



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 219677

(11) (B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlášené 17 02 81

(21) (PV 1119-81)

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 01 12 85

(51) Int. Cl.³
G 01 N 13/00
C 11 D 1/00

(75)

Autor vynálezu

ŠPACÍR JOZEF ing., ŠEBO TOMÁŠ ing., PRIEVIDZA,
KULHAVÝ TEOFIL ing., PRAHA

(54) Spôsob stanovenia dispergačnej účinnosti tenzidov

Vynález sa týka spôsobu stanovenia dispergačnej účinnosti tenzidov. Rieši spôsob stanovenia dispergačnej účinnosti ako funkciu rýchlosti sedimentácie pevných častíc v kvapalnom prostredí v prítomnosti tenzidu porovnávaním s rýchlosťou sedimentácie pevných častíc za porovnateľných podmienok bez použitia tenzidu. Pevné častice sa pripravujú in situ zrážaním na chemicky inertné látky voči prítomným komponentom napr. CaCO_3 , pričom tenzid sa pridáva pred zrážaním alebo po zrážaní. Rýchlosť sedimentácie sa sleduje fotokolorimetricky a zo získaných hodnôt sa graficky vyhodnocuje dispergačná účinnosť.

Vynález sa týka spôsobu stanovenia dispergačnej účinnosti tenzidov sledovaním rýchlosti sedimentácie pevných častíc v kvapalnom prostredí.

Na zamedzenie tvorby usadenín alebo tvorby kotolného kameňa v chladiacich systémoch, hlavne na povrchu trubiek tepelných výmenníkov, ktoré vznikajú zo suspendovaných látok obsiahnutých v chladiacich vodách, alebo keď sa dosiahne a prekročí hranica nasýtenia vo vode málo rozpustných zlúčenín, pridávajú sa do cirkulačných chladiacich vôd látky dispergačného charakteru. Dispergátory sú povrchovoaktívne látky, ktoré v minimálnych množstvách rozpustené vo vode alebo v iných kvapalinách sú schopné udržať suspendované látky vo vznose dlhšiu dobu, ako zostanú suspendované látky bez ich prítomnosti. Podľa účinnosti dispergátorov sú niektoré schopné vzniknuté úsady na povrchu kovu rozrušiť a/alebo uvoľniť a tieto sú potom prúdom vody ľahko odplavené. Podľa mechanizmu pôsobenia môžeme dispergátory rozdeliť do nasledovných skupín:

1/ Dispergátory sa naadsorbujú na kovový povrch, tým zmenia jeho fyzikálne vlastnosti, v dôsledku čoho sa zhorší priľnavosť suspendovaných látok k povrchu kovu a tým sa zmenší ich usadzovanie.

2/ Dispergátory sa naadsorbujú na povrch suspendovaných látok, tým spomalí sedimentáciu a sklon k nalepovaniu sa na kovový povrch.

3/ Dispergátory svojou fyzikálnou adsorbciou na povrchu kryštálov uhličitanu vápenatého zabraňujú ich narastaniu.

4/ Dispergátory chemicky reagujú so suspendovanými látkami, tým menia charakter tvoriacich sa kryštálov a zabraňujú ich narastaniu.

Na meranie dispergačnej účinnosti nie sú zatiaľ vypracované dostatočne presné metódy, ktoré dávajú objektívny obraz o kvalite dispergátora, jeho účinnosti, o jeho optimálnej koncentrácii a pod.

V oblasti tenzidov je známa modifikovaná Schönfeldova metóda stanovenia dispergačnej účinnosti vápenatých mydiel titráciou kyselinou (Mat. E-149/76, CIE 310-05-76). Metóda je aplikovateľná na všetky druhy tenzidov, ktoré narušia kyselinovú titráciu vápenatých mydiel, pričom alkalické anorganické soli ako fosforečnany, uhličitanu a kremičitanu nemajú byť prítomné. Tým sa stáva metóda citlivá na nečistoty vo vode, ktoré môžu skresľovať výsledky merania. Výsledky merania sa vyjadrujú ako dispergačná schopnosť vápenatých mydiel. K nevýhodám tejto metódy patrí citlivosť na prítomnosť alkalických anorganických solí, možno ňou merať koncentrácie tenzidov do 0,1 %, nie je aplikovateľná pre všetky druhy tenzidov a je pomerne zdĺhavá.

Iná metóda je založená na sledovaní rýchlosti usadzovania vo vode rozptýleného uhličitanu vápenatého alebo kremičitého piesku (Mat. E-159/77 Stanovenie dispergačnej účinnosti). Meranie prebieha v sklenenom valci zasunutom do oceľového valca s otvormi pre osvetľovaciu lampu

a fotočlánok. Zapisovač zaznamenáva impulzy z fotočlánku, ktoré sú závislé na jeho osvetlení a to je závislé na rýchlosti usadzovania rozptýlenej suspenzie. Vyhodnocuje sa sklon zapísaných kriviek usadzovania. Pri tejto metóde je nevýhodou to, že presnosť merania ovplyvňuje nerovnomerné miešanie suspenzie vo valci, fotočlánkom sa sleduje usadzovanie len v malom úseku kvapalinového stĺpca a že intenzita svetla počas merania je nestála.

Váhová metóda stanovenia dispergačnej účinnosti je založená na sledovaní váhových prírastkov oceľových plieškov ponorených vo vode s ílom (Held: Kühlwasser, Essen 1970, NSR). V prítomnosti dispergátorov sú váhové prírastky menšie. Metóda je zatažená pomerne veľkou chybou merania vzhľadom na minimálne váhové rozdiely.

Nevýhody uvedených metód vylučuje tento vynález, podľa ktorého spôsob stanovenia dispergačnej účinnosti tenzidov ako funkcie rýchlosti sedimentácie pevných častíc v kvapalnom prostredí porovnávaním s rýchlosťou sedimentácie pevných častíc za porovnateľných podmienok bez použitia tenzidu, ktorý sa uskutočňuje tak, že sa pripraví pevné častice chemicky inertných látok voči prítomným komponentom, s výhodou uhličitan vápenatý, zmiešaním zložiek tvoriacich zrazeninu v množstve 1 až 3 g/l, pri teplote 15 °C až 30 °C za konštantných podmienok miešania po dobu 2 až 15 minút, pričom tenzid v množstve 1 až 50 g sa pridáva pred zrážaním alebo po zrážaní, rýchlosť sedimentácie sa sleduje fotokolorimetricky a zo získaných hodnôt sa graficky vyhodnocuje dispergačná účinnosť.

Výhodou spôsobu podľa tohoto vynálezu je zvýšená exaktnosť vyhodnotenia dosiahnutých výsledkov s vylúčením subjektívnych chýb. Metóda je rýchla a používa sa pri nej monochromatické svetlo, čím sa vylučuje nestálosť intenzity svetla počas merania. Meranie dispergačnej účinnosti spôsobom podľa tohoto vynálezu je vhodné hlavne pre dispergátory pridávané do vhodných cirkulačných chladiacich systémov.

Príklad 1

Na merania sa použije normalizované zariadenie spektrálny kolorimeter s titračným nastavcom Ti, použitím prídavného zosilovača a nastavca s fotočlánkami. Prístroj sa zapne aspoň 30 minút pred meraním, vlnová dĺžka sa nastaví na 500 nm. Pripraví sa 0,04 N roztok chloridu vápenatého a 0,04 N roztok uhličitanu sodného z destilovanej vody, ktorá má upravenú vodivosť na cca 1000 μ S pridaním chloridu draselného tak, že vznikne 0,007 N roztok KCl, ktorý sa ešte upraví 0,1 N roztokom hydroxidu sodného na pH -8,3 (farebný prechod fenolftalein).

Do kyvety o obsahu 30 ml sa odpipetuje 12,5 ml roztoku chloridu vápenatého vytemperovaného na 25 °C, do kyvety sa vloží magnetické miešadielko, kyveta sa zasunie do nastavca, zapne sa miešanie a cez horný dávkovací otvor v nastavci sa z byrety

v priebehu cca 1 minúty napustí 12,5 ml na 25 °C vytemperovaného roztoku uhličitanu sodného o rovnakej koncentrácii ako chlorid vápenatý. Doba napúšťania roztoku uhličitanu sodného je u všetkých meraní rovnaká a zaisťuje sa zúžením vypúšťacieho otvoru byrety na potrebnú veľkosť. Indikačný prístroj vplyvom rozptýleného svetla vytvorenou zrazeninou CaCO_3 zaznamená výchylku hneď po prvých mililitroch dávkovania uhličitanu sodného, ktorá sústavne stúpa, pokiaľ sa napustí jeho celý objem 12,5 ml. Tým sa vytvorí zrazenina v množstve zodpovedajúcom ekvivalentu reagujúcich látok, v našom prípade uhličitan vápenatý o koncentrácii 2 g/l. Roztok s vytvorenou zrazeninou sa potom mieša ešte 2 minúty, čím sa výchylka ustáli na určitej hodnote. Po odstavení miešania sleduje sa výchylka na indikačnom prístroji a hodnoty sa zaznamenávajú zo začiatku v 0,5 minútových ku koncu merania v 1 minútových intervaloch. Výsledky sú uvedené v tabuľke 1. Namerané hodnoty sa nanesú do grafu, v ktorom na os x sa nanáša čas a na os y zapísané hodnoty rozptýleného svetla z indikačného prístroja. Spojením nanesených bodov vznikne krivka 1 predstavujúca priebeh usadzovania zrazeniny (Obr. 1). V inflexnom bode krivky 1 sa zhotoví tyčnica 2 a vypočíta sa jej sklon $\text{tg } \alpha$.

Tabuľka 1

Hodnoty rozptýleného svetla v časovej závislosti úmerné rýchlosti usadzovania vyzrážaného uhličitanu vápenatého v prítomnosti dispergátora.

Čas (min)	Koncentrácia dispergátora (mg/l)		
	0	4	8
0	84,8	86,2	84,2
0,5	85,0	86,7	84,4
1	84,8	86,5	84,2
1,5	84,5	86,4	84,0
2	84,7	86,2	84,1
2,5	84,7	86,0	84,0
3	84,2	85,5	83,5
4	81,3	83,2	80,5
5	76,3	79,6	75,9
6	70,8	75,2	71,0
7	65,2	70,5	65,8
8	59,9	66,0	60,9
9	54,9	61,8	56,3
10	50,8	58,0	52,3
11	47,0	54,8	49,0

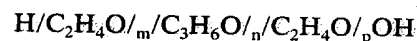
Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1 a do 12,5 ml 0,04 N roztoku chloridu vápenatého v kyvetě sa pridá dispergátor Ankodis 8 v množstve 4 mg/l a potom sa rozpustí 12,5 ml 0,04 N roztoku uhličitanu sodného. Výsledky sú uvedené v tabuľke 1 a grafické vyhodnotenie na obr. 2. Krivka 1 znázorňuje priebeh usadzovania vyzrážaného CaCO_3 v prítomnosti dispergátora, priamka 2 je tyčnica v inflexnom bode krivky a $\text{tg } \alpha_1$ udáva jej sklon.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1 a do 12,5 ml 0,04 N roztoku chloridu vápenatého v kyvetě pridá sa dispergátor Ankodis 8 v množstve 8 mg/l a potom sa napustí 12,5 ml 0,04 N roztoku uhličitanu sodného. Výsledky sú uvedené v tabuľke 1 a grafické vyhodnotenie na obr. 3. Sklon tyčnice 2 ku krivke usadzovania 1 udáva $\text{tg } \alpha_2$.

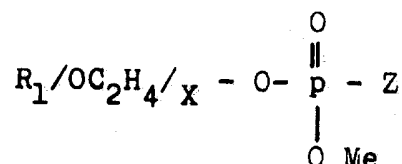
Ankodis 8 pozostáva z 90 % hmot. látky všeobecného vzorca:



kde $m + p = 4$ až 10, pričom symboly m , p sú rovnaké alebo rôzne celé čísla

n je 4 až 12 a

z 10 % hmot. látky všeobecného vzorca:



kde Me je alkalický kov alebo amín s počtom atómov uhlíka 1 až 6

Z je buď zhodné s Me, alebo predstavuje radikál



R_1 , R_2 , sú buď zhodné alebo rôzne a predstavujú alkyl alebo alkylfenol so 6 až 20 atómami uhlíka x , y sú buď zhodné alebo rôzne celé čísla v rozmedzí 1 až 8.

Z vypočítaných tg uhlov počítame dispergačnú účinnosť podľa rovnice:

$$U_d = \frac{\text{tg } \alpha_0 - \text{tg } \alpha_1}{\text{tg } \alpha_0} \cdot 100 \quad (\%)$$

kde U_d je dispergačná účinnosť

$\text{tg } \alpha_0$ je tg uhla tyčnice 2 usadzovacej krivky 1 CaCO_3 s osou x bez dispergátora

$\text{tg } \alpha_1$ je tg uhla tyčnice 2 usadzovacej krivky 1 CaCO_3 s osou x v prítomnosti 4 mg/l dispergátora Ankodis 8/A.

Výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

Vypočítané tg uhlov tyčnic usadzovacích kriviek bez a v prítomnosti dispergátora a dispergačnej účinnosti

Dispergátor (mg/l)	$\text{tg } \alpha$	U_d (%)
0	0,530	—
4	0,484	8,7
8	0,521	1,7

Z radu takto nameraných hodnôt určíme optimálnu koncentráciu dispergátora pre praktické použitie graficky tak, že zhotovíme závislosť dispergačnej účinnosti na koncentrácii dispergátora.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 1 a po napustení 12,5 ml roztoku uhličitanu sodného roztok s vytvorenou zrazeninou nechá sa miešať 5 minút. Po odstavení miešania zaznamenáva sa výchylka na indikačnom prístroji v 0,5 a 1 minútových intervaloch. Po skončení merania kyveta s roztokom a usadenou zrazeninou sa vysunie a pridá sa do nej dispergátor Ankodis 8/A v množstve 10 mg/l. Kyveta sa zasunie do prístroja, nechá sa 5 minút miešať a sleduje sa usadzovanie pôvodne vyzrážaného uhličitanu vápenatého v prítomnosti dispergátora. Po skončení merania zvýši sa koncentrácia dispergátora na 20 mg/l a cyklus merania sa zopakuje. Výsledky sú uvedené v tabuľke 3.

Čas (min)	Koncentrácia dispergátora		
	0 mg/l	10 mg/l	20 mg/l
0	44,4	42,9	41,5
0,5	44,4	43,0	41,6
1	44,2	42,8	41,7
1,5	44,0	42,6	41,3
2	43,3	41,7	40,5
2,5	41,8	40,0	38,6
3	39,2	37,4	35,6
4	32,9	31,0	29,8
5	26,9	24,9	23,7
6	21,8	19,9	18,7
7	17,8	15,8	14,8
8	14,8	12,8	11,7
9	12,5	10,4	9,3
10	10,8	8,8	7,5

Tabuľka 3

219677

Hodnoty rozptýleného svetla v časovej závislosti úmerné rýchlosti usadzovania vopred vyzrážaného CaCO_3

Nanesením nameraných hodnôt do grafu dostaneme krivky 1 priebehu usadzovania CaCO_3 bez dispergátora, znázornené na obr. 4 a v prítomnosti dispergátora, znázornené na obr. 5,6. V inflexnom bode každej krivky zostrojíme tyčnicu 2 a vypočítame tg uhla, ktorý zvierá s osou x. Z vypočítaných hodnôt tg uhlov počítame dispergačnú účinnosť podľa horeuvedenej rovnice. Výsledky merania sú uvedené v tabuľke 4.

Tabuľka 4

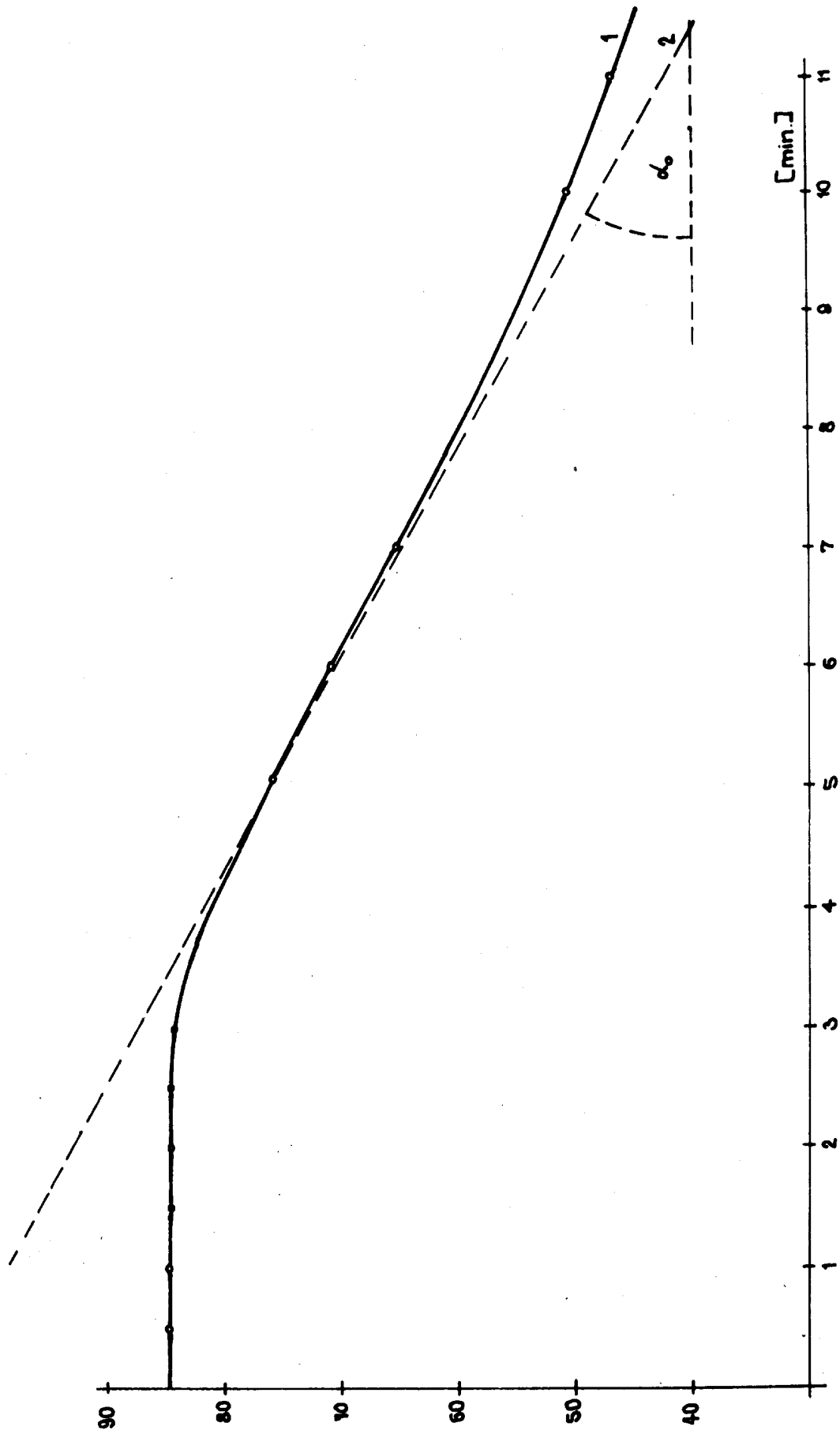
Vypočítané tg uhlov tyčníc usadzovacích kriviek bez a v prítomnosti dispergátora a dispergačné účinnosti

Dispergátor (mg/l)	tg	U_d (%)
0	0,696	—
10	0,671	3,6
20	0,639	8,2

PREDMET VYNÁLEZU

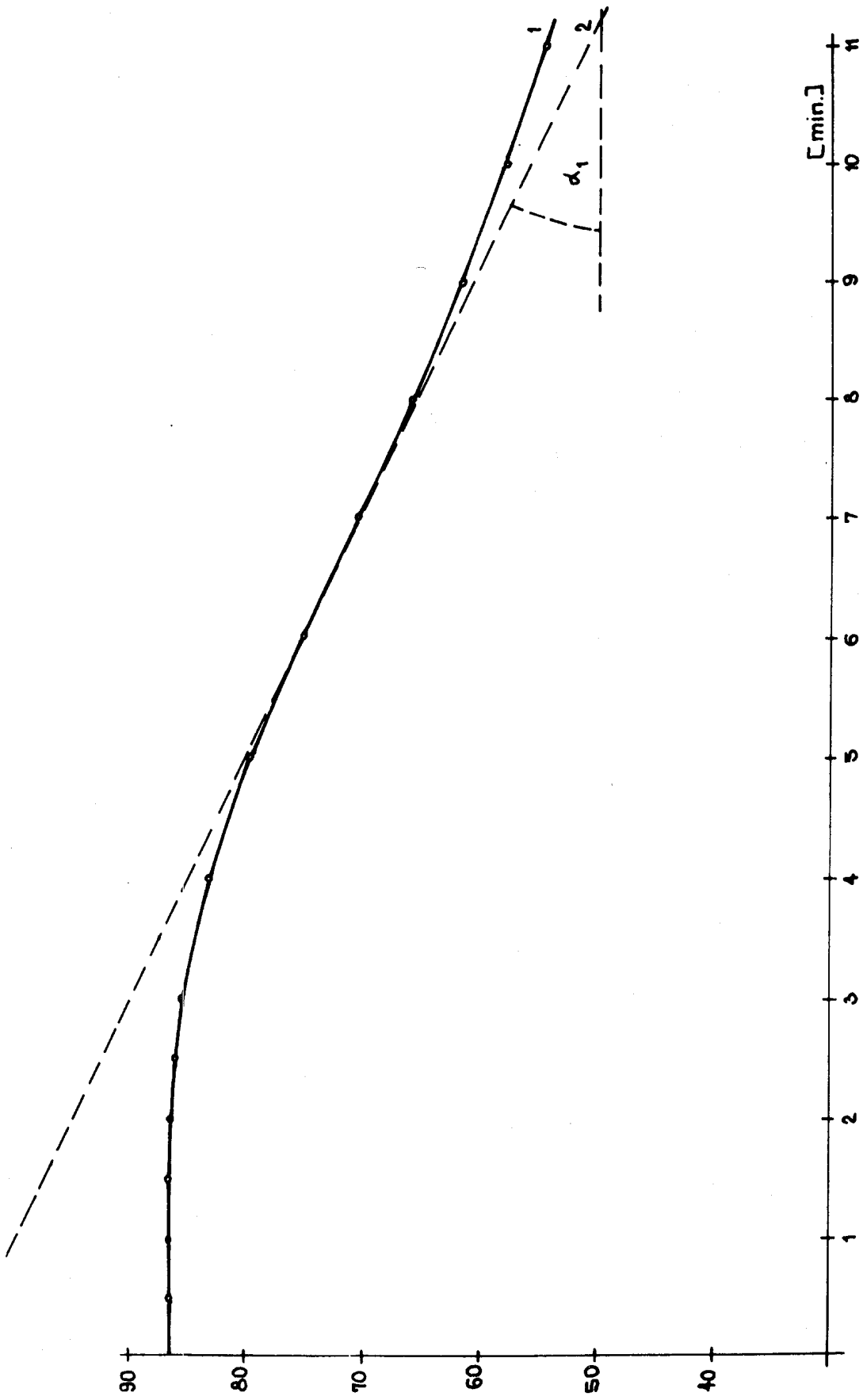
Spôsob stanovenia dispergačnej účinnosti tenzidov ako funkcie rýchlosti sedimentácie pevných častíc v kvapalnom prostredí porovnávaním s rýchlosťou sedimentácie pevných častíc za porovnateľných podmienok bez použitia tenzidu, vyznačujúci sa tým, že sa pripraví pevné častice chemicky inertných látok voči prítomným komponentom, s výhodou uhličitan vápenatý, zmiešaním zložiek tvoriacich zrazeninu v množstve 1 až 3 g/l, pri teplote 15 až 30 °C za konštantných podmienok miešania po dobu 2 až 15 minút, pričom tenzid v množstve 1 až 50 g sa pridáva pred zrážaním alebo po zrážaní, rýchlosť sedimentácie sa sleduje fotokolorimetricky a zo získaných hodnôt sa graficky vyhodnocuje dispergačná účinnosť.

219 677



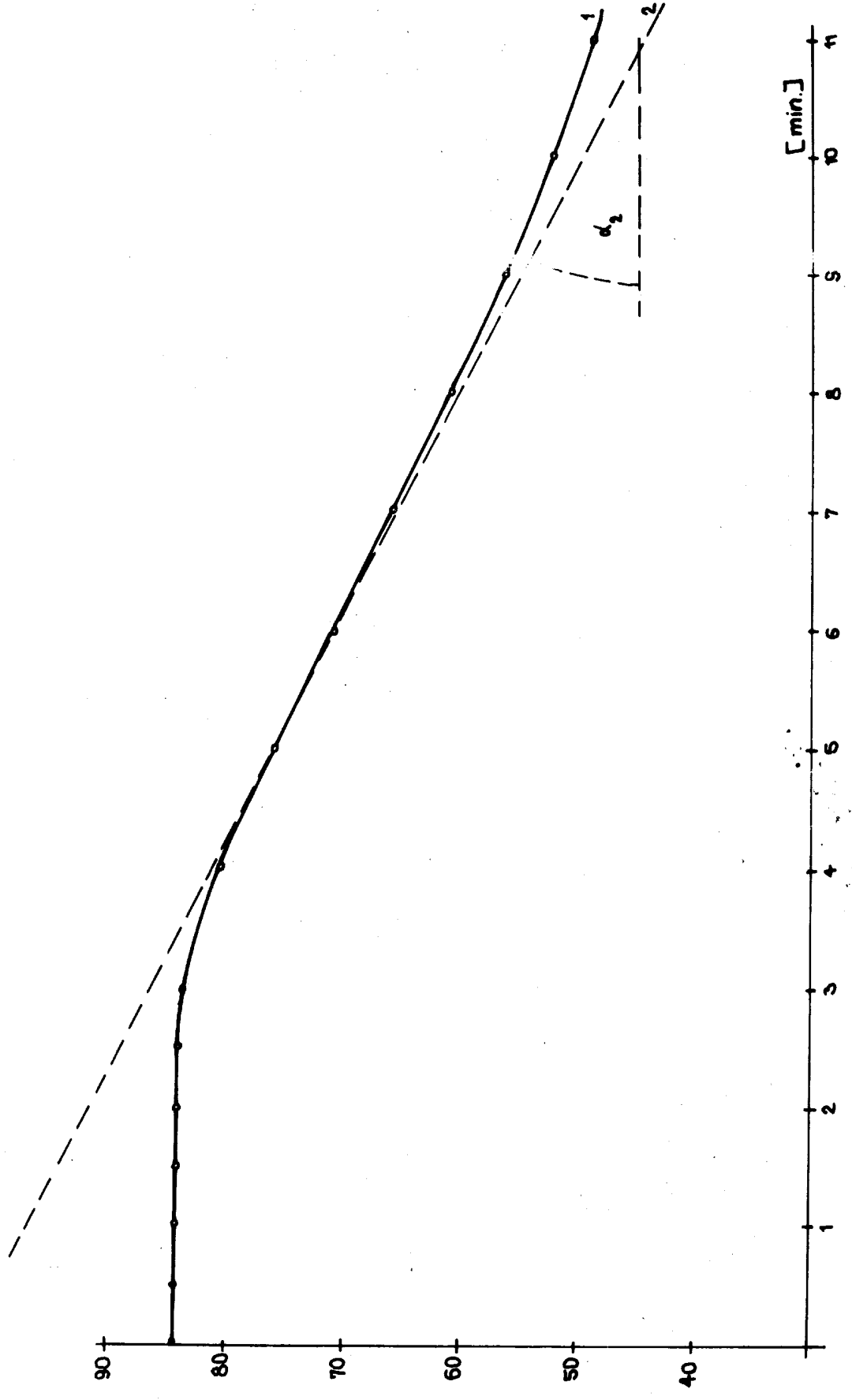
0BR.1

219 677



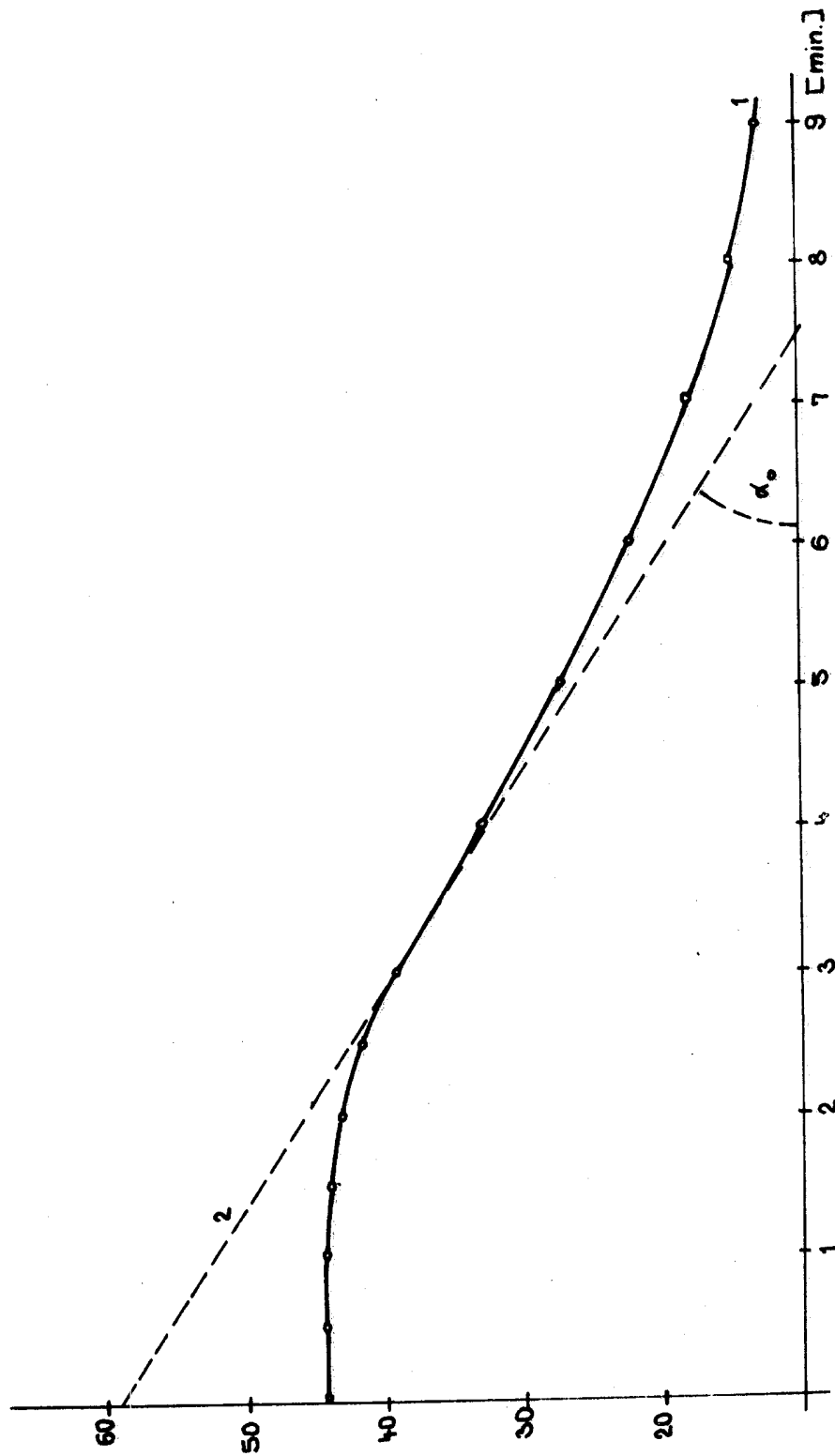
0BR.2

219 644

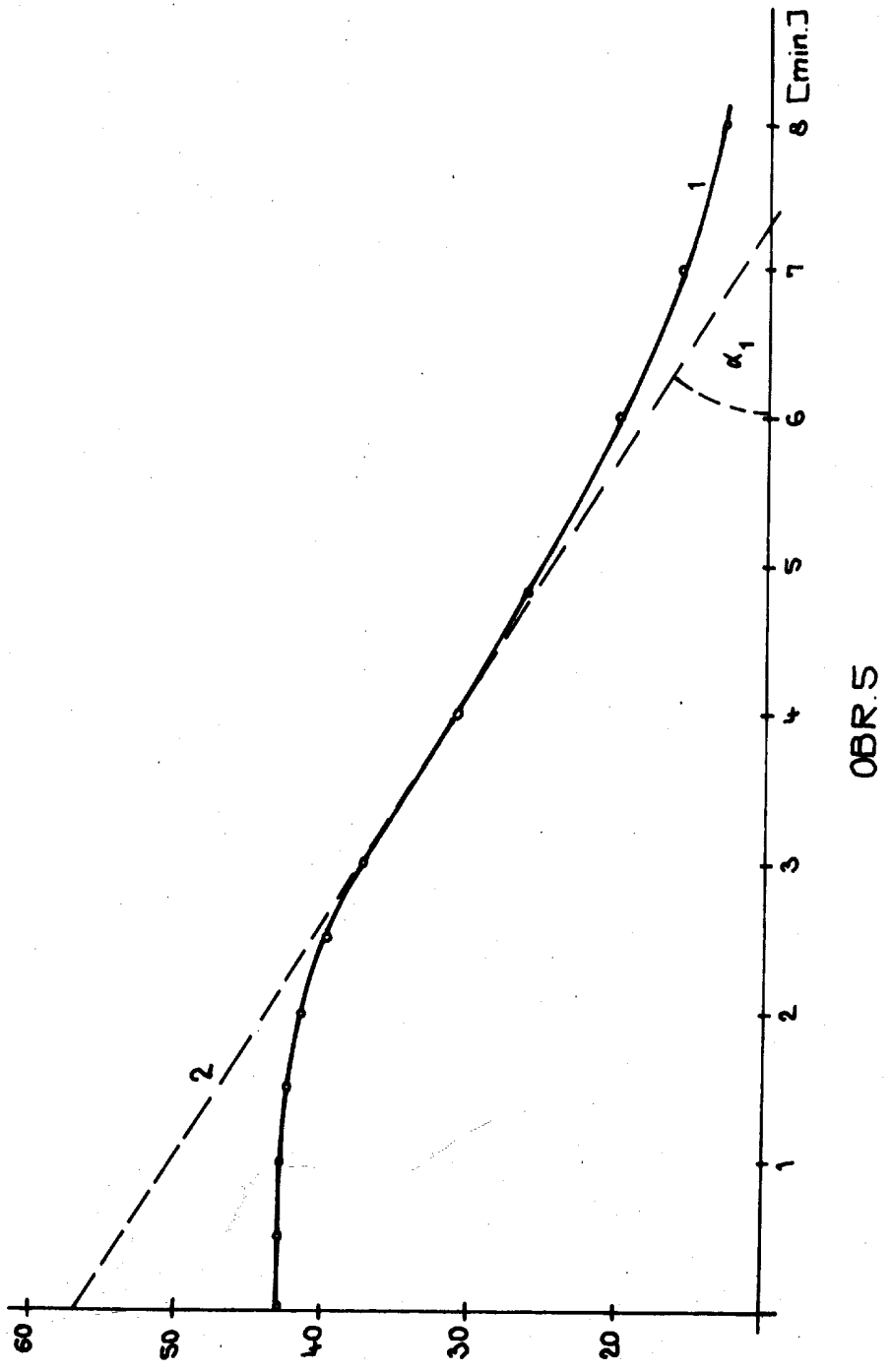


OBR. 3.

219 677



OBR. 4



OBR. 5

219 647

