

Emulsii pe baza de oliacrilamida



SNF FLOERGER®

Introducere

Descriere generală

■ Emulsiile standard

Acestea sunt dispersii sau suspensii dintr-un hidrogel (polimer hidratat) al unui polimer solubil în apă într-o hidrocarbura. Ele sunt sisteme eterogene bi-fazice. Hidrogelul este în forma de microgranule cu un diametru mediu de 1 micron și poate fi considerat ca un solid mai moale, având consistență similară cu a unui cauciuc. Proportia de apă variază între 20 - 40% din produsul final, în funcție de tipul emulsieii. Cele mai multe emulsiile standard produse de **SNF** au denumirea începând cu cele două litere **EM**, iar altele cu EMR sau FB.

■ Emulsiile deshidratate

Emulsiile deshidratate de poliacrilamida difera de cele standard prin faptul că ele contin mai puțin de 6% apă, având ca rezultat faptul că hidrogelul devine el însuși aproape un polimer uscat. Consistența polimerului este similară cu a unui material plastic. Cele mai multe emulsiile deshidratate pe baza de poliacrilamida produse de **SNF** au denumirea începând cu literele **DW**.

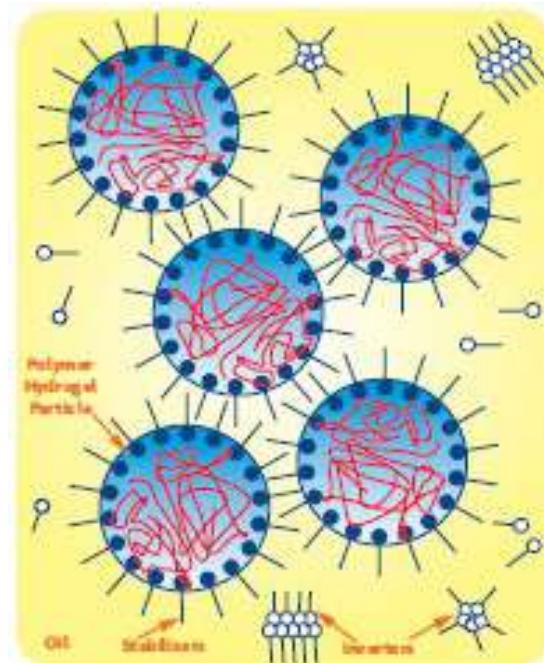
Pe scurt, toate emulsiile reprezintă suspensii de particule solide. Emulsiile au un aspect de lichid, dar nu sunt lichide pure sau amestecuri lichide. Cu toate acestea, ele pot fi manipulate ca niste lichide. Trebuie totuși manifestată o atenție specială, pentru a evita dificultatile inerente care apar din faptul că nu sunt niste lichide izotropic omogene.

Diferențe între emulsiile și pudrele pe baza de poliacrilamida

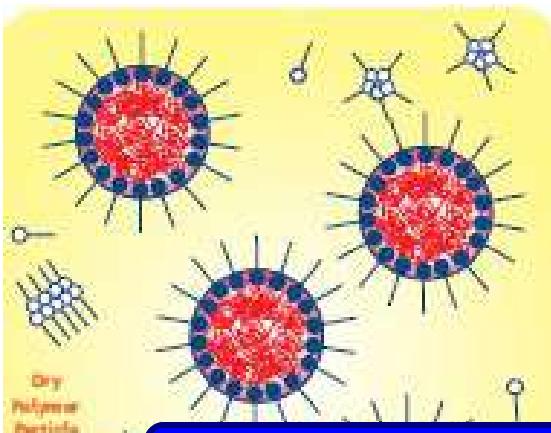
Manipularea emulsiilor prin folosirea pompelor este mai simplă decât în cazul

pudrelor și în multe cazuri poate fi folosită și injectia in-line, evitându-se necesitatea folosirii unui rezervor de imbatranire. În plus, timpii de dizolvare sunt mult mai scurți și aproape că nu există probleme legate de solubilitate.

Emulsiile standard inverse



Emulsiile deshidratate



Depozitare si manipulare



Spre deosebire de pudre, emulsiile sunt produse multicomponent complexe, care includ polimer, agenti activi de suprafata, ulei si apa.

Costurile de ambalare si transport sunt mai mari pentru emulsiile. Pudrele sunt foarte stabile in timpul stocarii, in timp ce emulsiile pot prezenta anumite instabilitati (decantarea fizica, formarea de pelicula la suprafata, etc.). Prezenta uleiului si a agentilor activi de suprafata implica mai multe reglementari pentru emulsiile decat pentru pudre.

Emulsiile sunt sisteme lichide complexe

Emulsiile pe baza de poliacrilamida pot fi manipulate ca niste produse lichide, dar ele nu sunt simple lichide. De aceea este absolut necesar pentru utilizatori, inaintea oricarei operatii, sa fie informati cu recomandarile specifice pe care **SNF** le furnizeaza ulterior si care se refera la :

- cum trebuie manipulate ;
- ce precautii trebuie luate ;
- care sunt problemele inerente datorate naturii emulsiilor ;
- cum se rezolva aceste probleme.

In general, produsele care depasesc in performante pudrele pe baza de polimer uscat si anumiți polimeri, cu configurații specifice ale lantului polimeric, pot fi preparate numai in forma de emulsie.

Depozitarea si manipularea emulsiilor : principii de baza

- Emulsiile trebuie depozitate in interiorul unei cladiri, la o temperatura constanta de 5 - 30°C.
- In timpul depozitarii si manipularii, emulsia nu trebuie contaminata cu apa.

- Emulzia nu trebuie sa se afle in situatia in care suprafata sa poate fi uscata prin ventilare.
- Emulsiile trebuie agitate cat mai putin posibil. Pomparea, filtrarea, amestecarea, etc. trebuie aplicate cu deosebita atentie.

- Se impune urmarea cu strictete a recomandarilor **SNF** pentru respectarea echipamentelor si conditiilor de stocare si manipulare.
- In cazul oricarui dubiu, se impune consultarea specialistului tehnic **SNF**.

Note :

- Utilizatorii de emulsii fac in mod curent confuzie intre forma comerciala si solutia finala de polimer care se obtine din aceasta emulsie.

Depozitarea si manipularea emulsiilor : Situatii si operatii

Aglomerari, pojghite, geluri, etc. in emulsie

■ Emulsii normale

Principalele cauze ale formarii aglomerarilor, pojghitelor si gelurilor sunt :

- emulsii sunt supuse la temperaturi foarte ridicate sau la inghet ;
- emulsii suporta cicluri de temperatura cald / rece ;
- aplicarea unei agitari prea intense ;
- contaminarea cu apa ;
- poluarea cu materii straine sau cu polimer uscat.

■ Efectul temperaturilor foarte scazute sau ale inghetului

Cel mai adesea acesta se produce cand emulsia este depozitata in aer liber si cand bidonul nu este bine inchis.

Emulsia are tendinta de a se usca, in special cand se gaseste in strat subtile. Aceasta se produce la suprafata sau pe peretii care au fost temporar udati de emulsie. Suprafata superioara a produsului intr-un recipient (bidon, cuva, etc.) se comporta in acelasi mod, mai ales daca acesta este deschis.

Cum poliacrilamida formeaza foarte usor un film la suprafata, cand acesta este supus inghetarii devine o pojghita.

In paginile urmatoare se va denumi „emulsie” produsul comercial prezentat la pg.2 ca o suspensie de polimer in ulei. Dupa diluarea sa in apa, aceasta emulsie este distrusa si rezultatul este o solutie adevarata de polimer in care sunt dispersate picaturi fine de ulei, care confe cu culoarea alba a solutiei.

- Detalii tehnice si informatii despre instalatiile prezentate in paragrafele urmatoare se gasesc in prospectele **FLOQUIP** (pot fi solicitate de la **SNF** sau pot fi download-ate de pe site-ul www.snfgroup.com).

Astfel, cand filmul de poliacrilamida ajunge la temperaturi de inghetare, se formeaza rapid un gel solid asemanator cu o pojghita. Aceasta pojghita poate in final sa se desprinda de suprafata, sa cada in produs si sa contamineze emulsia cu aglomerari solide care nu mai pot fi reomogenizate.



■ Efectul ciclurilor de temperaturi cald / rece

Variatiile dese de temperatura au influenta asupra emulsiilor.

Un exemplu tipic privind efectul ciclurilor de variatie a temperaturii este urmatorul :

„Un container cu emulsia initiala la temperatura de 20°C intr-un depozit, este mutat, pentru cateva ore afara, unde temperatura este de 5°C. Vaporii de apa continuti in volumul liber de deasupra produsului condenseaza si picaturile de apa formate pe capacul containerului cad pe suprafata emulsiei, formand puncte locale de coagulare.”

Gelul format arata ca o aglomerare albicioasa vascoasa care plutesc la

suprafata sau suspendata de capacul bidonului sau containerului.

■ **Contaminarea cu apa**

Pot sa apara de asemenea probleme in cazul contaminarii cu apa, sau daca partile componente ale pompei nu au fost uscate corespunzator dupa spalarea lor cu apa, sau in cazul unui contracurent involuntar de apa de dizolvare in timpul inchiderii instalatiei.

Proiectarea instalatiilor de preparare este importanta si trebuie facuta astfel incat sa nu permita aparitia unui contracurent de apa dinspre conducta principala de apa in conducta pentru emulsie.

De asemenea, orice contact intre emulsie si apa (de exemplu apa de ploaie) va produce aglomerari albicioase vascoase.

Cand se indeparteaza materiile straine poluanante sau polimerul uscat poate aparea o forfecare intensa.



Dupa ce este depasita durata de depozitare stabilita pentru o emulsie, este recomandabil sa se recuperaze emulsia prin filtrare gravitationala dintr-un rezervor in altul.

■ **Emulsiile deshidratate**

Pentru emulsiile deshidratate, situatia este diferita. Ele nu sunt influente de ciclurile de variatie a temperaturii cald / rece. Deoarece continutul de apa este foarte scazut, nu se produc aglomerari si nu se formeaza pojghite in timpul inghetului sau

daca sunt supuse unor cicluri de temperatura cald / rece. Prin urmare, singura precautie care trebuie luata este depozitarea emulsiilor deshidratate la temperaturi de peste 5°C. Sub 5°C ele devin foarte ingrosate iar sub 0°C nu mai curg si au consistenta untului.

■ **Informatii importante**

Chiar daca utilizatorul final are conditii corespunzatoare de depozitare si urmeaza strict recomandarile **SNF**, pot sa apară totusi probleme in timpul transportului sau al depozitarilor intermediare.

SNF recomanda clientilor sai sa fie pregătiți pentru a reconditiona produsul, conform procedurii prezentate mai jos.

■ **Cum se reconditionează produsul**

Intr-o asemenea situație, **SNF** recomanda **Sedimentarea**

■ **Observații de baza**

Dupa un anumit timp de depozitare, se observa ca la suprafata produsului apare un strat uleios(translucid, cu aspect de chihlimbar), iar la baza acestuia apare un strat ingrosat de emulsie.

Acest fapt se datoreaza faptului ca faza interna dispersata (hidrogelul de polimer) are o densitate mai mare decat faza continua uleioasa, astfel incat apare tendinta naturala de separare.

Emulsiile incep sa decanteze imediat ce se opreste agitarea, ceea ce este o comportare normala. Este foarte dificil sa se prevada cat de repede sau cat de multa emulsie va sedimenta. Aceasta depinde de tipul emulsie, lotul de productie, de temperatura de stocare si de multi alti parametri. In cele mai multe cazuri, stratul de faza uleioasa se observa abia dupa 3-4 luni. La emulsiile deshidratate, nu se observa vreo sedimentare in timpul primelor 12 luni de depozitare.

■ **Cum pot fi evită problemele**

Emulsiile care urmeaza a fi depozitate pentru perioade indelungate (mai mari de o

transferul gravitational, fara agitare prealabila, prin curgere libera in alt rezervor, cu trecerea printre-un sac filtrant avand dimensiunile ochiurilor de retea egale sau mai mari de 750 microni (vezi "Filtrarea unei emulsii", pg 6-7).

Pentru clientii care alimenteaza in containere standard de 1 tona (lada cu paleta, container intermediu IBC), **SNF** recomanda pentru aceasta operatie instalatiile proiectate special, denumite **Floquip SE**.

Pentru livrările vrac se recomanda la receptie filtrarea intre cisterna transportatoare si rezervorul de depozitare.

luna) trebuie sa fie omogenizate inainte de utilizare.

Omogenizarea trebuie efectuata prin agitare lenta, in intervale scurte de timp.

■ **Recomandari privind agitarea**

O agitare prea puternica sau prea indelungata poate produce forte de forfecare, ce duc la destabilizarea emulsiei. Agitarea prin recirculare nu este recomandata, dar in cazul in care nu exista alta posibilitate, trebuie evitata folosirea pompelor care produc o puternica forfecare si orice mecanism care produce o crestere a caderii de presiune in partea frontală a pompei (exemplu : la supapele de control). Agitarea prin barbotare cu aer (numai cu aer uscat) este si ea posibila, dar mai putin recomandata.



Filtrarea unei emulsii

Generalitati

Dupa producerea lor si inainte de a fi ambalate, emulsiile sunt filtrate la dimensiunea de 300 microni. Filtrarea unei emulsii este o operatie care induce forte de forfecare asupra ei si care o pot destabiliza. De aceea este recomandat sa se evite filtrarea emulsiei, atunci cand este posibil, si sa fie efectuata doar cand este necesar.

Cand se face filtrarea

Cum se efectueaza filtrarea

SNF recomanda filtrarea printr-un sac cu suprafata mare. Marimea recomandata pentru ochiurile retelei este de 750-1000 microni.

Cel mai bun procedeu este cel al transferului emulsiei prin filtrare gravitationala in curgere libera, intr-un recipient identic dar gol. Pentru filtrarea unor cantitati mari (cum ar fi transferul dintr-

line utilizand un sistem de filtrare echipat cu acelasi tip de saci de filtrare.

Alte recomandari

Trebuie evitata filtrarea prin dimensiuni ale ochiurilor retelei sub 750 microni.

Trebuie evitate conductele cu diametre reduse.

Nu este recomandata filtrarea in-line chiar inainte de utilizare.

Emulsia nu trebuie agitata inaintea filtrarii.

Culoarea emulsiilor

Filtrarea se efectueaza atunci cand in emulsie se observa prezenta unor aglomerari, geluri, pojghite de suprafata, etc. (detalii in pagina 4).

Filtrare manuala



o cisterna transportatoare intr-un rezervor de depozitare) se poate efectua filtrarea in-

Saci de filtrare pentru filtrarea emulsilor



Cele mai multe emulsii sunt opace, iar unele sunt usor translucide. Cea mai intalnita nuanta este cea albicioasa, unele sunt galben cremoase, altele sunt verzui, iar emulsiile deshidratate (DW) au o nuanta alb laptoasa.

Deoarece emulsiile sunt sisteme multifaza ce pot avea uneori si peste 10 componente, pot avea loc usoare schimbari de culoare care sunt imposibil de controlat. Variatiile pot proveni de la agentii stabilizatori, de la reziduurile sistemului catalitic, de la agentii tensioactivi de suprafata sau de la ulei, acestea nefiind niciodata produse pure, de la micile diferente intre materiile prime provenite de la diferiti furnizori. In plus, mici

diferente in distributia statistica a greutatii moleculare a polimerului si dimensiunile granulelor de polimer pot genera modificari ale indicelui de refractie al componentelor si conduc la usoare variatii ale culorii.

Schimbarea culorii se poate produce si pe timpul depozitarii (datorita diferentelor de temperatura, luminii UV, etc.), si anumite containere pot sa se comporte diferit, chiar la intamplare, in cadrul aceluiasi lot.

Este absolut imposibil de prevazut sau controlat asemenea schimbari de culoare. Acest parametru nu este considerat ca un indicator de calitate.

Au fost efectuate studii de performanta in functie de modificarea culorii si s-a

Pomparea unei emulsii

Printre dificultatile care apar la pomparea unei emulsii sunt cele generate de urmatoarele actiuni care se produc in timpul manipularii emulsilor :

- forfecare
- blocare sau gripare
- frecare

Asemenea actiuni, produse in mod repetat, conduc la destabilizarea emulsiei.

Particulele de polimer formeaza aglomerari care se depun pe instalatie. Acest fenomen are loc mai ales in pompe.

Importanta acestor dificultati depinde de conditiile de pompare. Trebuie luati in considerare doi parametri critici : pierderea de presiune si puritatea emulsiei.

Caderea de presiune

Caderea de presiune la evacuarea pompei poate fi produsa de :

- lungimea semnificativa a conductei ;
- diametrul scazut al conductei ;
- coturile traseului ;
- aparatura instalata pe traseu (in special debitmetre masice) ;
- presiunea hidrostatica ;

concluzionat ca aceste fluctuatii de culoare nu au impact direct asupra performantelor proceselor.



- robineti si clapete de inchidere.

Cu cat este mai mare caderea de presiune la evacuarea pompei, cu atat mai mult se produc in pompa fenomenele de forfecare, gripare si frecare.

Puritatea emulsiei

Este binecunoscut ca emulsiile lasate descooperite incep sa se usuce la suprafata. Dupa cateva ore apare un film/poighita care adera la suprafata. Cand acest lucru are loc intr-o instalatie care este folosita in mod regulat, dar discontinuu si nu este niciodata curatata, apar mai multe straturi de pojghite/ filme care se pot depune in timp in acelasi loc si unde se formeaza o crusta

compacta. Dupa un timp, acest strat se poate detasa de locul in care s-a format si poate contamina produsul.

In final, aceste particule pot ajunge in pompa si daca nu sunt blocate imediat, acestea vor afecta functionarea pompei, intr-un mod care va genera forfecare, gripare si frecare.

Urmarile unor montari si exploatari necorespunzatoare

Result of a bad maintenance and of an inappropriate installation.



Experienta in pompare

Utilizatorii finali folosesc pompe dozatoare pentru alimentarea emulsiei in apa, in diverse

Funcționare cu frecare limitată și abateri minime



de polimer. Fiecare utilizator final de emulsie pe baza de poliarilamida are instalatia si conditiile sale de operare specifice. In scopul anticiparii dificultatilor legate de pompare este necesar sa se cunoasca comportarea tuturor tipurilor de pompe, in diferite conditii de exploatare. **SNF** are o indelungata experienta in acest domeniu.

Exista multe tipuri de pompe dozatoare. Unele au fost testate in trecut si au fost abandonate datorita comportamentului lor necorespunzator fata de orice tip de emulsie.

Exista, de exemplu, pompe cu roti dintate, pompe cu rotor lobular, pompe cu palete si toate pompele care produc prea multa forfecare, blocare, gripare si frecare. Cea mai sensibila parte este inchiderea mecanica.

Pompa peristaltica



SNF are o bogata experienta in privinta utilizarii a trei tipuri de pompe dozatoare pentru lucrul cu emulsii :

**Pompe cu piston / membrana
Pompe de vid continuu
Pompe peristaltice**

ord de utilizare

SNF recomanda pompele de vid continuu pentru toate cazurile normale si uzuale. In cazul caderii mari de presiune al debitului pompei sau in prezenta unor particule de polimer, sunt recomandate pompele peristaltice. Cand se folosesc pompele cu piston/membrana sau pompele de vid continuu, se intensifica fenomenele de gripare sau frecare si se poate produce blocarea pompei dupa o perioada de utilizare indelungata. Cand se produce o cadere mare de presiune al debitului pompei, **SNF**

recomanda utilizarea pompelor peristaltice pentru emulsiile standard.

Emulsiile deshidratate

Pentru acestea se folosesc deseori pompe cu piston/membrana si pompe de vid continuu. **SNF** nu recomanda folosirea acestora.

Cand se produce o cadere mare de presiune al debitului pompei sau in prezenta particulelor de polimer, se intensifica fenomenele de frecare si gripare si emulsia deshidratata genereaza particule dure, care pot sa blocheze foarte rapid pompa si chiar sa o distruga.

Cand se pompeaza emulsiile deshidratate de poliacrilamida (DW EM), **SNF** recomanda insistent folosirea pompelor peristaltice.

In orice caz, trebuie sa se evite contactul direct cu apa al petei, deoarece cantitatea necesara de apa pentru o buna dilutie este foarte mare.

Pierderi prin varsarea emulsiei

Pot sa apar probleme datorita produsului versat din greseala. Pentru adsorbarea scurgerilor de emulsie de pe podea pot fi folosite pudre adsorbante de uleiuri, rumegus, produse din hartie.

Este important sa se indeparteze rapid masa ingrosata care rezulta, pentru ca se transforma intr-o crusta dura si mirosoitoare, care este apoi foarte dificil de indepartat fie si cu apa sub presiune.

In cazul varsarii emulsiei, **SNF** mai recomanda :

- pentru pete reduse (de ordinul catorva litri) : se sterge pata cu prosoape mari de hartie cat mai bine posibil, iar apoi se foloseste jet de apa sub presiune pentru a curata podeaua.
- pentru pete importante : se stranga produsul intr-un colt cu raclete si se face un baraj din scanduri si nisip de jur imprejur pentru a retine emulsia, care este apoi pompata. Dupa pomparea, se presara rumegus sau alti adsorbanti, sau se sterge direct podeaua cu prosoape. Se foloseste apoi jet de apa sub presiune pentru curatare.

Curatarea

Pe suprafata oricarui echipament care a fost in contact cu o emulsie ramane un film subtire de produs care se va usca (dupa evaporarea solventului si a apei din produs) si va deveni o pojghita de polimer.

In general se recomanda ca acest strat sa fie lasat ca atare sau sa fie supus unei spalari simple. Inaintea oricarei spalari este recomandabil sa se indeparteze cat de mult este posibil din emulsie, iar apoi sa se spele cu solvent (kerosen, benzina grea, etc.).



Curatarea completa

Pentru curatarea completa a unui rezervor, se recomanda urmatoarea procedura : Se indeparteaza de pe diferitele parti ale rezervorului emulsia remanenta (uscata sau umeda) cat de mult este posibil, prin spalare cu solvent (acelasi ca cel de sus) sau, cand exista depuneri mari care nu pot fi indepartate printr-o simpla spalare, se curata manual.

Apoi se umple rezervorul cu apa fierbinte si solutie alcalina 2%. Polimerul se va umfla si se va degrada atat cat este necesar (uneori poate dura mai mult de o zi). Pentru a incheia operatia de curatare se spala cu apa sau preferabil cu apa sub presiune. Dupa orice curatare cu apa, toata instalatia, rezervorul de stocare, conductele si pompele trebuie uscate inainte de contactul cu alta emulsie. Din aceasta cauza, se recomanda o simpla spalare cu solvent. Curatarea componentelor instalatiei (pompe, robinete, stuturi, cartuse filtrante, etc.) care au fost in contact cu emulsia urmeaza aceleasi reguli ca si rezervorul.

Asa cum s-a descris mai sus, spalarea completa a rezervoarelor de depozitare ia timp si necesita operatii destul de complicate. Aceasta se face odata pe an sau chiar la trei ani, in functie de conditiile specifice, dar si cand este absolut necesar, datorita unor motivatii speciale. Actiunea de spalare completa trebuie planificata din timp si dureaza cel putin doua zile.

Totii solventii si produsele solide utilizate pentru curatare trebuie incinerate. Apa contaminata trebuie tratata prin metodele clasice de epurare.

Expunerea la temperaturi ridicate si foarte scazute

Emulsiile care au fost supuse unei perioade de depozitare indelungate la temperaturi mult diferite de cele recomandate (5-30°C) pot fi utilizate dupa o reconditionare prealabila. Pierderea de produs in timpul

operatiei de reconditionare este de obicei destul de mare.

Depozitarea

Emulsiile trebuie depozitate in interiorul unei cladiri, la o temperatura constanta intre 5 - 30°C.

Ambalajele mici recomandate de **SNF** sunt bidoane de plastic (polietilena), butoale de plastic care e deschid complet, containere de o tona (tip lada cu palete sau tip IBC container intermediar). Aceste ambalaje trebuie inchise strans pentru a preveni uscarea si orice schimb intre exterior si interior. Ele trebuie de asemenea sa fie umplute complet, pentru a avea un spatiu liber minim deasupra produsului.

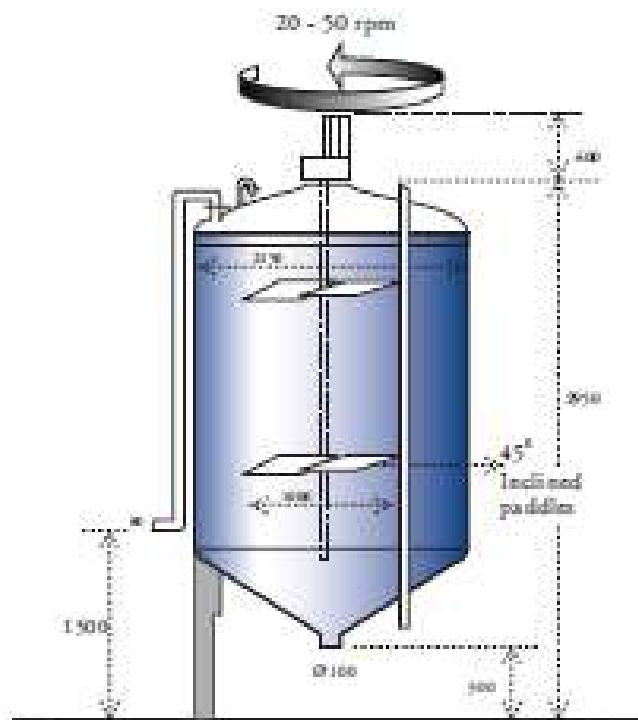
Dupa prima deschidere si consumul partial, recipientul trebuie inchis strans si consumul complet trebuie sa aiba loc rapid. (Datorita cresterii spatiului liber de deasupra produsului, suprafata emulsiei poate incepe sa se usuce, sa coaguleze si sa formeze o pojghita).

I Rezervorul de depozitare

Rezervorul trebuie sa fie vertical, cu o baza conica, pentru a favoriza descarcarea ; trebuie de asemenea sa fie prevazut cu o gura de vizitare pentru control si pentru inlesnirea curatarii.

Pentru emulsiile anionice se prefera folosirea rezervoarelor din otel inoxidabil, poliester armat cu fibra de sticla (FRP) sau polietilena reticulata. Pentru emulsiile cationice se prefera rezervoarele din poliester armat cu fibra de sticla sau din poliester cu strat protector din sticla, pentru a evita formarea de produsi de oxidare la interfata dintre aer si produs, care pot sa apara la un rezervor din otel inoxidabil. Pentru rezervoarele amplasate in aer liber

este necesara realizarea unei izolatii si a unui sistem extern de incalzire electrica.



Agitarea

In timpul depozitarii, emulsia poate decanta. Sunt numeroase situatii in care suprafata in repaus a produsului se poate usca, de exemplu cand produsul este lasat in ambalajul original partial golit, sau este

uitat descoperit, sau se deschide des capacul ambalajului.

Este necesar sa se realizeze omogenizarea periodica a emulsiei prin agitare, in special cand depozitarea depaseste 10 zile. Omogenizarea trebuie facuta printr-o agitare usoara si pentru perioade scurte de timp. Daca agitarea este fie prea energica, fie prea indelungata, asupra emulsiei actioneaza o forta de forfecare prea puternica si o poate destabiliza.

Iata cateva exemple tipice ale modului in care trebuie procedat :

- Cuvele pot fi agitate manual de 4-5 ori inainte de utilizare.
- Butoaiele nu sunt bine adaptate pentru o depozitare indelungata, deoarece este dificil sa fie agitate.
- Pentru cuvele complet deschise este posibil sa se adapteze un agitator. Dar este de preferat transferul direct intr-un rezervor de depozitare de 300-400 l, adaptat prin echipare cu un agitator. Timpul de agitare recomandat este de 30 min / saptamana, de 10 min la fiecare 2-3 zile si chiar inainte de utilizare.
- Pentru containere (tip lada cu palete) este posibil sa se adapteze un agitator, dar cel mai bine este sa se foloseasca instalatia **FLOQUIP SE**. Timpul de amestecare recomandat : 10 min la fiecare 2-3 zile si chiar inainte de utilizare.
- Rezervorul de depozitare trebuie dotat cu un agitator cu palete mari, care se roteste cu viteza redusa (ex : pentru un rezervor de 30 tone, 20 rot/min cu palete de 1m diametru). Timpul de amestecare recomandat : 30 min de doua ori pe saptamana sau cate 10 min la fiecare 2 zile.

Compatibilitatea emulsilor cu diferite materiale

Emulsiiile contin sau produc in acelasi timp :

- un solvent care reacționează cu anumite materiale plastice și cauciucuri ;
- un polimer care reacționează cu anumite metale ;
- un pH care variază după tipul produsului (neutră pentru anionice și acid pentru cationice) ;
- și în anumite cazuri ioni de clorură care favorizează coroziunea.

Tuburi de polietilena



Polietilena este folosită pentru transportul emulsiei, dar uleiul are tendința de a migra în polietilena de densitate scăzută, ceea ce reduce factorul de rezistență al canistrelor. Polietilena tratată (microfibre fluorinate) este utilizată uneori cu rezultate foarte bune.

Tipul de instalație și materialele folosite pentru depozitarea și manipularea emulsiei sunt subiecte foarte critice, datorită calității superioare necesare pentru multe utilizări.

Condițiile generale de compatibilitate sunt prezentate în tabelele următoare :

MATERIALE PLASTICE ANIONICE CATIONICE

Plastic bună	bună	Policlorura de
vinil (PVC)	plasticizată	foarte slabă
foarte slabă	foarte slabă	Polietilena de înaltă
densitate medie	medie	densitate medie
Polietilena de joasă	densitate slabă	slabă
reticulată	bună	Polietilena
Polietilena fluorizată	bună	fluorizată
bună	foarte slabă	Polipropilena
mediu	mediu	mediu
Politetrafluoretilena (PTFE)	foarte bună	buna
foarte bună	foarte bună	Polifluorura de
viniliden (PVDF)	foarte bună	buna
foarte bună	foarte bună	Poliester armat cu fibra de sticlă
(FRP)	bună	bună
Policarbonat	bună	bună
bună	bună	Poliamida
(nilon)	bună	bună
Plexiglas	mediu	mediu
mediu	mediu	ABS
ABS	mediu	mediu

METALE ANIONICE CATIONICE

Otel carbon	foarte slabă	foarte slabă	Fier
galvanizat	foarte slabă	foarte slabă	Otel inoxidabil 304
foarte slabă	foarte slabă	foarte slabă	foarte bună
medie	medie	medie	Otel inoxidabil 316
Aliaj Ni-Fe-Mo	foarte bună	foarte bună	foarte bună
(unele oxidează)	medie	foarte bună	foarte bună
Aluminiu	slabă	slabă	Cupru
slabă	Zinc	foarte slabă	foarte slabă

CAUCIUCURI

In emulsie, solventul este componentul care poate afecta stabilitatea cauciucurilor. In tabel este prezentata comportarea cauciucurilor, dupa o imersare de 4 saptamani in solvent. Abreviere % crestere grViton (fluoroelastomer de vinildiena)FPMsub 0.1Perbunan (copolimer tip butadiena /acrilonitril)NBR0.1Hypalon (polietilena clorosulfonata)CSM0.3Atlas 150 (copolimer tip tetrafluoretilena /propilena TFE/P0.4Perbunan (tip utilizat in domeniul alimentar)NBRL1.2Therban (Perbunan hidrogenat)HNBR2Hypalon de joasa densitateCSMh8Perbunan de joasa densitateNBRh11Silicon Si58Cauciuc etilen propilen dienic de joasa densitateEPDMh61Silicon de joasa densitateSihpeste 80Cauciuc sintetic etilen propilen dienicEPDMpeste 80

Acestea conduc la concluzia ca doar materialele tip Viton (FPM) si Perbunan (NBR) sunt recomandate pentru contactul cu emulsiile.

Daca materialul nu contine fluoruri, este necesar sa se utilizeze produse de inalta densitate, cu pereti groși, pentru a reduce efectul de plastifiere.

Amestecarea emulsilor

Uneori pot sa apara situatii in care sa fie necesara amestecarea diferitelor emulsii. Cel mai adesea, acest lucru se intampla cand pe platforma de productie a clientului are loc o modificare a produsului de baza.

Amestecarea emulsilor trebuie efectuata cu deosebita grija.

Cele mai multe dintre emulsiile produse de **SNF** sunt compatibile intre ele, dar deoarece numarul amestecurilor posibile este foarte mare, se recomanda insistent ca inainte de a actiona sa se solicite sfatul din partea **SNF**.

Pot aparea doua cazuri mai dificile :

- Amestecul intre o emulsie **SNF** si una a altel firme trebuie sa fie evitata. Anumite componente (in special uleiul si agentii activi de suprafata continuti) sunt diferiti si pot fi incompatibili. Daca insa nu exista alta posibilitate, este absolut necesar sa se efectueze teste de compatibilitate.

- Cand un rezervor a fost golit, dar nu a fost spalat si o cantitate mica din vechiul produs ramane in rezervor, incarcarea noului produs pe la partea superioara poate crea adesea probleme, mai ales la rezervoarele fara agitator. Ceea ce ramane la baza este, in general, produsul ingrosat. De aceea este bine sa se efectueze curatarea completa a rezervorului inainte de incarcarea noului produs.

Emulsii deshidratate

SNF furnizeaza emulsii deshidratate (multe avand prefixul DW, ex DW 533, care este echivalentul deshidratat al emulsiei EM 533). Aceste produse sunt obtinute din emulsiile normale, prin indepartarea continutului de apa. Rezulta ca urmare un continut mai concentrat al polimerului. Aceste produse pot fi considerate ca fiind dispersii de polimer in ulei. Avantajul acestei forme de emulsie este stabilitatea crescuta in comparatie cu a emulsilor normale.

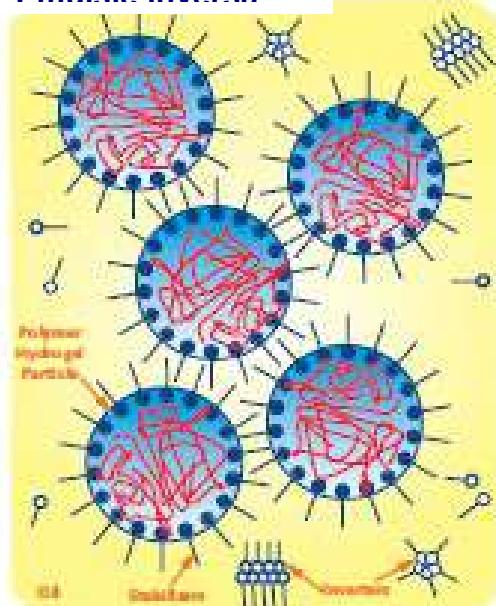
Aceasta imbunatatire a stabilitatii duce la efecte directe, ca :

- sedimentarea este neglijabila si pentru o perioada mai mare de un an ;
- nu se formeaza aglomerari sau pojghite cand produsul este depozitat in conditii de temperatura scazuta, este supus unor cicluri de temperatura cald / rece sau este depozitat in conditii in care suprafata produsului se poate usca.



Prepararea solutiei de polimer

Emulsie inversa



Principii fundamentale

Emulsiile pe baza de poliacrilamida nu sunt simple solutii concentrate de polimer, astfel ca o simpla dilutie cu apa nu este posibila. Cand se prepara o solutie de polimer dintr-o emulsie, au loc doua fenomene fizice (faza de inversare si faza de dizolvare), care necesita anumite conditii specifice pentru a se desfasura corespunzator.

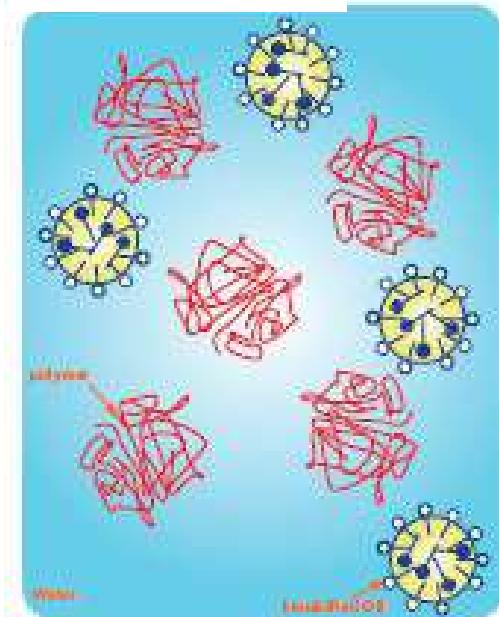
Cand emulsia ajunge in contact cu apa, agentii tensioactivi de suprafata de inversare dizolva si emulsioneaza uleiul in apa (faza de inversare). Picaturile de

hidrogel vin in contact cu apa si se dizolva (faza de dizolvare).

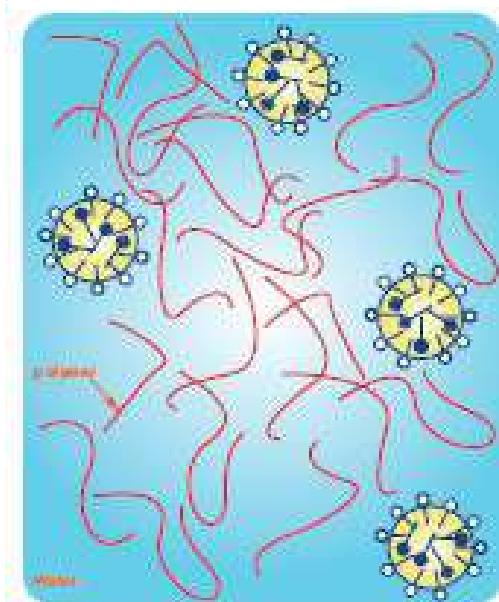
Timpul total si calitatea inversarii / dizolvării sunt dependente de urmatoarele reguli fundamentale :

- emulsia trebuie adaugata in apa si nu invers ;
- la punctul de contact dintre apa si emulsie trebuie sa se realizeze doar o agitare usoara, o agitare care sa produca dispersia emulsiei in forma de picaturi unitare sau aglomerate ;
- sunt preferate rapoarte mari emulsie / apa (cu cat este mai mare concentratia, cu atat creste viteza de dizolvare) ;
- apa trebuie sa fie cu duritate cat mai redusa si ne-tamponata alcalin ;
- temperatura apei trebuie sa fie mai mica de 30°C.

Emulsie inversată



Polimer dizolvat



Detalii despre principali parametri

Calitatea apei

Duritatea apei creste timpul de imbatranire si poate conduce la o solubilizare incompleta sau chiar imposibila a polimerului.

Prezenta (in special a) ionilor de calciu si magneziu reduce eficienta agentilor activi de suprafata.

In apele alcaline tamponate pot fi observate aceleasi perturbari ale eficientei inversarii si stabilitatea solutiei finale este puternic afectata. (Vezi mai jos paragraful „*Stabilitatea solutiilor de polimer*”).

In apele dure (cu peste 300-400 ppm CaCO₃ sau echivalent), viteza de inversare este redusa. Pentru apele foarte dure, cum ar fi apele marine sau saramurile, este necesar sa se adapteze formularea emulsiei pentru a face posibila inversarea. In asemenea cazuri, produsul trebuie proiectat in mod specific si **SNF** trebuie sa efectueze un studiu special.

■ **Concentratia pentru inversarea emulsiilor in apa**

Pentru a obtine o buna inversare a fazelor emulsiei, este necesar ca agentul activ de suprafata sa fie prezent la concentratia sa minima eficienta.

Rapoartele de 5g/l de polimer activ (10-15g/l emulsie comerciala) in apa sunt cele mai eficiente.

La rapoarte mai scazute, cresc timpii de imbatranire si solubilizarea nu este completa.

La rapoarte mai ridicate, solutia finala poate fi prea vascoasa.

In cazul apei dure, raportul trebuie sa fie 5 g/l de polimer activ (10-15g/l emulsie

comerciala) in apa si nu mai scazuta, pentru a obtine o buna inversare.

■ **Agitarea in timpul inversarii fazelor**

Pentru a obtine o buna inversare, este necesar ca fiecare particula de polimer sa se disperseze separat in apa, in caz contrar particulele se vor aglomera.

Pentru a se asigura o dispersare eficienta, este necesar sa se realizeze o agitare intensa in punctul de contact emulsie – apa.

■ **Instalatiile de preparare a solutiilor**

Pe piata exista multe tipuri de instalatii, produse de diverse firme. Unele sunt mai mult sau mai putin eficiente, in functie de conditiile specifice ale utilizarii lor.

Pe baza recomandarilor de mai sus, **SNF** furnizeaza sfaturi si sprijin pentru fiecare caz in parte.

In general, in multe cazuri, orice instalatie care nu produce suficienta agitare dupa contactul intre emulsie si apa, nu va fi eficienta.

SNF recomanda instalatii tip **Floquip DE** pentru realizarea dizolvării emulsiilor.

Stabilitatea solutiilor de polimer

Solutiile de polimer in apa pot fi instabile si degradarea lor poate provoca scaderea eficientei acestora. Fiecare caz (in functie de tipul emulsiei utilizate, tipul de apa utilizat, tipul instalatiei de preparare, timpii de imbatranire a solutiilor, etc.) este diferit si trebuie studiat in aspectele sale specifice.

Hidroliza

Cea mai importanta cauza a instabilitatii solutiilor de polimer in apa, obtinute din emulsiile cationice, este hidroliza functiei

esterice a gruparii cationice de la capatul catenei. Prin hidroliza, o parte din gruparile cationice sunt transformate in grupari acrilat-anionice, formand un polimer amfoter si reducandu-se cationicitatea. Hidroliza poate avea loc in special daca apa utilizata pentru prepararea solutiei de polimer este una alcalina tamponata. In asemenea circumstante, timpul pentru utilizarea solutiei poate fi foarte scurt si ajunge in unele cazuri la mai putin de 10 min.

Solutia devine foarte fluida, plina de precipitate albe foarte fine (uneori la suprafata solutiei poate sa apara o spuma). Viteza de hidroliza depinde de multi factori : gradul de dilutie, duritatea apei, efectul de

tamponare, tipul de polimer, temperatura, etc. Mai multi polimeri cationici pot hidroliza, in special cei obtinuti din dimetilaminoetyl acrilat – clormetan, ceea ce corespunde majoritatii polimerilor produsi de **SNF**.

Cationicitatea nu numai ca descreste proportional cu gradul de hidroliza, dar foarte des, in functie de pH-ul si salinitatea apei, poate reduce de doua ori aceasta viteza, datorita interactiunii intre gruparile anionice formate prin hidroliza si gruparile cationice nehidrolizate. Acest fenomen este cunoscut sub denumirea de efect Zwitterion.

Emulsii anionice

Emulsiile anionice au o buna stabilitate in domeniile :

Emulsii anionice	Continut activ g/l	Stabilitate 8 ore	8 zile	1 g/l/5
-------------------------	-----------------------	----------------------	--------	---------

Emulsii cationice

Solutiile apoase de polimer obtinute din emulsii cationice sunt mai putin stabile decat cele obtinute din emulsii anionice.

Emulsii cationice	Alcalinitate	scazuta	ridicata	scazuta	ridicata	Continut activ	1 g/l
g/l/5	g/l/5	g/l/5	g/l/5	g/l/5	g/l/5	g/l/5	g/l/5

Evaluarea si limitarea hidrolizei

In situatiile in care se folosesc continuu si intr-un interval scurt de timp solutiile preparate cu apa lipsita de duritate, nu este nevoie, in general, de vreun tratament special, cum ar fi, de exemplu, adaugarea unui acid.

Pentru anumite cazuri specifice, pentru stabilizare se poate adauga acid in emulsie, in timpul fabricatiei sau direct in solutie.

Cel mai bun pH pentru stabilitatea solutiilor cu 5g/l emulsie este sub 6.0, preferabil 5.5. pH-ul trebuie masurat in apa care se va

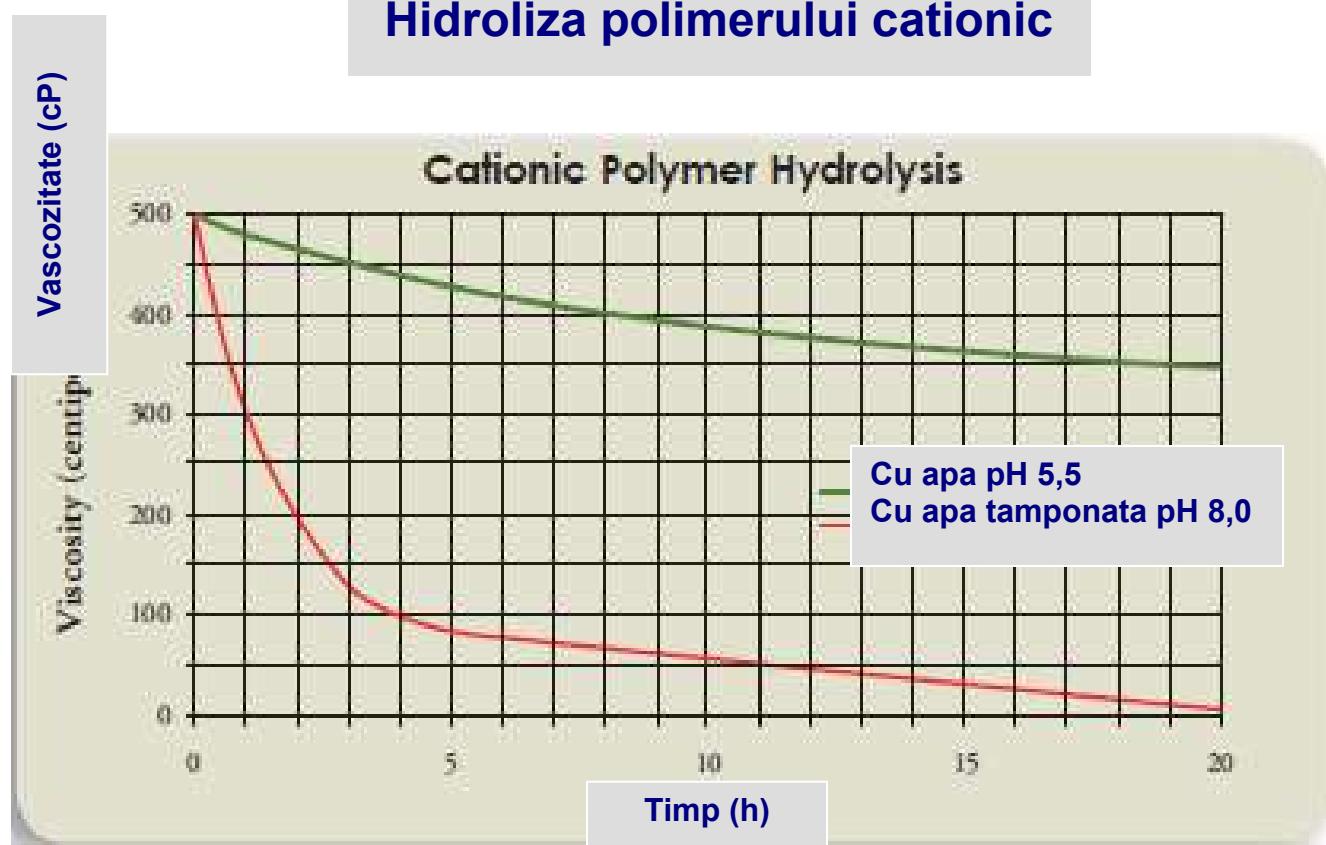
folosi la prepararea solutiilor la nivel industrial.

Cand pH-ul este mai mic de 6.0, hidroliza este in mod normal redusa, de aceea este important sa se verifice daca nu exista risc de hidroliza, in special cand solutiile sunt pregatite cu mult timp inainte.

Daca pH-ul este mai mare de 6.0 (cum este adesea cazul apelor subterane utilizate in fabricile de hartie, rafinarii, etc.), sau cand solutiile sunt preparate cu mult timp inainte, trebuie aplicate una sau mai multe dintre urmatoarele actiuni :

- utilizarea de apa dulce pentru dizolvare ;
- adaugarea de acid pentru tamponarea solutiei si scaderea pH-lui ;
- cresterea concentratiei in timpul dizolvării pentru a mentine pH-ul sub 6.0, urmata de diluarea continua chiar inaintea utilizarii ;
- folosirea unui polimer din productia platformei, care are un continut ridicat de acid pentru tamponare ;
- cresterea cationicitatii polimerului care va fi utilizat.

Hidroliza polimerului cationic



Degradarea lantului polimeric cu formare de radicali liberi

Poliacrilamidele in solutie sunt sensibile la degradarea lantului cu formare de radicali liberi. Radicalii liberi se formeaza in apa datorita unor agenti

de oxidare si reducere. Cei mai multi se formeaza in prezenta oxigenului dizolvat si a fierului. Degradarea se produce dupa aproape 2 h, la concentratii de fier de 0.5 ppm. In

anumite cazuri, apele naturale contin mai mult de 5 ppm fier. In aceste cazuri, degradarea este mare chiar in timpul dizolvării.

Sensibilitatea fierului este foarte greu de controlat. Agentii de chelatizare, de exemplu, intensifica degradarea cand sunt amestecati in solutie.

Procedeul de tratare se alege de la caz la caz, pe baza urmatoarelor principii :

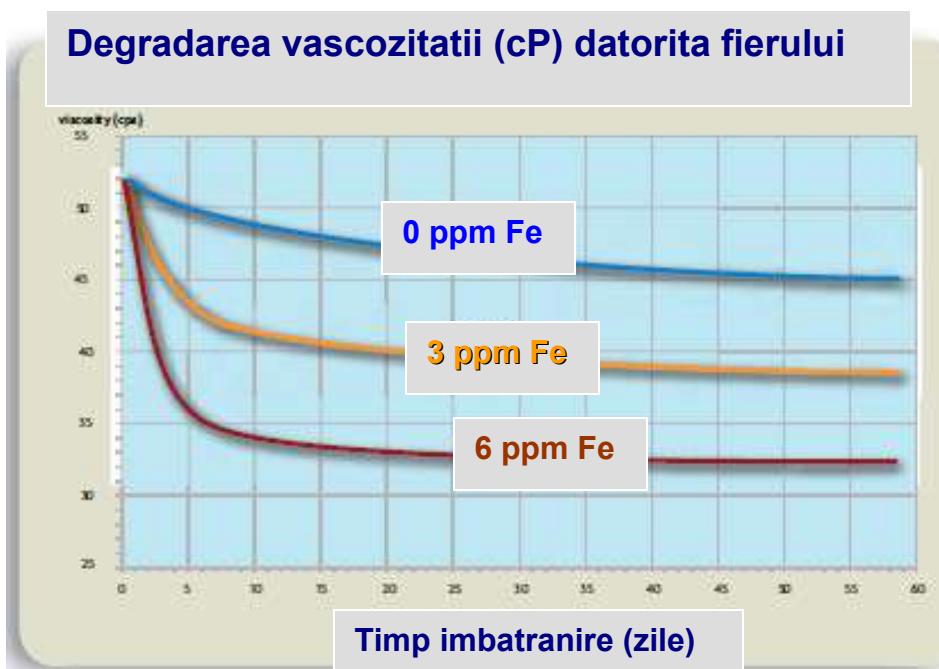
- deoarece degradarea e produsa de Fe^{2+} , prin aerarea apei se produce oxidarea la Fe^{3+} si reducerea efectului ;
- adaugarea unui agent de chelatizare inainte de aerare (cand este posibil) creste viteza de oxidare a Fe^{2+} ;
- utilizarea unui oxidant, precum perboratul 2-4% (pe baza de polimer activ) va oxida rapid Fe^{2+} la Fe^{3+} ;
- cresterea concentratiei de dizolvare duce la scaderea balantei $\text{Fe}^{2+}/\text{polimer}$. Aceasta este cea mai simpla solutie

pentru un nivel al Fe^{2+} in domeniul 1-2 ppm ;

- utilizarea apei tratate in locul apei naturale. Aceasta apa este mai aerata si mai indicate cand sunt foarte limpezi ;
- utilizarea apei potabile in locul apei naturale, dar aceasta poate creste considerabil costurile tratamentului.

Conform statisticilor europene, problemele datorate hidrolizei si degradarii radicalului liber se intalnesc la 30% dintre toti polimerii cationici, in special pe platformele de tratare a apelor orasenesti si la fabricile de hartie. Emulsiiile se folosesc de obicei cu instalatii continue de dizolvare si sunt mai putin sensibile la prezenta Fe^{2+} decat polimerii pudra, la care timpul de dizolvare depaseste o ora.

Nota: Solutiile de polimer obtinute prin folosirea apei distilate sau potabile nu pot fi folosite in exploatarea industriala.



Teste de referinta pentru emulsii

Recomandari generale

Cand se prepara solutiile de polimer in laborator, toate recomandarile prezentate anterior in paragraful „*Prepararea solutiei de polimer*” sunt valabile.

Curatarea echipamentelor care au fost in contact cu emulsia este de durata si dificila, asa ca atunci cand este posibil, se pot utiliza si obiectele de laborator disponibile. Printre obiectele care pot fi utilizate cu succes se recomanda paharele de laborator si seringile de plastic. Flaconul care contine emulsia trebuie omogenizat prin agitare de fiecare data inainte de a fi deschis pentru prelevarea unei probe. Pentru testele relevante se foloseste in laborator aceeasi sursa de apa ca si la nivel industrial.

Prelevarea probelor

Pentru a asigura acuratetea testelor si analizelor, este foarte important ca probele sa fie prelevate corect. Dupa un timp indelungat de depozitare, cand emulsiiile au tendinta de a sedimenta, probele prelevate de la suprafata rezervorului pot fi prea fluide, datorita excesului de ulei, iar probele prelevate de la baza rezervorului pot fi prea ingrosate.

De aceea este imperativ sa se ia masurile necesare (in special agitare) pentru a omogeniza produsul inainte de a se preleva probe.

Note :

Pentru a verifica daca produsul este omogen, trebuie luata o proba de la suprafata rezervorului si una de la baza lui. Se masoara vascozitatea ambelor probe si daca este identica, produsul poate fi considerat omogen. Daca vascozitatile sunt diferite, produsul trebuie agitat din nou.

Tipuri de teste pentru aplicatii

Cand vascozitatea este identica, valoarea ei ca atare nu este foarte importanta ; ea poate diferi de valoarea din fisa tehnica, fiind de obicei acceptata o abatere de -/+ 50%. Aceasta vascozitate se numeste vascozitate in vrac si este un parametru legat de aspectul fizic si nu de performanta produsului. Valoarea data in fisa tehnica este o medie. Se foloseste doar pentru a estima caracteristicile pompei necesare pentru manipularea produsului.

Prepararea solutiilor de polimer

Pentru a obtine o buna inversare/dizolvare, la punctul de contact dintre emulsie si apa trebuie aplicata o agitare corespunzatoare.

Procedura aplicata este urmatoarea :

- se pregateste un pahar de laborator cu cantitatea dorita de apa si se agita suficient pentru a obtine un vartej adanc ;
- se cantareste cantitatea dorita de emulsie intr-o seringa de plastic ;
- se injecteaza continutul seringei prin rotirea jetului spre peretele vartejului.

Timpul mediu pentru o dizolvare completa este de 10 min.

Pentru agitare, echipamentul preferat este un agitator mecanic cu viteza variabila, cu o axa din otel inoxidabil echipata la capat cu palete lamelare tip elice avand lungimea razei de aproximativ 2 cm. In asemenea situatii se ating viteze de minim 500 rot/min.

Utilizarea unui agitator magnetic este posibila, dar mai putin recomandata, deoarece puterea agitarii este deseori slaba si, cand vascozitatea solutiei creste rapid, devine imposibil ca solutia sa mai fie agitata corespunzator.

Toate testele standard pentru aplicatii pot fi efectuate cu solutii preparate dupa metodele prezентate mai inainte. Acestea includ teste de floculare (Jar test, teste de laborator pentru centrifuge, teste

de laborator pentru filtre presa cu banda), teste pentru utilizarea in industria hartiei, in industria petrolului, etc. Procedurile pentru aceste teste sunt disponibile si pot fi obtinute, la cerere, de la **SNF**.

Sanatatea, siguranta ocupationala si protectia mediului

Polimerul continut in emulsii are aceeasi toxicitate (foarte scazuta) ca si pudrele.

Continutul de acrilamida libera in emulsiile industriale este sub 1000 ppm (0.1%) raportat la emulsie. Pentru anumite utilizari speciale se pot fabrica produse cu mai putin de 500 ppm (0.05%) acrilamida libera. Uleiul este o hidrocarbura alifatica lipsita de componente aromate. Punctul de inflamabilitate al solventului este de peste 105°C. Emulsia are un punct de inflamabilitate de peste 100°C, dar cand decanteaza el poate sa scada pana la 100°C.

Agentii tensioactivi de suprafata folositi au o toxicitate foarte scazuta ; sunt obtinuti din esterii sorbitolului si alcoolii etoxilati.

Emulsiile cationice sunt iritante pentru ochi. Degradarea produselor pe baza de poliacrilamida tip ADAME este avantajoasa din punct de vedere ecologic. Datorita hidrolizei, sarcina cationica, cea care reprezinta risc pentru organismele acvatice, nu este persistenta in mediul acvatic . In domeniul valorilor naturale de (6.0-8.0), prin hidroliza se rupe legatura esterica si gruparea cationica se scindeaza formand o

substanta inofensiva, puternic biodegradabila, clorura de colina. La capatul lantului polimeric se formeaza o grupare acida, care este neutralizata imediat, formand o poliacrilamida anionica cu o toxicitate acvatica foarte scazuta. Astfel, poliacrilamida de tip ester isi reduce toxicitatea acvatica de peste 50 de ori in numai 12 ore. Hidroliza continua pana dispar toate sarcinile cationice. Gradul complet de hidroliza este atins in 24 h.

In ceea ce priveste riscul asupra mediului inconjurator la folosirea polielectroliilor, se evidenteaza doua studii importante care concluzioneaza ca prin hidroliza poliacrilamidelor tip ester nu mai exista pericol fata de mediu :

- „*A Review of Polyelectrolytes to Identify Priorities for EQS Development*” - United Kingdom Environmental Agency, 1996.
- „*An investigation into the environmental impact of polyelectrolytes in waste water treatment plants*” - STOWA (Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer : Netherlands Waste Water Authority), 1995.





SNF S.A.

Zac de Milieux, 42163, Andrezieux Cedex, France
Telefon : +33 (0)4 77 36 86 00
Fax: +33 (0)4 77 36 86 00
E-mail : info@snf.fr
www.snf-group.com

41 rue Jean Huss - 42028 Saint
France
+33 (0)4 77 47 66 00
+33 (0)4 77 47 66 96
floerger@snf.fr

hem SNF

FLOCHEM INDUSTRIES

Romania

Str. Mihail Cioranu 4, sector 5, Bucuresti
Telefon : 021 410 78 09
0744 567 466
0744 425 079
Fax : 021 410 30 26
E-mail : flochem@floerger.ro
office@snf.ro
www.floerger.ro

ail Cioranu 4, sector 5,
: 021 410 78 09