



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 20 09 82

(21) PV 6711-82

(40) Zverejnené 15 09 83

(45) Vydané 01 01 86

228 816

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ C 11 D 1/722

(75)

Autor vynálezu PAULOVICH MILAN ing., PRIEVIDZA,
ŠÚTOR ĽUBOMÍR ing., VEĽKÉ UHERCE,
ŠEBO TOMÁŠ ing.,
ŠPACÍR JOZEF ing.,

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

(54) Nízkopenivý prostriedok alebo komponent s dispergačným a sekvestračným účinkom

Vynález náleží do oboru úpravy vod, najmä cirkulačných chladiacích vod v chemickom, potravinárskom, farmaceutickom, hutnom, celulózpapierenskom priemysle a energetike.

Rieši zamedzovanie tvorby inkrustov pomocou nízkopenivého prostriedku s dispergačným a sekvestračným účinkom, ktorý podľa vynálezu je tvorený polymérom etylénoxidu s propylénoxidom na iniciátore s aktívnym vodíkom fosfátovaným na obsah fosforu 1,5 až 12 % hmot., pričom molekulová hmotnosť polypropylénglykolového reťazca je 200 až 2 000 a množstvo etylénoxidu v polyméru je 10 až 60 % hmot.

228 818

Vynález sa týka nízkopenivého 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 naberá teplo na chladiace veže, kde prúdom vzduchu a čiastočným odparením sa ochladí a ochladená ide späť do tepelných výmenníkov. Úžitková chladiaca voda obsahuje rôzne rozpustené látky, najmä soli vápnika a horčíka, ďalej rôzne riasy, kaly, nerozpustné látky - anorganického a organického pôvodu. Tieto látky vytvárajú inkrusty najmä na chladiacich trubkách 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 zabraňujú 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, biomas 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 aniónové polyméry karboxylových zlúčenín v podobe ich alkalických solí. Polyméry môžu mať mol. hmotnosť okolo 50 000 a tak môžu mať zabudované vo svojej molekule veľké funkčné $-COOH$ skupiny. Neiónové tenzidy sa vo veľkom používajú ako dispergátory. Patria sem napr. oxyetylované acyklické aminy 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 etyléndiamintetraoctovej a organofosfonovej kyseliny. V poslednom období sa kombinujú tieto prostriedky vhodnými inhibítormi korózie, poľažne biocidnými prípravkami. Používajú sa rôzne kombinácie a vo viacerých prípadoch i prímiesi polymerných 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 a propylénoxidu typu Tetronic /kopolymér etylénoxidu a propylénoxidu na etyléndiamín/. Prostriedok pripravený fosfatáciou oxypropylovaných aminov alebo fosfatáciou oxypropylovaných hydroxyuhľovodíkov uvádza USA pat. 3 965 003. NSR pat. 2 453 107 udáva zlepšený prostriedok používaný v chladiacich vodách pripravený fosfatáciou aminoalkoholu s polyhydroxy-

zlúčeninami. Ako najpoužívanéjšie aminoalkoholy 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. Čsl. autorské osvedčenie č. 214 615 uvádza dispergačný prostriedok znižujúci tvorbu úsad a inkrustov zo zmesi kopolyméru etylénoxidu s propylénoxidom a alkylpolyglykóleterfosfátu.

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 nízkopenivý prostriedok alebo komponent s dispergačným a sekvestračným účinkom podľa vynálezu, ktorý je tvorený polymérom etylénoxidu s propylénoxidom na iniciátore s aktívnym vodíkom fosfátovaným na obsah fosforu 1,5 až 12 % hmot., pričom molekulová hmotnosť polypropylénglykolového reťazca je 200 až 2 000 a množstvo etylénoxidu v polymére je 10 až 60 % hmot.

Iniciátor reakcie sú zlúčeniny s aktívnym vodíkom v molekule ako sú alkoholy, glykoly, glycerín, kyseliny, rastlinné oleje.

Fosfatácia sa môže uskutočňovať bežnými fosfatačnými činidlami ako sú P_2O_5 , $POCl_3$ alebo kyselina polyfosforečná. Pri fosfatácii vzniká zmes esterov, pričom pri použití P_2O_5 prevláda monoester a diester. Získaný ester sa môže použiť v kyslej forme alebo môže byť ne-

utralizovaný hydroxidmi alkalických kovov, potažne amínoalkoholmi.

Výhodou nízkoopenivého prostriedku alebo komponentu s dispergačným a sekvestračným účinkom podľa vynálezu je to, že na dosiahnutie dispergačno-sekvestračného účinku nemusí sa kombinovať viacero látok, ale účinnosť sa dá dosiahnuť jednou zlúčeninou. Na jeho výrobu nie sú potrebné ťažkodostupné suroviny. Oxyetylácia, oxypropylácia a fosfatácia sú bežnými technologickými postupmi používané pri výrobe tenzidov. Získaný produkt je dobre rozpustný vo vode, takže netreba používať iné rozpúšťadlá. Výhodou je i to, že prostriedok alebo komponent podľa vynálezu nepení alebo má len nízku penivosť. Prostriedok možno kombinovať s inhibítormi korózie a biocidnými látkami. Ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov prevedenia.

Príklad 1

450 g polyméru etylénoxidu s propylénoxidom pripraveného za použitia iniciátora polymerizácie 1,2-propylénglykolu a obsahujúceho dĺžku polypropylénglykolového reťazca mol. hmotnosť 300 a množstvo naviazaného etylénoxidu 50 % hmot. je fosfátované pri teplote 60 až 80 °C s P_2O_5 . Celkové množstvo pridaného P_2O_5 je 130 g. Vzniknutý produkt obsahuje 9,8 % hmot. fosforu. Produkt je skúšaný na dispergačno-sekvestračnú účinnosť podľa ďalej nami popísanej metódy a pri koncentrácii 10 mg . l⁻¹ má účinnosť 33,3 %. Penivosť produktu = 0.

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 Na-Cl v pomere 1 : 10

- HCl /1 : 1/

- termostat

- stopky

228 816

- 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 oceli

- výveva

- Erlenmayerova, poťažne titračná banka obsahu 250 cm^3

- odmerný valec, odmerná banka 250 cm^3 , byreta, pipety.

Pracovný postup:

Do meracej banky sa nameria 350 cm^3 roztoku KCl. Zasuňieme miešadlo po naznačenú výšku, ktorú u každého pokusu treba dodržať rovnakú. Roztok sa nechá premiešať pri rýchlosti 910 otáčok/min a teplota na 25°C . Po vytemperovaní roztoku miešadlo na krátku dobu treba vypnúť a do roztoku vpraviť $5,000 \pm 0,001\text{ g CaCO}_3$. Potom súčasne sa spustia stopky a miešadlo. K výtokovému otvoru sa pripojí vyevakuovaná banka. Po uplynutí 5 min od začiatku miešania sa toto vypne a sleduje sa sedimentácia CaCO_3 a čas. Po 2,5 min otvorí sa kohút na pripojenej banke. Časť obsahu meracej nádoby sa tým prečerpá do Erlenmayerovej banky. Počas sedimentácie sa s nádobkou nehýbe. Do Erlenmayerovej banky sa ďalej pridáva cca 1 až 5 cm^3 HCl /1 : 1/ na rozpustenie CaCO_3 . Roztok sa kvantitatívne prenesie do 250 cm^3 odmernej banky a doplní sa po značku destilovanou vodou.

Z odmernej banky sa odpipetuje 50 cm^3 vzorky a prostredie sa upraví cca 5 cm^3 amoniakálneho pufru na $\text{pH} = 10$. Pridaním indikátora Eriochromovej čierne T sa roztok sfarbí do vínovočervena. Titruje sa $0,1\text{ M}$ roztokom Chelatónu III do sýtomodrej farby. Spotreba titračného roztoku Chelatónu III na 50 cm^3 roztoku obsahujú-

ceho 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 sa pripraví 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 mg.l^{-1} sa použije nasledovný vzťah:

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

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

kde:

c = koncentrácia skúmaného prostriedku v mg.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 pridá sa 5 g CaCO_3 . Ďalej sa postupuje rovnako ako u slepého pokusu. Spotreba 0,1 M roztoku Chelatonu III v cm^3 sa označí ako V_d .

Stanovenie 100 %-nej dispergačnej účinnosti:

Stanoví sa podobne ako slepý pokus, lenže $\frac{20}{5}$ min. premiešania ihneď sa vypustí časť roztoku do Erlenmayerovej banky tak, aby 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

$$D_{\%} = \frac{V_d - \frac{100}{V_{100}}}{V_{100}} \cdot 100$$

kde:

D_u = dispergačno-sekvestračná účinnosť

228 816

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

V_d = objem 0,1 M chelatonu III v cm^3 za prídavku skúmaného prípravku

Príklad 2

1 000 g polyméru etylénoxidu s propylénoxidom pripraveného za použitia iniciátora polymerizácie glycerínu a obsahujúceho dĺžku polypropylénglykolového reťazca mol. hmotnosť 1 800 a množstvo naviazaného etylénoxidu 40 % hmot. je fosfátované pri teplote 60 až 80 °C s P_2O_5 . Celkové množstvo pridaného P_2O_5 je 47 g. Vzniknutý produkt obsahuje 2,0 % hmot. fosforu. Účinnosť produktu stanovená metodikou podľa príkladu 1 pri koncentrácii 10 mg . l^{-1} je 21,3 %. Penivosť produktu = 7,0 %.

Príklad 3

420 g polyméru etylénoxidu s propylénoxidom pripraveného za použitia iniciátora polymerizácie n - butylalkoholu a obsahujúceho dĺžku polypropylénglykolového reťazca mol. hmotnosť 900 a množstvo naviazaného etylénoxidu 10 % hmot. sa fosfátuje pri 60 až 80 °C s P_2O_5 . Celkové množstvo pridaného P_2O_5 je 58 g. Vzniknutý produkt obsahuje 5,3 % hmot. fosforu. Účinnosť produktu stanovená metodikou podľa príkladu 1 pri koncentrácii 10 mg . l^{-1} je 22,7 %. Penivosť produktu je 30 %.

Príklad 4

375 g polyméru etylénoxidu s propylénoxidom pripraveného za použitia iniciátora polymerizácie ricínového oleja a obsahujúceho dĺžku polypropylénglykolového reťaz-

ca mol. hmotnosť 200 a množstvo naviazaného etylénoxidu 40 % hmot. je fosfátované pri teplote 60 až 80 °C s P_2O_5 . Celkové množstvo pridaného P_2O_5 je 24 g. Vzniknutý produkt obsahuje 2,6 % fosforu. Účinnosť stanovená metódou podľa príkladu 1 pri koncentrácii 10 mg . l⁻¹ je 30,2 %. Penivosť produktu je 102,0 %.

Príklad 5

Dispergačný prostriedok obsahuje ako komponent nízko-
kopenivú zložku podľa príkladu 1 v množstve 75 % hmot. a
ďalšie komponenty a to 5 % hmot. izopropylalkoholu, 2 %
hmot. trietanolamínu a 28 % hmot. vody.

Dispergačný prostriedok má pri koncentrácii
13 mg . l⁻¹ účinnosť 33,3 % a penivosť je nulová.

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

228 816

Nízkopenivý prostriedok alebo komponent s dispergačným a sekvestračným účinkom, vyznačujúci sa tým, že je tvorený polymérom etylénoxidu s propylénoxidom na iniciátore s aktívnym vodíkom fosfátovaným na obsah fosforu 1,5 až 12 % hmot., pričom molekulová hmotnosť polypropylénglykolového reťazca je 200 až 2 000 a množstvo etylénoxidu v polymére je 10 až 60 % hmot.