



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

228 838

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 04 10 82

(21) PV 7038-82

(51) Int. Cl.³ C 11 D 1/75

(40) Zverejnené 15 09 83

(45) Vydané 01 01 86

(75)

Autor vynálezu

PAULOVICH MILAN ing., PRIEVIDZA,
ŠÚTOR LUBOMÍR ing., VEĽKÉ UHERCE,
ŠPACÍR JOZEF ing.,
ŠEBO TOMÁŠ ing., PRIEVIDZA,

NOVÁK LADISLAV ing. CSo., PRIEVIDZA,
KUNOVSKÝ JOZEF dipl. tech., NOVÁKY,
BARTONÍČEK RÓBERT ing. CSo.,
KULHAVÝ TEOFIL ing., PRAHA

(54) Nepenivý prostriedok s dispergačným a sekvestračným účinkom

Vynález patrí do oboru úpravy vod, najmä cirkulačných chladiacích vod v chemickom, potravinárskom, farmaceutickom, hutnom, celulózpapierenskom priemysle a energetike. Rieši zamedzovanie tvorby inkrustov pomocou nepenivého prostriedku s dispergačným a sekvestračným účinkom, ktorý ako aktívnu zložku obsahuje s 3 až 50 mólmi etylénoxidu oxyetylovaný alifatický amín-alkohol fosfátovaný na obsah fosforu 1,0 až 15 % hmot.

228 838

Vynález sa týka nepenivého prostriedku s dispergačným a sekvestračným účinkom pre vodné teplonosné prostredie, najmä pre cirkulačné chladiace okruhy.

V súčasnej dobe je už samozrejmé, že pri nedostatku úžitkovej vody musí sa s ňou racionálne šetriť a robiť také opatrenia, aby voda bola viackrát využitá, najmä pre chladiace účely. Rieši sa to najmä tým, že chladiaca voda v cirkulačnom systéme cirkuluje od chladiacich aparátov, v ktorých nabera teplo, na chladiace veže, kde prúdom vzduchu a čiastočným odparením sa ochladí a ochladená ide späť do tepelných výmenníkov. Úžitková chladiaca voda obsahuje rôzne rozpustné látky, najmä soli vápnika a horčíka, ďalej rôzne riasy, kaly, nerozpustné látky anorganického a organického pôvodu. Tieto látky vytvárajú inkrusty, najmä na chladiacich trúbkách tepelných výmenníkov a tým spôsobujú okrem zníženia účinnosti chladenia následnú silnú koróziu.

Na zamedzenie korózie chladiacich systémov pridávajú sa do chladiacich vôd inhibítory rôzneho druhu. Na zabránenie rastu mikroorganizmov sú pridávané rôzne typy biocidov. Na zamedzenie tvorby úsad a inkrustov v chladiacich systémoch pridávajú sa do cirkulačnej vody prostriedky s dispergačnými a sekvestračnými účinkami.

Sekvestračné činidlá tvorbou nestechiometrických komplexov zabráňujú vzniku nerozpustných solí a tvorbu ich vrstiev na povrchu materiálov. Dispergačné činidlá majú zase za úlohu udržiavať už vytvorené pevné častice,

ktoré môžu pochádzať z hrdze, prachu, ílov, piesku, biomasy a hlavne uhličitanu vápenatého vo vode v podobe disperzie, aby nenastávalo ich usadzovanie a prilnievanie na steny rúrok aparátov. Zloženie dispergátorov a sekvestračných činidiel je rozmanité. Medzi typické dispergátory patria anionové polyméry karboxylových zlúčenín v podobe ich alkalických solí. Polyméry môžu mať molekulovú hmotnosť okolo 50 000 a tak môžu mať zabudované vo svojej molekule stovky funkčných -COOH skupín. Neiónové tenzidy sa vo veľkom používajú ako dispergátory. Patria sem napr. oxyetylované amíny C_6 až C_{24} , ktoré sa doporučujú na dispergovanie SiO_2 /kysličníka kremičitého/ vo vode /V. Brit. pat. 952 352/, podobne ako i oxyetylovaný nonylfenol /V. Brit. pat. 1 141 924/. Medzi sekvestračné prostriedky patria napríklad zlúčeniny na báze kyseliny etyléndiamíntetraoctovej a organofosfonovej kyseliny. V poslednom období sa kombinujú tieto prostriedky vhodnými inhibítormi korózie, potažne biocidnými prípravkami. Používajú sa rôzne kombinácie a vo viacerých prípadoch i prímеси polymérnych látok, najmä na báze kyseliny akrylovej. Napríklad dávkovanie do vody množstvo 5 ppm zmesi kyseliny akrylovej a 2-hydroxyetylmetakrylát monofosfátu sodného zníži zanášanie vo výmenníkoch a chladiacich vežiach o 75 % /Jap. pat. 79, 29, 315/. Fosfátovaná kyselina polyakrylová má podobné vlastnosti /Braz. pat. 7 806 282/. Kanadský patent 1 081 694 uvádza prípravok na báze fosfátovaného esteru glycerínu alebo fosfátovaného oxyetylovaného glycerínu. Z tenzidov sú uvádzané kopolyméry etylénoxidu s propylénoxidom typu Tetronic /kopolymér etylénoxidu s propylénoxidom na etyléndiamíne/. Prostriedok pripravený fosfatáciou oxypropylovaných aminorov alebo fosfatáciou oxypropylovaných hydroxyuhlovodíkov uvádza USA pat. 3 965 003. NSR pat. 2 453 107 udáva zlepšený prostriedok používaný v chladiacich vodách pripravený fosfatáciou aminoalkoholu s polyhydro-

xyzlúčeninami. Ako najpoužívannejšie amínoalkoholy sú etanolamíny. Typická polyhydroxyzlúčenina je glycerín s 1,5 až 2,5 móľmi etylénoxidu, oxyetylovaný manit, oxyetylovaný sorbit, oxyetylovaný trimetylolpropán s 1,5 až 2,5 móľmi etylénoxidu. K fosforesterovej zmesi sa pridáva vo vode rozpustná zinočnatá soľ, napr. chlorid zinočnatý alebo síran zinočnatý v koncentráciách od 5 do 30 % hmot. vo vzťahu k fosforesteru. Československé autorské osvedčenie č. 214 615 uvádza dispergačný prostriedok znižujúci tvorbu úsad a inkrustov zo zmesi kopolyméru etylénoxidu s propylénoxidom a alkylpolyglykoléterfosfátu.

Nedostatkom uvádzaných látok je to, že viaceré prípravky sú penivé, napr. oxyetylované acyklické amíny C_6 až C_{24} , oxyetylovaný nonylfenol, fosfátovaný ester oxyetylovaného glycerínu a podobne. Pripravujú sa z ťažko dostupných surovín alebo na dosiahnutie dispergačno-sekvestračného efektu musí sa kombinovať niekoľko zlúčenín.

Nedostatky známeho stavu techniky v tejto oblasti do značnej miery odstraňuje nepenivý prostriedok s dispergačným a sekvestračným účinkom podľa vynálezu, pričom ako aktívnu zložku obsahuje s 3 až 50 móľmi etylénoxidu oxyetylovaný alifatický amínoalkohol s 2 až 10 C atómami fosfátovaný na obsah fosforu 1,0 až 15 % hmot.

Alifatický amínoalkohol môže byť monoetanolamín, dietanolamín, trietanolamín, monoizopropanolamín, diizopropanolamín, triizopropanolamín, dietylamínoetanol, dimetylamínoetanol alebo ich zmesi. Fosfatácia sa uskutočňuje bežnými fosfatačnými činidlami ako sú P_2O_5 , $POCl_3$ a kyselina polyfosforečná. Pri fosfatácii vzniká zmes esterov, pričom prevláda pri použití P_2O_5 monoester a diester. Získaný ester sa môže použiť v kyslej forme, alebo môže byť neutralizovaný hydroxidmi alifatických kovov alebo amínoalkoholmi.

Výhodou nepenivého prostriedku s dispergačným a sekvestračným účinkom podľa vynálezu je to, že na dosiahnutie dispergačného a sekvestračného účinku nemusí sa kombinovať viacero látok, ale účinnosť sa dá dosiahnuť jednou zlúčeninou. Na jeho výrobu nie sú potrebné ťažko dostupné suroviny. Oxyetylácia a fosfatácia sú bežnými technologickými postupmi používané pri výrobe tenzidov. Získaný produkt je dobre rozpustný vo vode, takže netreba používať iné rozpúšťadlá.

Ďalšou výhodou prostriedku podľa vynálezu je to, že pri jeho používaní nepení. Prostriedok možno kombinovať s inhibítormi korózie a biocidnými látkami. Ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov prevedenia.

Príklad 1

Do $2,5 \text{ dm}^3$ nerezového autoklávu sa pridá 122 g monoetanolaminu a oxyetyluje sa pod atmosférou dusíka a stáleho miešania za celkového pridania etylénoxidu 1 056 g /12 mólov/. Teplota oxyetylácie 135 až 145 °C, tlak 0,3 MPa. 197 g vzniklého produktu sa fosfatuje pri 60 až 80 °C s P_2O_5 . Celkove sa použije 47 g P_2O_5 . Produkt obsahuje 8,4 % hmot. fosforu.

Príklad 2

122 g monoetanolaminu sa oxyetyluje za podmienok uvedených v príklade 1, za pridania 1 760 g etylénoxidu /20 mólov/. 188 g vzniklého produktu sa fosfatuje pri 60 až 80 °C s P_2O_5 za použitia 28 g P_2O_5 . Produkt obsahuje 5,7 % fosforu.

Príklad 3

61 g monoetanolaminu sa oxyetyluje za podmienok v príklade 1 za pridania 1 320 g etylénoxidu /30 mólov/. 138 g vzniklého produktu sa fosfatuje pri 60

až 80 °C s P_2O_5 za použitia 14 g P_2O_5 . Produkt obsahuje 4,0 % hmot. fosforu.

Príklad 4

105 g dietanolamínu sa oxyetyluje za podmienok uvedených v príklade 1, za pridania 1 980 g etylénoxidu /45 mólov/. 209 g vzniklého produktu sa fosfátuje za podmienok v príklade 1 so 14 g P_2O_5 . Vzniklý produkt obsahuje 2,7 % hmot. fosforu.

Príklad 5

150 g trietanolamínu sa oxyetyluje za podmienok uvedených v príklade 1, za pridania 220 g etylénoxidu /5 mólov/. 185 g vzniklého produktu sa fosfátuje za podmienok v príklade 1 so 71 g P_2O_5 . Vzniknutý produkt obsahuje 12,0 % hmot. fosforu.

Príklad 6

75 g monoizopropanolamínu sa oxyetyluje za podmienok uvedených v príklade 1, za pridania 1 320 g etylénoxidu /30 mólov/. 209 g vzniklého produktu sa fosfátuje za podmienok v príklade 1 so 7 g P_2O_5 . Vzniknutý produkt obsahuje 1,4 % hmot. fosforu.

Príklad 7

192 g triizopropanolamínu sa oxyetyluje za podmienok uvedených v príklade 1, za pridania 880 g etylénoxidu /20 mólov/. 214 g vzniknutého produktu sa fosfátuje za podmienok uvedených v príklade 1 so 28 g P_2O_5 . Vzniklý produkt obsahuje 5,1 % hmot. fosforu.

Príklad 8

228 838

118 g dietylaminooetanolu sa oxyetyluje za podmienok uvedených v príklade 1, za pridania 352 g etylénoxidu /8 mólov/. 188 g vzniklého produktu sa fosfátuje za podmienok v príklade 1 s 19 g P_2O_5 . Vzniklý produkt obsahuje 4,0 % hmot. fosforu.

Príklad 9

89 g dimetylaminooetanolu sa oxyetyluje za podmienok uvedených v príklade 1, za pridania 1 100 g etylénoxidu /25 mólov/. 214 g vzniklého produktu sa fosfátuje za podmienok v príklade 1 s 9 g P_2O_5 . Vzniklý produkt obsahuje 1,7 % hmot. fosforu.

Príklad 10

Dispergačno-sekvestračná účinnosť sa stanovuje podľa nasledovného postupu:

Potrebné chemikálie; roztoky a pomôcky:

- 0,007 M roztok KCl /0,5219 g . l⁻¹/
- uhličitan vápenatý zrážaný čsl. 2 - Lachema, Brno
- 0,1 M roztok Chelatonu III /37,224 g . l⁻¹/
- amoniakálny pufer: 54 g NH_4Cl
350 cm³ NH_4OH konc.
H₂O do 1 000 cm³
- indikátor Eriochromová čerň T s NaCl v pomere 1 : 10
- HCl /1 : 1/
- termostat
- stopky
- meracia nádoba: Je to v podstate dvojplášťová kadinka s prívodom a odvodom temperovacej kvapaliny.

Rozmery nádoby sú: vnútorný priemer 70 mm, výška 120 mm.

Vo výške 60 mm je umiestnený výtokový otvor s kohútikom

- výkonné miešadlo zhotovené z koróziuvzdornej ocele
- výveva
- Erlenmayerová, poľažne titračná banka obsahu 250 cm^3
- odmerný valec, odmerná banka 250 cm^3 , byreta, pipety.

Pracovný postup:

Do meracej banky odmeriame 350 cm^3 roztoku KCl. Zasunieme miešadlo po naznačenú výšku, ktorú u každého pokusu musíme dodržať rovnakú. Roztok sa nechá premiešať pri rýchlosti 910 otáčok/minúta a teploty na 25°C . Po vytemperovaní roztoku miešadlo na krátku dobu vypneme a do roztoku vpravíme $5,000 \pm 0,001\text{ g CaCO}_3$. Potom súčasne spustíme stopky a miešadlo. K výtokovému otvoru pripojíme vyevakuovanú banku. Po uplynutí 5 minút od začiatku miešania toto vypneme a sledujeme sedimentáciu CaCO_3 a čas. Po 2,5 min otvoríme kohút na pripojenej banke. Časť obsahu meracej nádoby sa tým prečerpá do Erlenmayerovej banky. Počas sedimentácie s nádobkou nehýbeme. Do Erlenmayerovej banky ďalej pridávame cca 1 až $5\text{ cm}^3\text{ HCl}$ /1 : 1/ na rozpustenie CaCO_3 . Roztok kvantitatívne preniesieme do 250 cm^3 odmernej banky a doplníme po značku destilovanou vodou.

Z odmernej banky odpipetujeme 50 cm^3 vzorky a prostredie upravíme cca 5 cm^3 amoniakálneho pufru na $\text{pH} = 10$. Pridaním indikátora Eriochromovej čierne T sa roztok sfarbí do vínovočervena. Titruje sa 0,1 M roztokom Chelatonu III do sýtomodrej farby. Spotreba titračného roztoku Chelatonu III na 50 cm^3 roztoku obsahujúceho Ca^{++} sa pohybuje v priemere $1,4\text{ cm}^3$, čo je tzv. slepý pokus.

Rovnakým spôsobom sa postupuje za prídavku skúmaného prostriedku. Roztok dispergátora pripravíme rozpustením vo vode. 1 g skúmaného prostriedku do 100 cm^3 odmernej banky. V takto pripravenom roztoku sa v 1 cm^3 nachádza 10 mg skúmaného prostriedku.

Pri prepočítaní koncentrácie na $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ použijeme

nasledovný vzťah:

$$c = V \cdot 28,571$$

$$V = \frac{c}{28,571}$$

228 838

kde:

c = koncentrácia skúmaného prostriedku v $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

V = objem roztoku skúmaného prostriedku v cm^3 pridaný do 350 cm^3 roztoku KCl.

Skúmaný prostriedok sa dávkuje do roztoku 1 cm^3 pipetou za stáleho miešania. Po vytemperovaní na 25°C pridáme 5 g CaCO_3 . Ďalej sa postupuje rovnako ako u slepého pokusu. Spotreba $0,1 \text{ M}$ roztoku Chelatonu III v cm^3 sa označí ako V_d .

Stanovenie 100 %-nej dispergačnej účinnosti:

Stanoví sa podobne ako slepý pokus, lenže po 5 minútach premiešania ihneď vypustíme časť roztoku do Erlenmayerovej banky tak, že nedošlo k žiadnej sedimentácii.

Spotreba titračného roztoku Chelatonu III na 50 cm^3 roztoku obsahujúceho Ca^{++} je napríklad 48 cm^3 , čo odpovedá 100 %-nej dispergačno-sekvestračnej účinnosti a označí sa ako V_{100} .

Dispergačno-sekvestračná účinnosť v percentách sa vypočíta zo vzťahu:

$$D_{\text{ú}} = \frac{V_d \cdot 100}{V_{100}}$$

kde:

$D_{\text{ú}}$ = dispergačno-sekvestračná účinnosť

V_{100} = objem $0,1 \text{ M}$ Chelatonu III v cm^3 odpovedajúci 100 %-nej dispergačno-sekvestračnej účinnosti

V_d = objem $0,1 \text{ M}$ Chelatonu III v cm^3 za prídavku skúmaného prípravku.

Výsledky dispergačno-sekvestračnej účinnosti stanovenej podľa metódy popísanej v príklade 10 pri kon-

centracii 10 mg . l⁻¹ v porovnaní s niektorými tenzidmi:

Prí- klad číslo	aminoalkohol	počet mólov etylén- oxidu	obsah fos- foru /%hmot./	D ₀ /%	peni- vosť /%
1	monoetanolamin	12	8,4	20,0	0
2	monoetanolamin	20	5,7	17,3	0
3	monoetanolamin	30	4,0	31,0	0
4	dietanolamin	45	2,7	20,0	0
5	trietanolamin	5	12,0	28,1	0
6	monoizopropanolamin	30	1,4	26,0	0
7	triizopropanolamin	20	5,1	34,0	0
8	dietylaminoetanol	8	4,0	14,2	0
9	dimetylaminoetanol	25	1,7	15,0	0
10	nonylfenol	10	-	13,5	280
11	laurylsulfát sodný	•	-	2,5	458
12	mastný alkohol C ₁₃ až C ₁₅	20	-	4,2	210
13	nonylfenol	3	1,5	7,9	63

Stanovenie penivosti je založené na meraní výšky peny nad roztokom skúšanej látky po spenení roztoku v odmernom valci.

a/ Skúšobné pomôcky

Odmerná banka 1 000 ml

Odmerný valec 500 ml so zábrusovou zátkou

Pravítko s milimetrovým delením

b/ Chemikálie

Destilovaná voda

c/ Postup skúšky

Pripraví sa roztok činidla v destilovanej vode o koncentrácii 1,0 g/l, z ktorého sa 100 cm³ odleje do 500 cm³ odmerného valca a uzavrie sa zábrusovou zátkou. Skúšaný roztok sa spevňuje prevracaním valca o 180° a späť po dobu 1 min. 50-krát pri teplote 20±2 °C. Meria sa výška peny a výška nespeneného roztoku po uplynutí 1 min. po ukončení spevňovania.

d/ Výpočet

Penivosť činidla sa vypočíta zo vzťahu:

$$P = \frac{a}{b} \cdot 100 \quad (\%)$$

kde P je penivosť

a výška peny v cm

b výška nespeneného roztoku v cm.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

228 838

Nepenívý prostředek s dispergačním a sekvestračním účinkem vyznačující se tím, že jako aktivnu složku obsahuje s 3 až 50 móly etylénoxidu oxyetylovaný alifatický aminoalkohol s 2 až 10 C atómy fosfátovaný na obsah fosforu 1,0 až 15 % hmot.