

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

88620

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.02.74 (P. 168764)

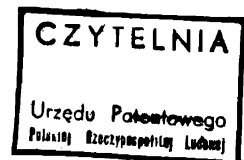
Pierwszeństwo: 14.02.73 Wielka
Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1977

MKP C02b 5/06

Int. Cl.² C02B 5/06



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba — Geigy (UK) Limited, Londyn (Wielka
Brytania)

Sposób obróbki wody zapobiegający tworzeniu się osadów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób obróbki wody zapobiegający tworzeniu się osadów soli wapnia i magnezu na powierzchniach rur, kotłów, wy-
parów, strumienia parowych i podobnych urządzeń, jak również zabezpieczający metal przez korozją w temperaturze otoczenia.

Znane są liczne projekty stosowania w procesach obróbki wody bezwodnika polimaleinowego i jego kopolimerów. Opis patentowy St. Zjedn. Ameryki nr 3617577 dotyczy metody polegającej na użyciu kopolimerów bezwodnika maleinowego i etylenu o ciężarze cząsteczkowym 1000—5000, przy czym stwierdzono, że zastosowanie polimerów o niższym ciężarze cząsteczkowym w stężeniach progowych nie hamuje w istotnym stopniu osadzania się kamienia kotłowego.

Opis patentowy St. Zjedn. Ameryki nr 2723956 dotyczy stosowania kopolimerów bezwodnika maleinowego i innego związku jednoetylenowego w stosunku molowym 1:2—2:1 do zapobiegania i ograniczania powstawania kamienia kotłowego, przy czym ciężar cząsteczkowy kopolimeru nie został ujawniony. Brytyjski opis patentowy nr 772475 dotyczy traktowania wody twardej rozpuszczalnymi w wodzie kopolimerami bezwodnika maleinowego i innych monomerów o ciężarze cząsteczkowym 1000—4000.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że rozpuszczalne w wodzie hydrolizowane kopolimery bezwodnika maleinowego i innych monomerów o średnim cięża-

2

rze cząsteczkowym poniżej 1000, określonym na drodze osmometrii w fazie gazowej, przy użyciu jako rozpuszczalnika metyloetyloketonu i o stosunku molowym bezwodnika maleinowego do związku jednoetylenowo nienasyconego 2,5:1—100:1 wykazują aktywność progową wobec węglanu wapnia, a w pewnych przypadkach także wobec siarczanu wapnia.

Przedmiotem wynalazku jest sposób obróbki wody zapobiegający tworzeniu się osadów polegający na dodaniu do wody hydrolizowanego kopolimeru bezwodnika maleinowego z monomerem lub mieszaniną monomerów jednoetylenowo nienasyconych o stosunku molowym bezwodnika maleinowego do innych monomerów 2,5:1—100:1, korzystnie 2,5:1—30:1, a najkorzystniej 2,5:1—7:1 i o ciężarze cząsteczkowym poniżej 1000. Kopolimery można stosować w połączeniu z innymi znanymi związkami używanymi do obróbki wody. Można używać środków dyspergujące i/lub progowe, takie jak np. kwas poliakrylowy i jego sole, hydrolizowany poliakrylonitryl, kwas polimetakrylowy i jego sole poliakryloamid i jego kopolimery z kwasem akrylowym i metakrylowym, kwas ligninosulfonowy i jego sole, tanina, produkty kondensacji kwasu naftalenosulfonowego z aldehydem mrówkowym, skrobia i jej pochodne, pochodne celulozy, np. karboksymetyloceluloza. Także mogą być stosowane właściwe środki progowe takie np. jak kwas polimaleinowy i jego sole, kwasy alkilofosfoniowe, kwasy 1-aminoalkilo-

-1,1-dwufosfoniowe i ich sole oraz fosforany metali alkalicznych.

Kopolimery można stosować w kombinacjach ze środkami strącającymi, takimi jak ortofosforany, węglany i wodorotlenki metali alkalicznych, związkami wychwytyującymi tlen, takimi jak siarczyny metalu alkalicznego i hydrazyna i ze środkami wiążącymi, takimi jak kwas nitylotrójciowy i jego sole, etylenodwuamina oraz kwas czterooctowy i jego sole. Kopolimery można stosować także w połączeniu z inhibitorami korozji, takimi jak cykloheksyloamina, morfolina, produkty kondensacji dwustearyloaminy z tlenkiem etylenu, stearyloamina, siarczan sodu, siarczan magnezu, a także w połączeniu ze środkami przeciw pienieniu, takimi jak dwustearyl dwuamidu kwasu adypinowego i odpowiednie produkty kondensacji pochodne tlenku etylenu w dodatku do alkoholi tłuszczowych, takich jak alkohole kaprylowe i ich kondensaty z tlenkiem etylenu.

Etylenowo nienasycone monomery mogą być wybrane spośród dużej liczby związków, takich jak np. kwas akrylowy i metakrylowy, kwas krotonowy, itakonowy, akonitowy i jego estry, akrylan etylu, metakrylan metylu, akrylonitryl, amid kwasu akrylowego, octan winylu, styren, α -metylostyren, metylowinyloketon, akroleina, etylen, propylen i ich mieszaniny.

W przypadku stosowania mieszanin monomerów otrzymuje się polimer trójskładnikowy pochodny bezwodnika maleinowego i dwu innych monomerów. Takimi polimerami są pochodne bezwodnika maleinowego, octanu winylu i akrylanu etylu.

Można stosować również inne odpowiednie zestawienia monomerów podane w tablicy 1.

Szczególnie korzystne są kopolimery otrzymane w wyniku hydrolizy kopolimerów bezwodnika maleinowego i kwasu akrylowego, jego amidu i estrów, kwasu metakrylowego, jego amidu i estrów oraz estrów winylowych.

Kopolimery wytwarza się różnymi sposobami; jeden dogodny sposób polega na przeprowadzeniu polimeryzacji w rozpuszczalniku, zwłaszcza rozpuszczalniku reaktywnym przy użyciu inicjatora wolnych rodników, takiego jak nadtlenek benzoilu, nadtlenek dwu-III rz. butylu lub wodoronadtlenek butylu. W pewnych przypadkach polimer wytrąca się z roztworu, lecz jeżeli stosuje się jako rozpuszczalnik metyloetyloketon, to może pozostać w roztworze. Polimer oddziela się np. na drodze destylacji metyloetyloketonu i następnie wytrącenia żywicy bezwodnika w niepolarnym rozpuszczalniku, takim jak toluen.

Przykładami reaktywnych rozpuszczalników, które można stosować podczas polimeryzacji są: ksylen, toluen, etylobenzen, III rz. butylobenzen, aceton, metyloetyloketon, czterochlorek węgla, kwas octowy, acetonitryl. Szczególnie korzystne są toluen i ksylen.

Podczas stosowania reaktywnych rozpuszczalników działają one jako regulatory polimeryzacji, zwłaszcza na kopolimery krótkołańcuchowe, tworząc mniejszą część cząsteczki polimeru.

Przykłady polimerów stosowanych w sposobie według wynalazku i odpowiednie reaktywne rozpuszczalniki używane do ich wytwarzania zestawione są w tablicy 1.

Tablica 1

Ilość moli bezwodnika maleinowego	Ilość moli pierwszego monomeru	Ilość moli drugiego monomeru	Rozpuszczalnik	Nr przykładu
2,5	0,5 akrylan etylu	0,5 octan winylu	toluen	XIV
9,0	1,0 akrylan etylu	2,0 octan winylu	ksylen	
10,0	1,0 akrylan etylu	—	toluen	
3,0	1,0 octan winylu	—	etylobenzen	
6,0	1,0 octan winylu	1,0 akrylan etylu	ksylen	XV
29,0	1,0 octan winylu	—	toluen	X
2,5	1,0 etylen	—	toluen	VIII
2,5	1,0 propylen	—	ksylen	
3,0	0,5 metylowinyloketon	0,5 octan winylu	toluen	
14,0	1,0 metylowinyloketon	—	toluen	
3,0	1,0 metakrylan metylu	—	ksylen	IX
6,0	1,0 metakrylan metylu	1,0 akrylan etylu	etylobenzen	XI
3,0	0,5 akrylonitryl	0,5 octan winylu	III rz.-butylobenzen	
10,0	1,0 akrylonitryl	—	benzen	
3,0	0,5 akroleina	0,5 akrylan metylu	metyloetyloketon	
14,0	1,0 akroleina	—	toluen	VII
3,0	1,0 amid kwasu akrylowego	—	toluen	
9,0	1,0 amid kwasu akrylowego	2,0 octan winylu	ksylen	
3,0	0,5 kwas krotonowy	0,5 octan winylu	czterochlorek węgla	
7,0	1,0 kwas krotonowy	—	toluen	IV
3,0	1,0 styren	—	kwas octowy	VI
29,0	1,0 styren	—	toluen	

Ilość stosowanego inicjatora może zmieniać się w szerokim zakresie, lecz w pewnym stopniu zależy od stosunku monomerów. Wszystkie kopolimery mogą być wytwarzane przy użyciu 20 lub więcej części wagowych inicjatora w stosunku do ciężaru monomerów, przy czym ilość ta jest ważna dla kopolimerów posiadających wysoki stosunek bezwodnika maleinowego do innych monomerów, np. 14:1 lub więcej 29:1, jeżeli pożądane jest uzyskanie wysokiej wydajności. Przy obniżonym stosunku bezwodnika maleinowego do innych monomerów ilość inicjatora może być również zmniejszona bez wpływu na wydajność.

Reagenty miesza się w różny sposób, np. inicjator można wprowadzać do roztworu monomerów lub przeciwnie roztwór monomerów i inicjator dodawać do ogrzewanego rozpuszczalnika.

Przed zastosowaniem do obróbki wody wytworzony kopolimer hydrolizuje się wodą, alkaliami lub kwasem mineralnym.

Ogólny sposób postępowania przy wytwarzaniu homopolimeru opisanego w przykładzie porównawczym I i kopolimerów opisanych w przykładach II—XII jest następujący.

Przygotowuje się dwa roztwory o składzie: roztwór monomeru zawierający 30 części wagowych bezwodnika maleinowego i jeden lub więcej komonomerów, oraz 70 części wagowych toluenu i zawiesziny inicjatora zawierającą 8,6 części wagowych nadtlenu benzoilu pasty 70E we ftalanie dwumetylowym i 35 części wagowych toluenu.

Roztwór monomeru miesza się, ogrzewa do temperatury 70°C i w ciągu 5 minut dodaje się do niego roztwór inicjatora. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do temperatury 110—113°C w ciągu 5 godzin. Po ochłodzeniu z roztworu toluenowego oddziela się wytrąconą żywicę i suszy się ją pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność wynosi zwykle 70—90% w stosunku do ciężaru monomerów.

Polimer rozciera się na proszek i gotuje się w ciągu 1 godziny z wodą w celu przeprowadzenia hydrolizy bezwodnika maleinowego do kwasu. Najczęściej doprowadza się w ten sposób do rozpuszczenia polimeru w wodzie, ale czasami np. podczas hydrolizy polimeru styrenu z bezwodnikiem maleinowym należy dodać wodorotlenku sodu w celu rozpuszczenia polimeru.

Kopolimery zawierające komonomery ulegające hydrolizie takie jak octan winylu, akrylonitryl, akrylan etylu itp. hydrolizuje się dalej w roztworze zawierający 1 g polimeru i 25 ml 1 molowego roztworu NaOH. Roztwór gotuje się łagodnie w zlewce w ciągu 6 godzin, a następnie zbojętnia do wartości pH=101 molowym roztworem HCl.

Ilość hydrolizowanego polimeru dodawanego do wody może zmieniać się w bardzo szerokim zakresie i wynosi 0,1—1000 ppm w stosunku wagowym korzystna ilość polimeru wynosi 2—100 ppm, a najlepsze 5—100 ppm.

Kopolimery są użyteczne zarówno jako środki zapobiegające tworzeniu się kamienia kotłowego, jak również jako inhibitory korozji i środki zwiększające efekt piorący detergentów.

Do badania kopolimerów stosuje się następujące sposoby postępowania.

Wysokie aktywności korzystnych kopolimerów i polimerów trójskładnikowych w stosunku do soli tworzących kamień kotłowy wykazano w kotle doświadczalnym i urządzeniu wyparnym do wody morskiej. Badania te opisano w przykładach XIII i XV. Jednakże, ponieważ oba te sposoby są długotrwałe zaproponowano do badania dużej liczby opisanych w przykładach polimerów sposób prostszy. Podane poniżej badanie aktywności progowej może być zakończone w ciągu 2 godzin i daje bardzo dobre wskazanie aktywności badanego związku w stosunku do soli tworzących kamień kotłowy.

Badanie aktywności progowej wobec CaCO_3 polega na tym, że 2 cm³ roztworu związku hamującego tworzenie się kamienia o stężeniu 1000 ppm miesza się w zlewce ze 100 cm³ wodnego roztworu zawierającego 1,47 g/l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Do mieszaniny dodaje się 100 cm³ wodnego roztworu zawierającego 0,646 g/l Na_2CO_3 , i zlewkę z cieczą umieszcza się na tak nastawionej gorącej płytce, aby w ciągu 10 minut roztwór osiągnął temperaturę 90°C. Roztwór przepompowuje się przez komorę kalorymetru automatycznego, który mierzy i rejestruje na wykresie w sposób ciągły gęstość optyczną.

Z wykresu gęstości optycznej w stosunku do czasu zapisuje się dwa pomiary: a) czas początkowy (I.T) określony jako czas po zmieszaniu dwóch roztworów, w którym następuje strącenie (ocenione na podstawie wzrostu gęstości optycznej) i b) stopień strącenia określony jako maksymalnie dodatnie nachylenie zarejestrowanego wykresu gęstości optycznej w stosunku do czasu z pominięciem pewnych szybkich, krótkotrwałych przyrostów od linii podstawowej, mniejszych niż 15% gęstości optycznej, którą wykazuje w pełni strącony roztwór ślepej próby.

Badanie aktywności progowej wobec CaSO_4 jest takie samo jak opisane poprzednio z tym tylko, że 1 cm³ roztworu związku hamującego tworzenie się kamienia o stężeniu 1000 ppm dodaje się do 50 cm³ wodnego roztworu zawierającego 20 g/l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i po zmieszaniu wprowadza się 50 cm³ wodnego roztworu zawierającego 17 g/l Na_2SO_4 .

W obu opisanych badaniach stężenie związku hamującego tworzenie się kamienia w badanych roztworach wynosi tylko 10 ppm.

Czasy początkowe i stopnie strącenia dla CaCO_3 i CaSO_4 przy nieobecności innych dodatków są podane w tablicach umieszczonych w odpowiednich przykładach.

Wzrost czasu początkowego lub spadek stopnia strącenia w obecności badanego dodatku wskazuje, że działa on opóźniająco na strącenie soli tworzących kamień.

Opisane w przykładach XIII i XV sposoby postępowania pozwalają oszacować aktywność badanych związków wobec soli tworzących kamień w wysokich temperaturach. W pewnych przypadkach opóźnienie osadzania się kamienia jest pożądane w niskich temperaturach, zwłaszcza strąca-

nie siarczaniu wapniowego w temperaturach otoczenia tj 15–30°C. Postępowanie badawcze wykazujące skuteczność kopolimerów stosowanych w sposóbie według wynalazku do opóźnienia strącenia $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 20°C opisano w przykładzie XVI.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. W tym przykładzie, traktowanym jako porównawczy badano homopolimer bezwodnika maleinowego.

W opisany poprzednio sposób otrzymano trzy polimery do celów porównawczych. Średni ciężar cząsteczkowy pierwszej żywicy wynosił 450. Po przeprowadzeniu hydrolizy wodą, stwierdzono, że aktywności progowe są następujące:

	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia
1 polimer	7	0,4	3	> 30
2 polimer	5	0,6	3	> 30
3 polimer	5	0,6	3	> 30
Ślepa próba (bez polimeru)	1	8	3	> 30

Homopolimer kwasu maleinowego posiada wysoką aktywność wobec CaCO_3 , lecz nie jest aktywny wobec CaSO_4 .

Przykład II. Kopolimery bezwodnika maleinowego i kwasu akrylowego wytwarza się opisanym poprzednio sposobem i hydrolizuje wodą. Wydajności i średnie ciężary cząsteczkowe otrzymanych związków są następujące:

Stosunek molowy bezwodnika maleinowego do kwasu akrylowego	Wydajność %	Ciężar cząsteczkowy
3:1	86	490
8:1	85	380
14:1	85	—
29:1	88	—

Badanie aktywności progowej daje następujące wyniki:

Stosunek molowy bezwodnika maleinowego do kwasu akrylowego	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia
3:1	5	1,3	6	>30
8:1	5	0,5	6	>30
14:1	6	0,2	—	—
29:1	5	0,3	—	—
Ślepa próba	1	8	3	>30

Kopolimer kwasów maleinowego i akrylowego posiada wysoką aktywność wobec CaCO_3 i słabą wobec CaSO_4 .

Przykład III. Kopolimery bezwodnika maleinowego i kwasu metakrylowego wytwarza się opisanym poprzednio sposobem z wydajnością 80–90% i hydrolizuje wodą. Ciężar cząsteczkowy kopolimeru bezwodnika maleinowego i kwasu metakrylowego w stosunku 3:1 wynosi 440. Aktywności kopolimerów wobec CaCO_3 i CaSO_4 są następujące:

Stosunek molowy bezwodnika maleinowego do kwasu metakrylowego	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia
3:1	4	0,4	5	>30
7:1	7	0,3	5	>30
14:1	5	0,3	5	>30
29:1	8	0,4	5	>30
Ślepa próba	1	8	3	>30

Przykład IV. Kopolimery bezwodnika maleinowego i kwasu krotonowego wytwarza się opisanym poprzednio sposobem z wydajnością 70–80%. Wykazują one następujące aktywności wobec CaCO_3 i CaSO_4 po hydrolizie wodą.

Stosunek molowy bezwodnika maleinowego do kwasu krotonowego	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia
7:1	6	0,2	$4\frac{1}{2}$	>30
14:1	6	0,3	4	>30
29:1	7	0,2	4	>30
Ślepa próba	1	8	3	>30

Kopolimer kwasu maleinowego i krotonowego posiada wysoką aktywność wobec CaCO_3 i tylko marginesową wobec CaSO_4 .

Przykład V. Kopolimery bezwodnika maleinowego i akrylanu etylu wytwarza się opisanym poprzednio sposobem z wydajnością 75–90%. Kopolimer o stosunku monomerów 3:1 ma ciężar cząsteczkowy 560. Po przeprowadzeniu hydrolizy wodnej kopolimery wykazują następujące aktywności wobec CaCO_3 i CaSO_4 .

Stosunek molowy bezwodnika maleinowego do akrylanu etylu	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia
3:1	4	0,4	3	>30
7:1	3	0,15	3	>30
14:1	5	0,3	3	>30
29:1	$6\frac{1}{2}$	0,3	3	>30
Ślepa próba	1	8	3	>30

Po przeprowadzeniu hydrolizy wodorotlenkiem sodu aktywność kopolimerów jest następująca:

Stosunek molowy bezwodnika maleinowego do akrylanu etylu	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia
3:1	3	0,3	9	>30
7:1	4	0,3	12	>30
14:1	3	0,2	11	4
29:1	4	0,4	10	9
Slepa próba	1	8	3	>30

Kopolimery bezwodnika maleinowego i akrylanu etylu hydrolizowane wodorotlenkiem sodu posiadają dobrą aktywność wobec CaSO_4 .

Przykład VI. Kopolimery bezwodnika maleinowego i styrenu wytwarza się opisanym poprzednio sposobem osiągając wydajność 75–80%. Kopolimery hydrolizuje się wodą i zobojętnia wodorotlenkiem sodu przed badaniem. Ciężar cząsteczkowy kopolimeru o stosunku monomerów 3:1 wynosi 738.

Stosunek molowy bezwodnika maleinowego do styrenu	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia
3:1	1	4,0	4	>30
7:1	5	0,8	3	>30
14:1	5	0,8	3	>30
29:1	5	0,5	3	>30
Slepa próba	1	8	3	>30

Kopolimery te wykazują wysoką aktywność progową w stosunku do CaCO_3 , lecz są nieaktywne wobec CaSO_4 .

Przykład VII. Kopolimery bezwodnika maleinowego z amidem kwasu akrylowego wytwarza się opisanym poprzednio sposobem z wydajnością 75–85%. Kopolimer o stosunku monomerów 29:1 wypada w postaci żywicy, a pozostałe kopolimery wytrącają się jako proszki. Po hydrolizie wodorotlenkiem sodu wykazują następującą aktywność progową.

Stosunek molowy bezwodnika maleinowego do amidu kwasu akrylowego	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia
3:1	5	0,5	8	>30
7:1	5	0,3	11	>30
14:1	5	0,4	11	>30
29:1	5	0,3	10	>30
Slepa próba	1	8	3	>30

Kopolimery bezwodnika maleinowego i amidu kwasu akrylowego hydrolizowane wodorotlenkiem

sodu mają wyższą aktywność wobec CaSO_4 niż homopolimery kwasu maleinowego i tę samą aktywność wobec CaCO_3 .

Przykład VIII. Kopolimery bezwodnika maleinowego i metylowinyloketonu wytwarza się opisanym poprzednio sposobem z wydajnością 70–80%. Kopolimer o stosunku monomerów 3:1 ma ciężar cząsteczkowy 440. Po przeprowadzeniu hydrolizy wodą wykazują one następujące aktywności

Stosunek molowy bezwodnika maleinowego do metylowinyloketonu	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia
3:1	4	0,6	5	>30
7:1	6	0,6	4	>30
14:1	8	0,6	3	>30
29:1	5	0,6	5	>30
Slepa próba	1	8	3	>30

Niektóre kopolimery bezwodnika maleinowego i metylowinyloketonu wykazują niską aktywność wobec CaSO_4 , jednakże wszystkie są podobnie aktywne wobec CaCO_3 , jak kwas polimaleinowy.

Przykład IX. Kopolimery bezwodnika maleinowego i metakrylanu metylu wytwarza się opisanym poprzednio sposobem z wydajnością 75–80%, kopolimer o stosunku monomerów 3:1 ma ciężar cząsteczkowy 510. Po hydrolizie wodą kopolimery wykazują następujące aktywności:

Stosunek molowy bezwodnika maleinowego do metakrylanu metylu	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia
3:1	3,5	0,3	3	>30
7:1	5	0,2	3	>30
14:1	6	0,6	3	>30
29:1	5	0,3	3	>30
Slepa próba	1	8	3	>30

Po hydrolizie wodorotlenkiem sodu kopolimery wykazują następujące aktywności:

Stosunek molowy bezwodnika maleinowego do metakrylanu metylu	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia
3:1	3	0,5	7	>30
7:1	3	0,6	8	6
14:1	5	0,4	9	6
29:1	3,5	0,3	10	4
Slepa próba	1	8	3	>30

Kopolimery hydrolizowane wodorotlenkiem sodu wykazują dobrą aktywność wobec CaSO_4 , a wszystkie wykazują aktywność wobec CaCO_3 .

Przykład X. Kopolimery bezwodnika maleinowego i octanu winylu wytwarza się poprzednio opisanym sposobem. Kopolimer o stosunku monomerów 3:1 ma ciężar cząsteczkowy 657. Po hydrolizie wodą kopolimery wykazują następującą aktywność progową:

Stosunek molowy bezwodnika maleinowego do octanu winylu	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia
3:1	5	0,7	8	6
7:1	5	0,4	5	>30
14:1	5	0,7	5	>30
29:1	7	0,6	5	>30
Ślepa próba	1	8	3	>30

Po hydrolizie wodorotlenkiem sodowym kopolimery wykazują zwiększoną aktywność wobec CaSO_4 , jak przedstawiono poniżej:

Stosunek molowy bezwodnika maleinowego do octanu winylu	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia
3:1	5	2	8	2
7:1	6,5	0,5	13	9
14:1	7	0,6	13	>30
29:1	5	0,6	10	>30
Ślepa próba	1	8	3	>30

Przykład XI. Kopolimery bezwodnika maleinowego i akroleiny wytwarza się poprzednio opisanym sposobem i hydrolizuje się wodą. Wartości progowe ich aktywności są następujące:

Stosunek molowy bezwodnika maleinowego do akroleiny	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia	Czas początkowy (min)	Stopień strącenia
3:1	10	0,9	3	30
7:1	4	0,8	3	30
14:1	4	0,8	3	30
29:1	5	0,8	5	30
Ślepa próba	1	8	3	30

Kopolimery bezwodnika maleinowego i akroleiny wykazują wysoką aktywność wobec CaCO_3 i są nieaktywne wobec CaSO_4 .

Przykład XII. Kilka kopolimerów bezwodnika maleinowego i octanu winylu w stosunku 3:1 wytwarza się opisanym poprzednio sposobem stosując różne ilości nadtlenu benzoilu. Wydajności i ciężary cząsteczkowe oraz wyniki aktywności progowej po hydrolizie wodą są następujące:

Ciężar katalizatora nadtlenu benzoilu pasty (g)	Wydajność %	Ciężar cząsteczkowy	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
			IT	Stopień strącenia	IT	Stopień strącenia
8,6	84	400	5	0,2	7	2
4,3	92	475	5	0,3	7	2
2,15	80	400	5	0,1	7	3
1,07	75	440	5	0,8	8	2
0,54	67	330	4	0,3	8	2
Ślepa próba			1	8	3	30

Stężenie katalizatora ma wpływ na wydajność kopolimeru, lecz działa nieznacznie na aktywność wobec węglanu i siarczany wapnia.

Przykład XIII. W małym kotle doświadczalnym badano sposób wytwarzania i stosowania kopolimeru bezwodnika maleinowego i octanu winylu o stosunku molowym 3:1.

W 240 częściach objętościowych ksylenu rozpuszcza się 73,5 części wagowych bezwodnika maleinowego 21,4 części wagowych octanu winylu, po czym roztwór ogrzewa się do temperatury 70°C . Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 4,5 części wagowej nadtlenu dwu-III rz. butylu w 20 częściach objętościowych ksylenu i całość ogrzewa się do temperatury 130°C utrzymując ją w ciągu 3 godzin. Z roztworu reakcyjnego wytrąca się brązowa żywica, która po ochłodzeniu tężeje i daje się łatwo oddzielić od ksylenu przez dekantację. Wydajność w stosunku do ciężaru monomerów wynosi 86%. Średni ciężar cząsteczkowy oznaczony na drodze osmometrii w fazie gazowej wynosi 675.

Po hydrolizie wodą i wodorotlenkiem sodu otrzymuje się następujące wyniki badania aktywności progowej:

	Aktywność wobec CaCO_3		Aktywność wobec CaSO_4	
	IT (min)	Stopień strącenia	IT (min)	Stopień strącenia
Po hydrolizie wodą	7	0,3	3	>30
Po hydrolizie wodorotlenkiem sodu	5	1,6	9	5
Ślepa próba bez dodatku polimeru	1	8	3	>30

Aktywność żywic hydrolizowanych wodą przeciw tworzeniu się alkalicznego kamienia kotłowego badano w doświadczalnym kotle wytwarzającym parę o ciśnieniu 10,5 atm. Poprzez podstawę kotła przykręcone są w położeniu pionowym cztery osłony z miękkiej stali, z których trzy zawierają nieustawnie przełączone 1 KW grzejniki elektryczne. W powierzchnię każdej z czterech osłon wlotowane są termoelementy. Osłona nieogrzewana działa jako odniesienie do wskazań wszelkich

Tablica 2

Obróbka	Stężenie w wodzie zasilającej (ppm)	Stopień strącenia	Ciepota kamienia (g)	Grubość kamienia (cm)	Wzrost tem- peratury °C
Na ₂ CO ₃ Produkt kondensacji kwasu naftalenosul- fonowego i aldehydu mrówkowego	230 35	0,9	5,3	0,0245	28,6
Na ₂ CO ₃ Produkt kondensacji kwasu naftalenosul- fonowego i aldehydu mrówkowego hydrolizowany bezwodnik polimaleinowy	230 10 3	<0,1	0,1	0	<5,5
Na ₂ CO ₃ Produkt kondensacji kwasu naftalenosul- fonowego i aldehydu mrówkowego	230 10	0	0	0	<5,5
Kopolimer z przykładu XIII po hydrolizie wodnej	3				
Bez dodatków	—		14,7	0,0735	60,5

zmian temperatury wynikających z tworzenia się kamienia kotłowego.

Kocioł zasila się wodą pochodzenia naturalnego o twardości ogólnej wyrażonej jako CaCO₃ 300 ppm. Przepływa ona stale w ciągu 500 godzin przy ciśnieniu 10,5 atn. W tym czasie wodzie pozwala się zateżyć przy współczynniku 30, a następnie usuwa się koncentrat przez wydmuchiwanie. Codziennie przeprowadza się analizę wody. Pod koniec badania osłony grzejników wyjmują się i oznaczają ciężar i grubość kamienia kotłowego. Podczas odparowywania rejestruje się również średnią temperaturę powierzchni osłon.

Następujące, przytoczone w tablicy 2 wyniki wykazują korzyści płynące ze stosowania sposobu według wynalazku oraz, że można go stosować bezpiecznie obok innych zwykłych środków chemicznych używanych do obróbki wody.

Przykład XIV. Polimer trójskładnikowy bezwodnika maleinowego, octanu winylu i akrylanu etylu w stosunku molowym 9:2:1 wytwarza się w następujący sposób.

W 320 częściach objętościowych ksyleny rozpuszcza się 117,6 części wagowych bezwodnika maleinowego i ogrzewa się roztwór do temperatury 143°C. Do tego roztworu dodaje się w ciągu 1,5 godziny, utrzymując temperaturę w granicach 140—145°C i mieszając zawiesinę 22,8 części wagowych octanu winylu i 5,2 części wagowych nadtlenu dwu-III rz. butylu w 160 częściach objętościowych ksyleny o temperaturze 20°C. Ogrzewanie i mieszanie roztworu reakcyjnego prowadzi się w ciągu 1,5 godziny, a następnie chłodzi się go i zlewa roztwór ksylenowy z nad stałą żywicy. Żywicę suszy się powierzchniowo pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 50°C. Otrzymuje się 160 g żywicy.

100 części wagowych otrzymanej żywicy gotuje się w ciągu 1 godziny z 300 częściami wody de-

stylowanej pod chłodnicą zwrotną, a następnie odpęda się ślady ksyleny. Do roztworu dodaje się 100 części wagowych wodorotlenku sodowego rozpuszczonych w 200 częściach wody i ogrzewanie prowadzi się w ciągu dalszych 2 godzin. Nadmiar wodorotlenku sodu zobojętnia się stężonym kwasem solnym doprowadzając pH do wartości 10. Otrzymuje się następującą aktywność progową żywicy:

	Aktywność wobec CaCO ₃		Aktywność wobec CaSO ₄	
	IT (min)	Stopień strącenia	IT (min)	Stopień strącenia
Żywica wytwo- rzona wg przy- kładu XIV	5	0,5	13	5,4
Ślepa próba	1	8	3	30

Otrzymany hydrolizowany polimer ma dobrą aktywność wobec CaSO₄.

Przykład XV. Polimer trójskładnikowy bezwodnika maleinowego, octanu winylu i akrylanu etylu o stosunku molowym 6:1:1 wytwarza się w następujący sposób.

W 300 częściach wagowych ksyleny rozpuszcza się 294 części wagowe bezwodnika maleinowego mieszając i ogrzewając do wrzenia pod chłodnicą zwrotną.

Do roztworu bezwodnika maleinowego w temperaturze wrzenia dodaje się w ciągu 2 godzin roztwór zawierający 43 części wagowe octanu winylu, 50 części wagowych akrylanu etylu i 5 części wagowych wodorotlenku dwu-III rz. butylu i 150 części wagowych ksyleny o temperaturze 20°C. Roztwór miesza się i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu dalszych 4 godzin. Temperaturę obniża

się do 120° i niższą warstwę żywicy przenosi się do oddzielnego naczynia z wodą o temperaturze 80°C. Żywicę miesza się z wodą i pozostały ksylen usuwa się na drodze destylacji. W tym czasie żywica rozpuszcza się w zależności od zamierzonego typu hydrolizy roztwór żywicy przerabia się dalej trzema sposobami.

Po przeprowadzeniu hydrolizy wodnej przez gotowanie z wodą zawartość składników stałych doprowadza się do 50% w stosunku wagowym wydajność 50% roztworu wynosi 798 części wagowych.

Podczas hydrolizy alkalicznej dodaje się odpowiednią ilość 60% roztworu wodorotlenku sodu, aby podwyższyć wartość pH roztworu żywicy do 10. W ciągu 2 godzin utrzymuje się temperaturę na poziomie 80–90°C dodając w tym czasie taką ilość roztworu wodorotlenku sodu, aby utrzymać wartość pH na poziomie 10. Po ochłodzeniu do temperatury 20° zawartość ciała stałego doprowadza się do 50% wagowych. Wydajność 50% roztworu wynosi 1000 części wagowych.

Podczas hydrolizy kwaśnej usuwa się z roztworu wodę na drodze destylacji i dodaje się 800 części wagowych 47% w stosunku wagowym roztworu kwasu bromowodorowego i pozostały roztwór destyluje powoli w ciągu 2 godzin. Po tym czasie pozostały kwas bromowodorowy usuwa się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Żywicę przenosi się do wody, zobojętnia się roztworem wodorotlenku sodu do wartości pH=10 i doprowadza się zawartość ciała stałego do 50% wagowych. Wydajność 50% roztworu wynosi 1000 części wagowych.

Doskonałą aktywność w hamowaniu tworzenia się kamienia kotłowego przy użyciu polimeru trójskładnikowego bezwodnika maleinowego, octanu

winyłu i octanu etylu wykazano za pomocą badania aktywności progowej, badań prowadzonych w kotle doświadczalnym i badania w urządzeniu wyparnym do wody morskiej.

Wyniki badania wartości progowej otrzymanego polimeru stosowanego w stężeniu 10 ppm zestawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Dodatki	Aktywność wobec CaCO ₃		Aktywność wobec CaSO ₄	
	IT (min)	Stopień strącenia	IT (min)	Stopień strącenia
Polimer z przykładu XV hydrolizowany wodą	5	0,5	8	4
Polimer z przykładu XV hydrolizowany wodorotlenkiem sodu	3	1,9	6	3
Polimer z przykładu XV hydrolizowany kwasem bromowodorowym	3	1,0	10	2
Slepa próba bez polimeru	1	8	3	>30

Aktywność przeciw tworzeniu się kamienia kotłowego mierzone stosując kocioł doświadczalny i sposób postępowania opisane w przykładzie XIII; otrzymano wyniki zestawione w tablicy 4.

Tablica 4

Obróbka	Stężenie w wodzie zasilającej (ppm)	Stopień strącenia	Ciepota kamienia (g)	Grubość kamienia (cm)	Wzrost temperatury
Na ₂ CO ₃	230	0	0,5	0,0049	<5,5
Produkt kondensacji kwasu naftalenosulfonowego i aldehydu mrówkowego	10				
Polimer z przykładu XV hydrolizowany wodą	1				
Bez dodatku	—	—	14,7	0,0735	60,5

Badanie aktywności polimeru przeciw tworzeniu się kamienia kotłowego prowadzono w urządzeniu wyparnym do wody morskiej w następujący sposób.

Przez komorę przepuszcza się wodę morską zawierającą polimer z szybkością 10 l/dzień. Poprzez aluminiowo-mosiężną rurkę w kształcie litery U wprowadza się do komory parę w celu utrzymania temperatury 104°C. Do komory wdmuchuje się powietrze, które miesza zawartość i ułatwia rozpad jonów kwaśnego węgla zawartych w wodzie morskiej. Po 14 dniach komorę rozbiiera się i zeskrobuje się kamień osadzony na ściankach komory i U-rurki. Zdjęty kamień waży się.

Oznacza się stopień strącenia kamienia w U-rurce i ogólny stopień strącenia kamienia z następujących zależności:

$$\text{Stopień strącenia kamienia w U-rurce} = \frac{\text{Ciężar kamienia osadzonego w U rurce}}{\text{Ogólna objętość wody przepuszczonej przez komorę}}$$

$$\text{Ogólny stopień strącenia kamienia} = \frac{\text{Ogólny ciężar kamienia osadzonego w komorze}}{\text{Ogólna objętość wody przepuszczonej przez komorę}}$$

Przy stężeniu 5 ppm stałego polimeru w wodzie zasilającej otrzymano wyniki zestawione w tablicy 5.

Tablica 5

Dodatek	Stopień strącenia mg/l	
	urka	ogółem
Polimer z przykładu XV hydrolizowany wodą	1,2	34,0
Polimer z przykładu XV hydrolizowany wodorotlenkiem sodu	1,4	34,1
Bez dodatku	16,6	46,0

Przykład XVI. Doskonałą aktywność progową polimeru trójskładnikowego bezwodnika maleinowego, octanu winylu i akrylanu etylu wobec siarczanu wapniowego w temperaturze pokojowej ilustruje następujące badanie:

Kruciec aluminiowy zanurza się w mocno nasyconym roztworze siarczanu wapnia, zawierającym w temperaturze 20°C 1750 ppm Ca^{+2} . Na kruciec ścianach i dnie naczynia następuje krystalizacja. Pod koniec badania kruciec usuwa się i ocenia się budowę kryształów. W roztworze po badaniu określa się zawartość wapnia przez miareczkowanie kwasem etylenodwuaminoczieterooctowym.

Otrzymuje się wyniki zestawione w tablicy 6.

Tablica 6

Dodatek	Stężenie dodatku (ppm)	Czas trwania badania (dni)	Zawartość Ca^{+2} w roztworze po badaniu (ppm)
Polimer z przykładu XV hydrolizowany wodą	5	4	1640
Polimer z przykładu XV hydrolizowany wodorotlenkiem sodu	5	14	1720
Polimer z przykładu XV hydrolizowany kwasem bromowodorowym	5	30	1720
Homopolimer bezwodnika maleinowego	5	4	1640
" "	5	14	800
" "	10	14	800
Bez dodatku	—	4	680

Po 30 dniach polimer trójskładnikowy bezwodnika maleinowego, octanu winylu i akrylanu etylu hydrolizowany w środowisku alkalicznym wykazuje wyższą aktywność przy stężeniu 5 części na milion niż homopolimer o stężeniu 10 ppm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób obróbki wody zapobiegający tworzeniu się osadów, **znamienny tym**, że do wody dodaje się hydrolizowany kopolimer bezwodnika maleinowego z monomerem lub mieszaniną monomerów jednoetylenowo nienasyconych o stosunku molowym bezwodnika maleinowego do pozostałych monomerów 2,5:1—100:1 i ciężarze cząsteczkowym poniżej 1000.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wody dodaje się kopolimer w ilości 0,1—100 ppm w stosunku wagowym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wody dodaje się kopolimer bezwodnika maleinowego i jednego monomeru lub mieszaniny monomerów, takich jak kwas akrylowy, metakrylowy, itakonowy, krotonowy lub proste estry, bezwodnik itakonowy, nitril kwasu akrylowego, amide kwasu akrylowego, octan winylu, etylen, propylen, styren, α -metylstyren, metylowinyloketon i akroleina.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wody dodaje się kopolimer wytworzony przy użyciu reaktywnego rozpuszczalnika, który działa równocześnie na cząsteczki kopolimeru jako regulator polimeryzacji.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kopolimer całkowicie zhydrolizowany wodą.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kopolimer hydrolizowany roztworem alkalicznym.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kopolimer hydrolizowany kwasem mineralnym.