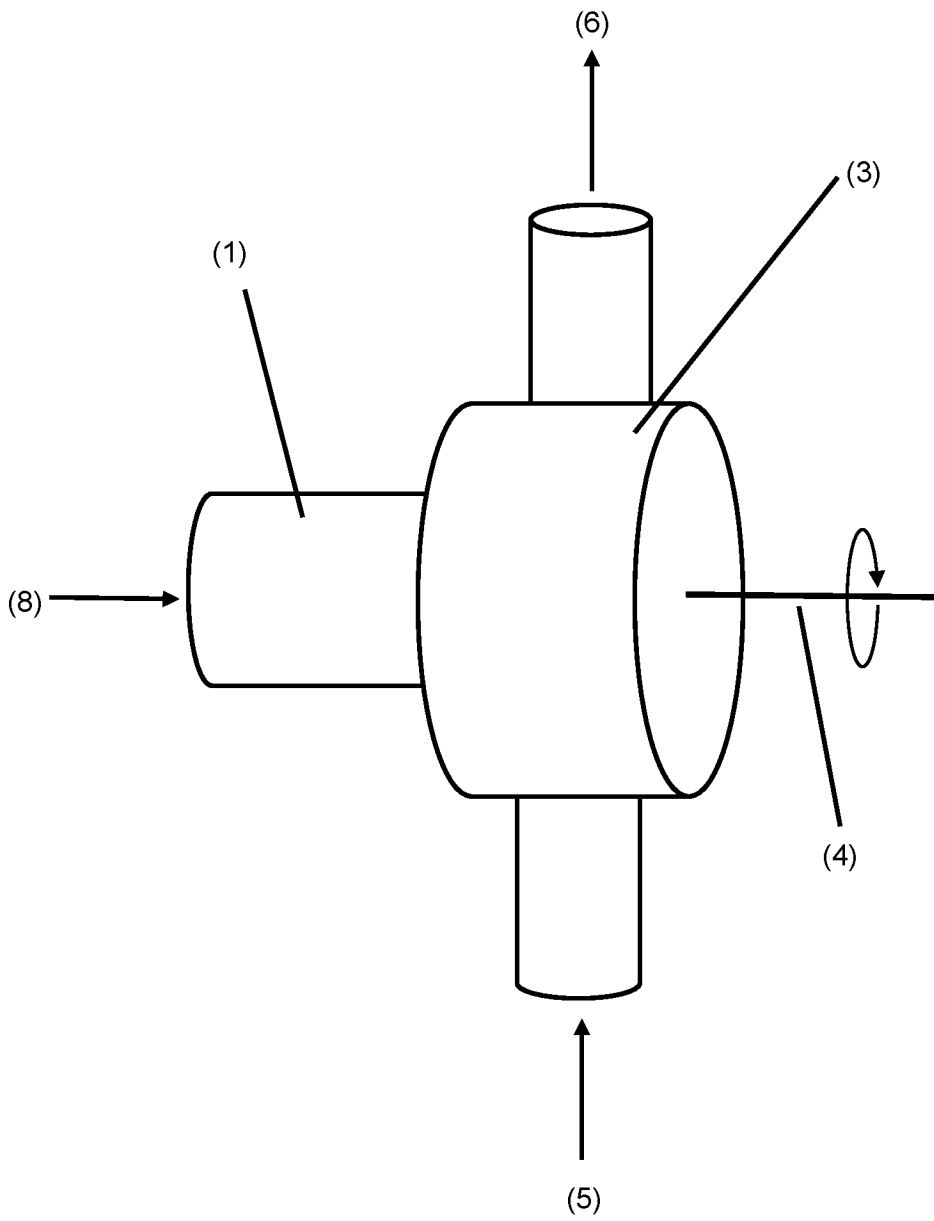
23. Способ по п. 21, **отличающийся тем**, что водную полимерную композицию загружают в подходящий транспортный блок, и транспортный блок перемещают из точки А в точку В.

24. Способ по п. 23, **отличающийся тем**, что технологический этап [3] выполняют в ходе этапа транспортировки водной полимерной композиции в транспортном блоке.

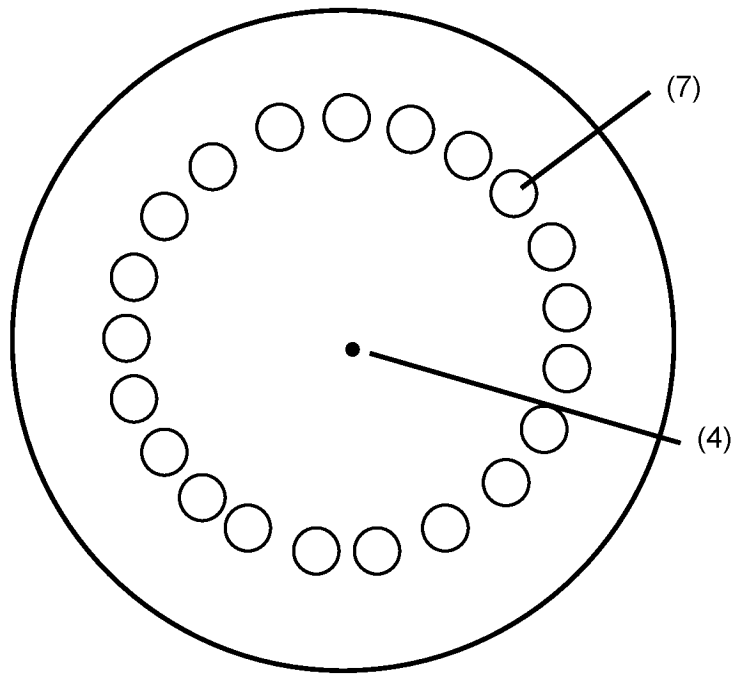
25. Способ по любому из пп. 1 - 24, **отличающийся тем**, что водные полимерные гели представляют собой водные полиакриламидные гели.



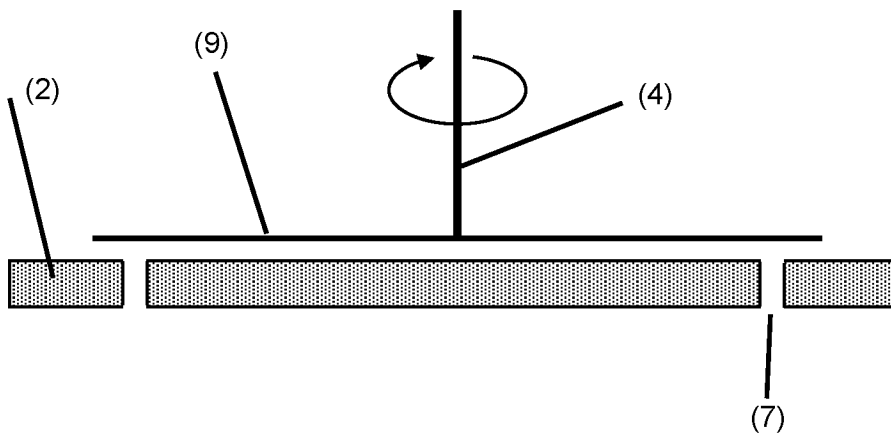
Фигура 1



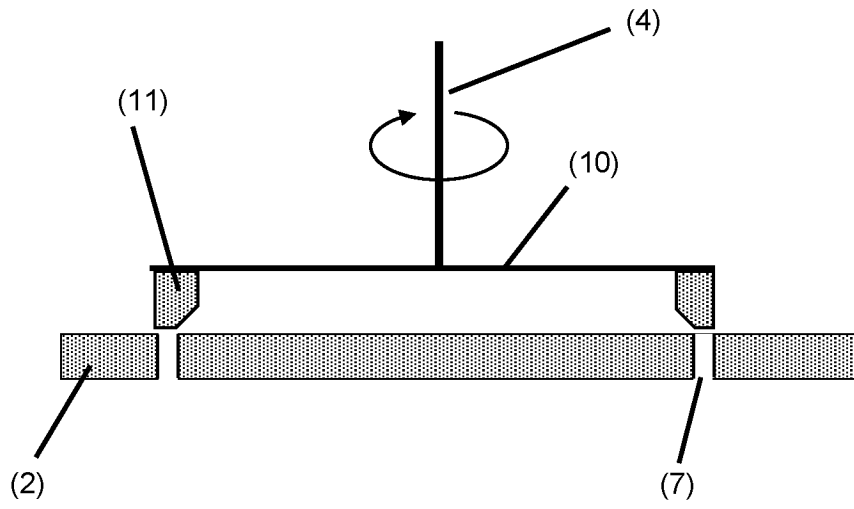
Фигура 2



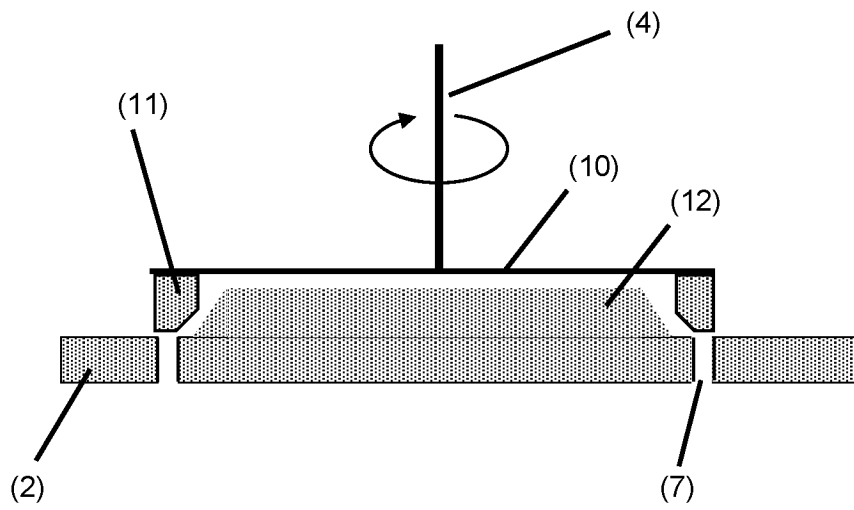
Фигура 3



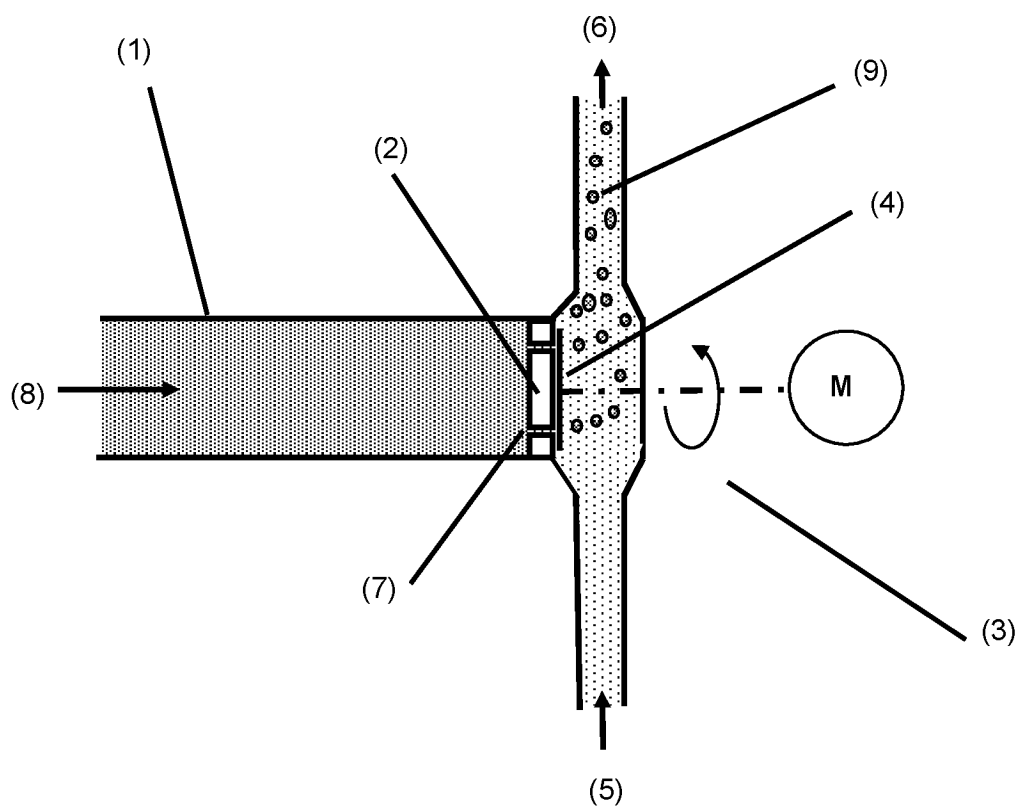
Фигура 4



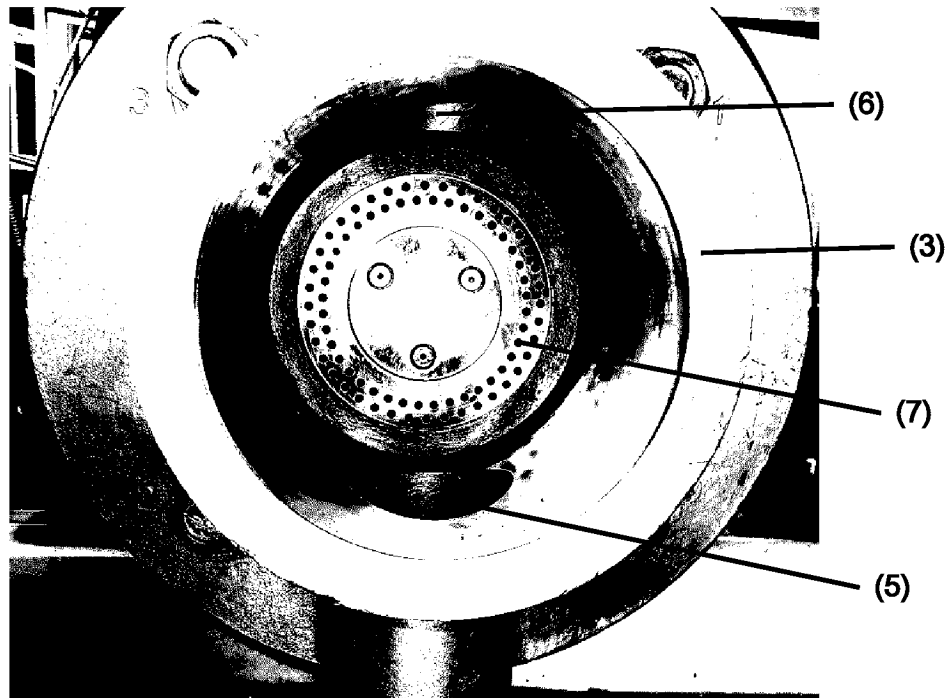
Фигура 5



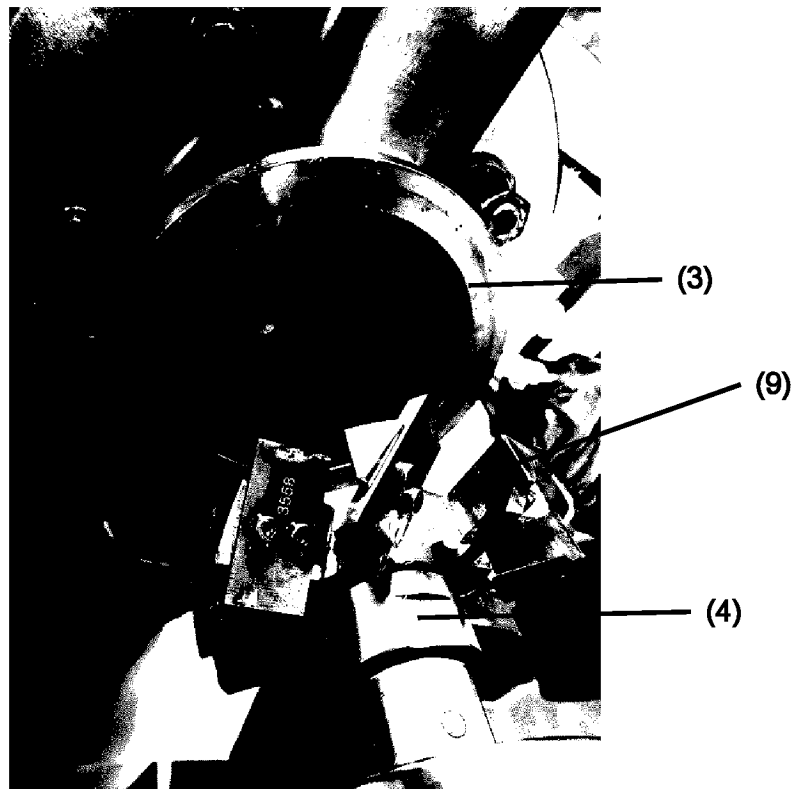
Фигура 6



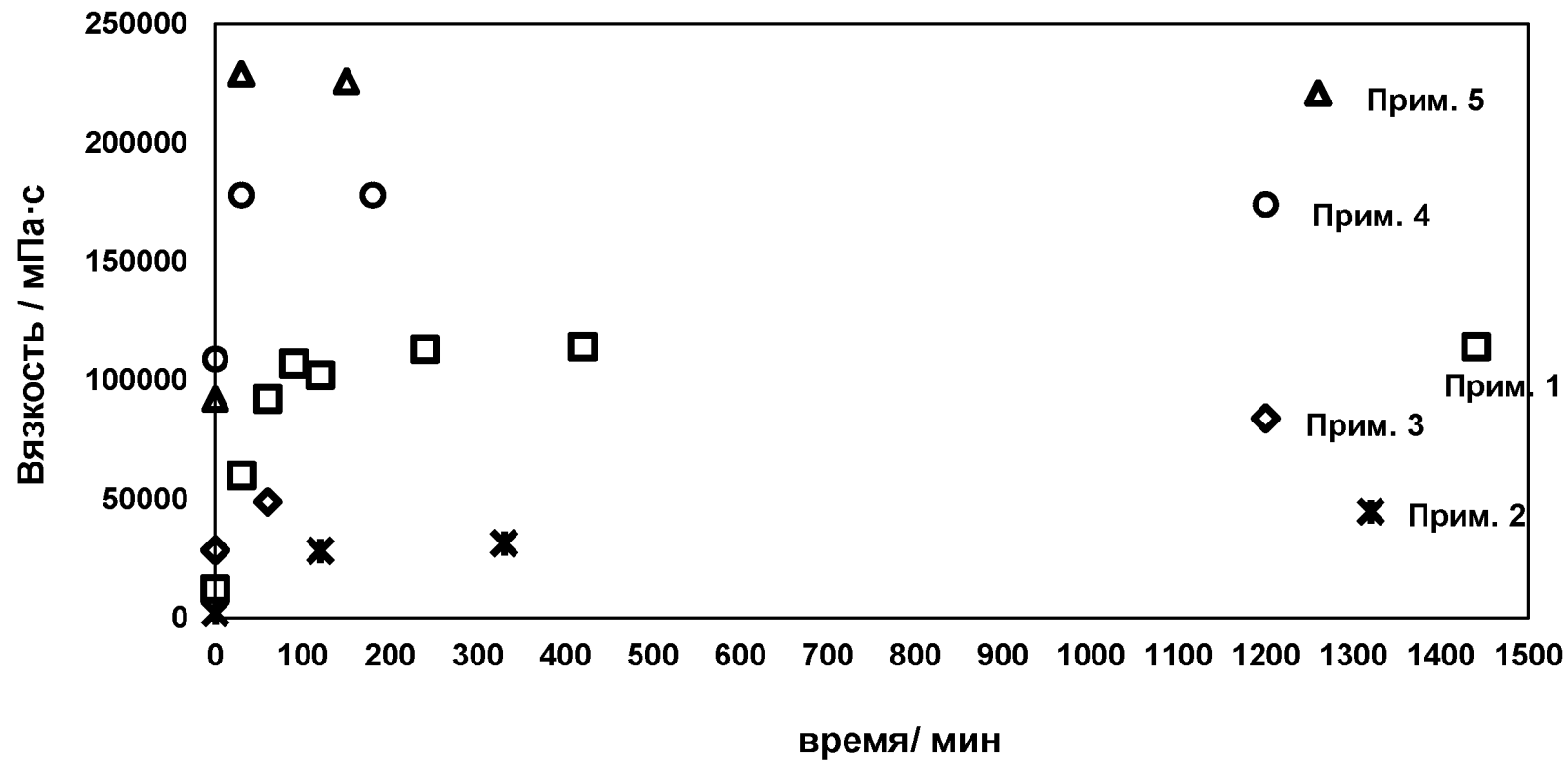
Фигура 7



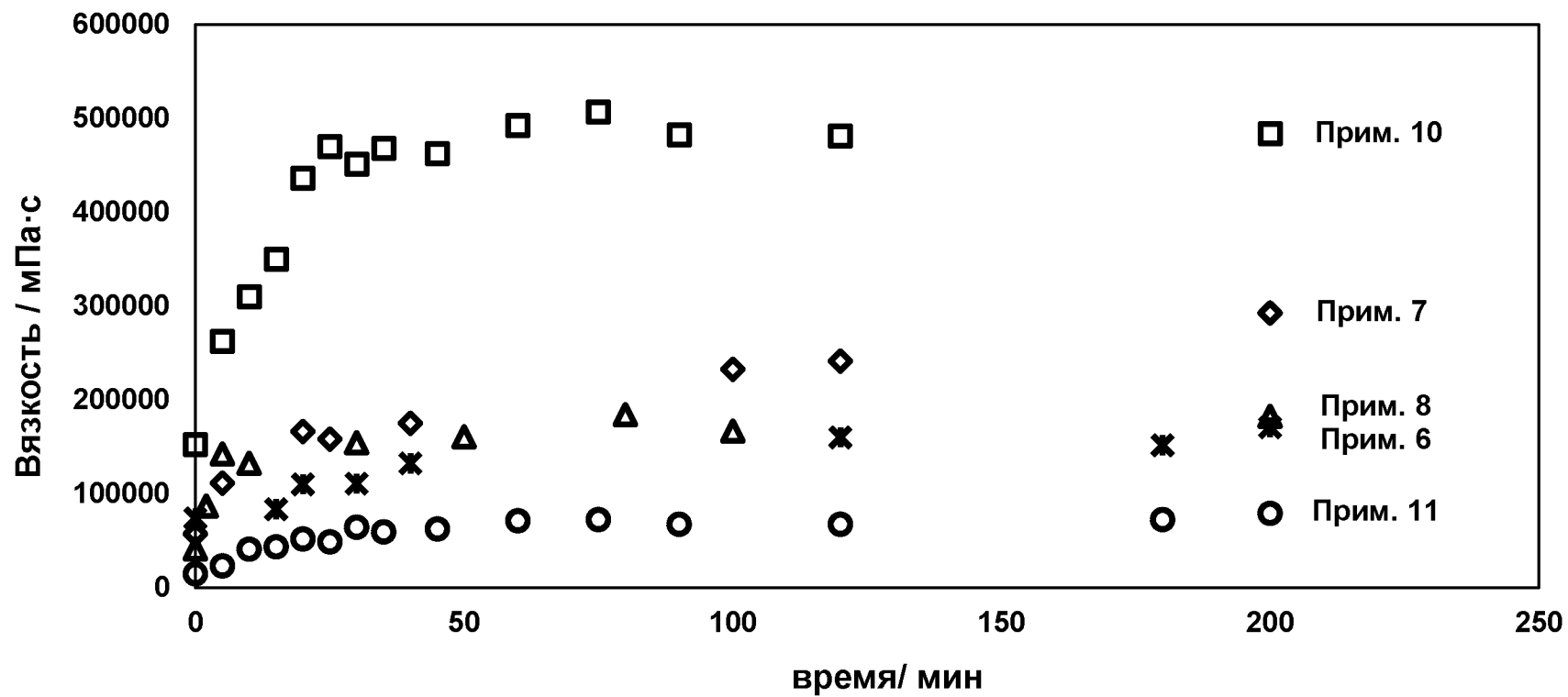
Фигура 8



Фигура 9



Фигура 10: Изменение вязкости в функциональной зависимости от времени в Примерах 1 - 5



Фигура 11: Изменение вязкости в функциональной зависимости от времени в Примерах 6 - 8, 10, 11