



[12] 发明专利申请审定说明书

[21] 申请号 86107456

[51] Int.Cl.⁴
C02F 5/10

[44] 审定公告日 1989 年 12 月 6 日

[22] 申请日 86.10.31

[30] 优先权

[32]85.11.1 [33]US [31]793.815

[71] 申请人 B·F 古德里奇公司

地 址 美国俄亥俄州 44318

[72] 发明人 萨希德·阿姆扎德

威廉姆·弗朗克·马斯勒尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

C08F 220/06 / / (C08F 220/06, 220:56)

代理人 张元忠 王 杰

说明书页数: 附图页数:

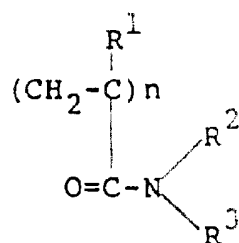
[54] 发明名称 水体系中的铁确定

[57] 摘要

一种稳定溶液中的铁的有效共聚物, 它也可作为有溶解态铁存在时的防垢剂。此共聚物的用量是 1—200ppm, 分子量约 1000—50, 000, 是由 40—95 份 (重量) 的丙烯酸与 5—60 份 (重量) 的取代的丙烯酰胺发生聚合而制备的。

权 利 要 求 书

1. 一种在含有可溶性铁的水体系中保持铁稳定的方法，此方法包括向上述水体系中加入有效量的一种共聚物这样一个步骤，此共聚物是40—95份（重量）的含3—4个碳原子的一种或多种单不饱和和一元羧酸和5—60份（重量）的一种或多种取代的丙烯酰胺的共聚物（重量份数是按所有参加聚合的单体的重量为100份来计算的），上述共聚物的用量要足以至少部分保持上述铁在溶液中，上述共聚物的重均分子量约为1,000—50,000，上述取代的丙烯酰胺的聚合单元由下式规定：



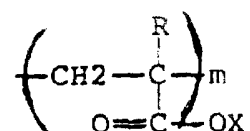
式中n的范围是约0.1—350，根据分子量而定；R¹是氢或甲基；R²和R³分别为氢或含有总数为1—8个碳原子的取代的或未取代的烷基，条件是R²和/或R³中只有一个可以是氢。

2. 在权利要求1的方法中，所述水体系是含有至少大约1ppm可溶性铁(Ⅲ)的循环水体系。

3. 在权利要求1的方法中，上述水体系中该共聚物的用量约为1—200ppm，该共聚物是水溶性的，主要是非交联的无规共聚物，其中所述酸与所述取代的丙烯酰胺的重量比分别是50—90份

(重量)和10-50份(重量)(按共聚单体的总重量为100份计算),该共聚物的分子量范围为2,000-20,000。

4. 在权利要求3的方法中,所述的酸是从各种丙烯酸选取的,其聚合单元由下式规定:



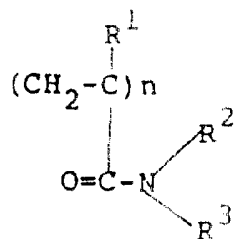
式中m的范围约为10-700,根据分子量而定;R是氢或甲基;X是氢、钠、钾、钙、铵或镁;取代的烷基R²和/或R³上的取代基是烷基、芳基、羟基、羟烷基或酮基。

5. 在权利要求3的方法中,所述的酸是丙烯酸本身或甲基丙烯酸;所说的取代的丙烯酰胺是双丙酮丙烯酰胺、N,N-二烷基丙烯酰胺或N-单烷基丙烯酰胺,每个烷基中含有1-8个碳原子。所说的水体系的PH值约为5或高于5。

6. 在权利要求3的方法中,所述的共聚物含有直达约30份(重量)(按所有单体的重量为100份计算)的一种或多种适合于与上述酸和取代的丙烯酰胺共聚的其他单体。

7. 抑制含碱土金属盐或其混合物的水体系中能形成污垢的盐发生沉淀的方法,该水体系中还含有溶解的铁,该方法包括向上述水体系中加入有效量的共聚物这样一个步骤,此共聚物是40-95份(重量)的一种或多种含3-4个碳原子的单不饱和一元羧酸和5-60份(重量)的一种或多种取代的丙烯酰胺的共聚物(重量份数按

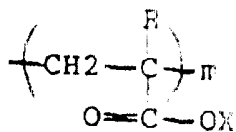
所有单体的重量份数为100计算), 上述共聚物的用量足以抑制所述盐的沉淀, 该共聚物的重均分子量约为1,000-50,000, 所述取代的丙烯酰胺的聚合单元由下式所规定:



式中n的范围约为0.1-350, 根据分子量决定; R^1 是氢或甲基; R^2 和 R^3 各自为氢或总共含有1-8个碳原子的取代的或未取代的烷基, 条件是 R^2 和/或 R^3 只有一个可以是氢。

8. 在权利要求7的方法中, 水体系是含有至少约1ppm可溶性铁(III)的循环水体系, 在该水体系中上述共聚物的用量约为1-200ppm, 所述共聚物是水溶性的, 主要是非交联的无规共聚物, 其中所述酸与所述取代的丙烯酰胺的重量比分别是50-90份(重量)对10-50份(重量), 所述共聚物的分子量范围为2,000-20,000。

9. 权利要求7的方法中所述的酸选自各种丙烯酸, 其聚合单元由下式所规定:



式中 m 的范围约为 $10-700$ ，根据分子量而定； R 是氢或甲基； X 是氢、钠、钾、钙、铵或镁；所述取代的丙烯酰胺聚合单元中的取代烷基 R^2 和/或 R^3 上的取代基是烷基、芳基、羟基、羟烷基或酮基；其中所述共聚物含有直至约 30 份（重量）的一种或多种适合于与上述酸和取代的丙烯酰胺共聚的其它单体。重量份数按参与聚合的所有单体重量份数为 100 计算。

10. 在权利要求9的方法中所述的酸是丙烯酸本身或甲基丙烯酸；所述的取代的丙烯酰胺是双丙酮丙烯酰胺、 N,N -二烷基丙烯酰胺或 N -单烷基丙烯酰胺，每个烷基含有 $1-8$ 个碳原子；所述的水体系的 PH 值约为 5 或高于 5 ，其中含有 $1-5$ ppm 溶解态铁（III），还有来自碳酸钙、磷酸钙、硫酸钙、氢氧化镁以及它们的混合物的污垢。

11. 在权利要求7的方法中所述的共聚物选自丙烯酸和叔丁基丙烯酰胺的 $80/20$ 共聚物和丙烯酸、叔丁基丙烯酰胺和甲基丙烯酸的 $60/20/20$ 共聚物，单体的比值按重量计。

12. 权利要求9的方法中所述的共聚物是水溶性的，主要是非交联的无规共聚物，其中所述的酸对所述的取代的丙烯酰胺的重量比分别为 $50-90$ 份（重量）和 $10-50$ 份（重量）（按共聚单体的总重量份数为 100 计算）。

水体系中的铁的稳定

过去已用柠檬酸、葡萄糖和其它物质来稳定水溶液中的铁，从而防止铁以氢氧化铁和氧化铁这样的形式沉淀，在氢氧化铁和氧化铁中铁处于第三氧化态。柠檬酸等上述物质是通过形成可溶于水的络合物而有效地把铁保留在溶液中，从而使铁保持在水中溶解的状态。虽然柠檬酸及其同类物作为溶液中铁的增溶剂是有效的，但是它们不是防垢剂，而且不能有效地防止诸如碳酸钙、磷酸钙、硫酸钙、氢氧化镁等形成的污垢。

题目为“水体系中的污垢抑制”的美国专利申请 No 638,158, 是1984年8月6日由发明者 Amjad 和 Masler 提出的。该专利申请揭示在水介质中使用丙烯酸和取代的丙烯酰胺的共聚物通过临介抑制 (threshold inhibition) 可以减少或抑制污垢的沉淀，特别是磷酸盐污垢的沉淀。该申请揭示了上述共聚物抗磷酸钙、碳酸钙、硫酸钙和氢氧化镁沉淀的效力。在该申请的第5页中间，也指出了其它污垢或沉淀，其中包括氧化铁。

应当明白，在编号为638,158的申请中所提到的氧化铁是颗粒状的固体，而且该共聚物对氧化铁及类似物质有关的作用是悬浮剂的作用。这类悬浮剂的作用是分散和保存分散的氧化铁颗粒，以便使它们不在盛水溶液的装置的内表面上沉淀或沉积。

本发明是利用同样的或类似的共聚物使溶解的三价铁离子保持在溶液中，以使它们不形成沉积在装置表面的沉淀。这些共聚物的作用是作为可溶性铁或三价铁离子的稳定剂，并将这些离子保持在溶液中。

本发明是利用丙烯酸和取代的丙烯酰胺的共聚物使溶液中的铁稳定。这一目的是通过将共聚物加到 PH 值高于5的水溶液介质中来完成的，这样就使可溶性的铁保持在溶液中。本发明也是针对在含有少量可溶性铁的

水介质中应用共聚物以阻止碱土金属污垢的生成。本发明所用的共聚物是40-95份(重量)丙烯酸与5-60份(重量)取代的丙烯酰胺(按单体总重量为100份计算)的可溶于水的共聚物。所用共聚物的量为大约1-500ppm不等。

在水介质中可溶的二价铁离子被氧化成三价铁离子。在PH值低至约3-4时,三价铁离子在水介质中也是可溶的,但在PH约为5和高于5时,它就以氢氧化铁($\text{Fe}(\text{OH})_3$)或氧化铁(Fe_2O_3)及其它铁化合物(其中铁的氧化态是3)形式沉淀出来。下文中将氧化态为3的铁称作铁(III)。

由氧化铁、硅酸铁等类似的含铁化合物造成的污垢是工业体系有效运转的一个经常性的危害。铁可以存在于给水中,也可在体系内部因管道和金属设备的腐蚀而生成。如所知当循环体系中存在大约1-5ppm的微量铁(III)时,即可对聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、丙烯酸与乙酸乙烯酯的共聚物等这样的污垢控制剂产生有害的影响。虽然可以采用柠檬酸之类的螯合剂使含有溶解态铁(III)的水体系稳定,但是这类螯合剂的性能强烈地依赖于诸如离子强度、PH、温度等水的化学特性。此外,像柠檬酸这样的一些螯合剂在浓度为2-20ppm时,对于常见的污垢表现不出临介抑制特性,因此不能有效地防止这类污垢。

本发明所发现的丙烯酸与取代的丙烯酰胺的共聚物不仅能有效地稳定溶液中的铁,而且这类共聚物还可以在可溶性铁存在下有效地防止污垢。上述共聚物的这种性能是出乎人们预料的,因为类似的防垢剂对于溶液中的铁是无效的,它们对于水体系中常见污垢的防垢性能因溶解态铁的存在而破坏。

正如已经指出的,本发明的一个方面是稳定溶液中的铁,它所涉及的是保持铁在溶液中可溶这样一个概念。这一概念与铁的增溶是有区别的,铁的增溶指的是使不溶的铁盐或铁的氧化物溶解。

在通常的情况下，循环水体系含有大约1-3ppm的可溶性铁。根据防止铁和其它几种所指污垢的效力，柠檬酸、聚丙烯酸和丙烯酸（AA）与叔丁基丙烯酰胺（tBA_m）的80/20 共聚物的分等情况（分1-10级，以10为最有效）大致如下：

物质	柠檬酸	聚丙烯酸	共聚物 AA/tBA _m
碳酸钙	0	7	7
硫酸钙	0	9	7
磷酸钙	0	2	9
铁(Ⅲ)	9	0	6

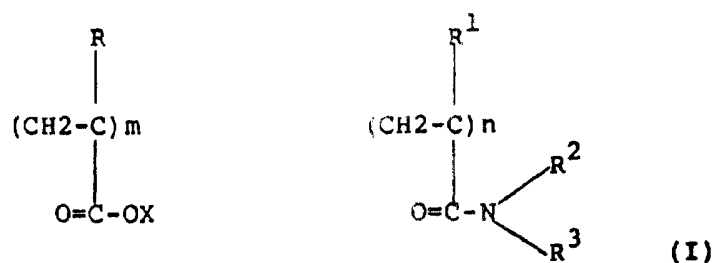
从上表可以明显地看到，丙烯酸和叔丁基丙烯酰胺的共聚物不仅有效地防止常见的污垢，而且对于稳定溶液中的铁，使其不致沉淀也是有效的。此外，虽然上表中没有指明，但上述共聚物即使在溶液中存在可溶性铁的情况下也能有效防止污垢，而聚丙烯酸在可溶性铁存在下则丧失了大部分防垢效力。与成垢物质相比，聚丙烯酸和其它防垢剂似乎优先与铁发生反应。

因此，本发明所针对的是仅含可溶性铁或含可溶性铁同时还有成垢物质的典型的冷却水流的临介抑制。然而，采用本发明的共聚物也可对含各种离子浓度远大于典型冷却水流的其它工艺过程水流进行有效的污垢抑制处理，所用共聚物的浓度约1-200ppm，在某些情况下可高到500ppm，成本也不太高。所说的其它工艺过程水流包括脱盐工厂中特别是其多级蒸发装置中被处理的盐溶液，以及含有高浓度盐的半咸水，典型的是在反渗透过程中的膜装置中所遇到的水流。另外还有各种油田用水，用于管道循环盐水和含油水的污垢抑制，在这类场合，水以主要量（按重量计）存在，这方面的应用大多是在二级油回收操作中。

这里所考虑的水体系含有钙、钡、镁等碱土金属阳离子，也含有碳酸氢根、碳酸根、硫酸根、磷酸根、硅酸根、氟等阴离子。一般而言，这些水体系所含的盐可以是磷酸钙、碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡、磷酸镁、氢氧化镁、硅酸钙、硅酸镁、氧化铁、氢氧化锌、磷酸锌、氟化钙、草酸钙或这些盐的混合物。这些体系一般特定地含有诸如碳酸钙、磷酸钙、硫酸钙、氢氧化镁之类的盐及它们的混合物。

按照这里所述的本发明，已经发现丙烯酸和取代的丙烯酰胺的共聚物在水体系中稳定铁和在可溶性铁存在下减少或抑制溶液中污垢的生成是有效的。有效的共聚物的分子量范围约1000-50,000，最好是约2000-20,000。这里给出的分子量是重均分子量（ M_w ），是通过凝胶渗透色谱测定的。适合的共聚物是由40-95份（重量）丙烯酸和5-60份（重量）取代的丙烯酰胺聚合而制备的。在一个最佳实例中，共聚物是由50-90份（重量）的丙烯酸与10-50份（重量）的取代的丙烯酰胺聚合而制备的，所用的量是根据共聚单体总重量为100份计算的。

适合于本发明的共聚物是含有丙烯酸和取代的丙烯酰胺聚合单元的无规聚合物，可用下列结构式 I 表示：



式中 m 和 n 是范围约为0.1-700的数字， m 是约10-700的范围， n 是约

3.1-350，根据分子量而定，R和R¹可分别是氢或甲基，X是氢、碱金属、碱土金属，或铵，特别是氢、钠、钾、钙、铵和镁，R²和R³分别为氢、总碳原子数为1-8的烷基或取代的烷基，条件是R²和R³不能都是氢，但R²或R³中一个可以是氢。R²和R³上的取代基包括烷基、芳基、羟基、羟烷基和酮基，然而，在一个较好的实例中，R²和R³各自为1-8个碳原子的烷基（最好是1-6个碳原子），或是1-8个碳原子（最好是1-6个碳原子）的含有一个酮基和低级烷基取代基的取代烷基。R²和R³的例子包括叔丁基、异丙基、异丁基、甲基、2-(2,4,4-三甲基戊基)、2-(2-甲基-4-氧戊基)和羟甲基。

已经知道，在与丙烯酸共聚时，丙烯酰胺本身作为磷酸盐污垢抑制剂是无效的。同样，足够有效的污垢抑制剂既不是丙烯酸单体也不是聚合的丙烯酸，也不是取代的丙烯酰胺单体或聚合的取代的丙烯酰胺。

适合于本发明目的的丙烯酸一般规定为含有3-4个碳原子的单不饱和一元羧酸。这类酸的具体例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸，以丙烯酸最好。所说的取代的丙烯酰胺一般规定为包括在氮原子上被每个都含有1-8个碳原子的烷基所取代的一类丙烯酰胺。

其它的共聚单体也可以与丙烯酸和取代的丙烯酰胺一起使用，条件是这些附加的共聚单体对所需的性质不产生有害的影响。适合的共聚单体包括可以与丙烯酸和取代的丙烯酰胺发生共聚的单体。这类共聚单体的例子有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、乙烯基酯类等。这种共聚单体的用量不等，按全部聚合单体为100份重量计，最高可达约30份重量。

共聚物中的丙烯酸单元可以是酸性形式，或是中性形式，这时羧基的氢被一个碱金属、碱土金属或一个铵阳离子取代，由中和介质而定。一般说来，共聚物可以用强碱，如氢氧化钠来中和，在这种情况下，丙烯酸单元的羧基上的氢将被钠取代。当采用胺类中和剂时，氢将被胺基取代。有

效的共聚物包括未中和的、部分中和的和完全中和的共聚物。

如果需要的话，可以用常规方法制备单体，但这些单体市场上有供应，因而可以购得。单体经聚合主要产生非交联的无规共聚物，其分子量稍加摸索即可调整。共聚物以高产率生成，范围约为共聚单体重量的50-99 %。

还有一个要求是共聚物在水中是可溶的。典型的共聚物用量在水中是1-500ppm。因此水处理组成物的高溶解度虽说不是必不可少的，但是是需要的。产物最好是装在圆桶中发运，它是100 份溶液中含有约20-50 % (重量)固体的浓缩水溶液，这就要求溶解度达到100 份重量的水中至少能溶解20份重量固体产物。

在一种典型的聚合工艺中，将预定量的单体和聚合催化剂在氮气封闭下加到搪瓷或不锈钢套层反应器中，在由反应器套层中的传热流体所维持的控制温度条件下，令反应混合物升温。发生反应时的压力不是关键性的，在大气压下发生是方便的。反应温度一般为30-130℃。

这里所指单体的聚合可以在一种互溶剂(对两种单体来说)中进行，例如在烃类溶剂，无论是脂族或芳族溶剂中进行，也可在约1-6 个碳原子的低级烷醇中或在水中进行，有效量的自由基引发剂足以在合意的时间内产生所需要的组成物。单体酸可以直接应用，或者是采用聚合前部分中和或完全中和的形式。

共聚物可以在水、丙酮之类的无环酮或是在乙酸乙酯之类的无环酯以及烷醇或二甲苯或甲苯中生成。例如如果共聚物是在有机溶剂或是在有机溶剂和水的混合物中生成，则共聚物从有机溶液转到水溶液中。典型的方法是用蒸汽将有机溶剂从溶液中气提出来或通过继后加入的水将其蒸馏出来，反复蒸馏以除净溶剂，随后加入水和苛性碱溶液，氨，胍或低沸点的脂族伯、仲、叔胺之类的中和剂。

最终的聚合物盐的水溶液最好是在约 pH2-8 的范围，总固体含量约为2-60% (重量)，最好是聚合物在水中的重量约为5-50%。

适宜的共聚物的重均分子量在约1000-50,000 的范围，最好是约2000-20,000，是用凝胶渗透色谱测定的。常规的测定方法是按照美国材料试验学会(A S T M)方法 D-3536-76(见 A S T M 标准，35部，1980)，即把酯化的共聚物溶在四氢呋喃中，然后与已知分子量的聚苯乙烯的四氢呋喃溶液作比较。所生成的共聚物的酸值是用 K O H 进行滴定的常规方法测定的，酸值范围可在约310-740 的范围内，相当于按有羧基的单体单元重量计的约40-95 % 份(重量)。较理想的聚合物按自由羧基重量计应高于50%，酸值的范围是约390-700。

这里所述的与形成盐垢的临介抑制和溶液中铁的稳定有关的共聚物可与其它适用的常规添加剂一起使用。常规添加剂的例子有沉淀剂、含氧净化剂、螯合剂、腐蚀抑制剂和防沫剂等。这里所述的共聚物用做包括氧化铁在内的颗粒物的悬浮剂或分散剂也已在发明者的共同未决专利申请中说明。应当明白，测定出的悬浮剂的效力与稳定剂的效力是不同的。在测试共聚物的悬浮性能时，将一定量的氧化铁或其他颗粒物分散在含有预定量共聚物的一定体积的水中。搅拌此混合物，然后使之沉降。沉降下的氧化铁量通过目视测定，或者是从上部取一定的混合物样品，将其干燥，然后称量悬浮的氧化铁重量。如果共聚物是有效的悬浮液，则沉降的氧化铁量会较少或根本没有，而如果是用干燥法测量，如果共聚物是优良的悬浮剂，则悬浮的氧化铁量会较多。

但是在共聚物作为稳定剂的效力测定中，是制备含有一定量共聚物和例如1.0ppm以氯化铁形式加入的三价铁的溶液。混合后，将溶液的 P H 调到7.0。在没有稳定剂的情况下，在此 P H 值下铁将沉淀出来。然后再将溶液混合，过滤除去任何颗粒物，滤液中溶解的铁(III) 量用原子吸收法测定。显然，一种有效的稳定剂即使不是全部也会大部分把铁保持在溶液中。

通过下述的一些实例可以进一步论证本发明，在这些实例中采用了许

多不同的物质来稳定水溶液中的铁和抑制各种污垢从溶液中沉淀。含有已知量试剂的不同组成的各溶液是通过混合氯化钙、氯化镁、硫酸钠、氯化钠和硅酸钠而制备的。然后向这些溶液中加入氯化铁，将溶液的 PH 值调到 7.0。正如实例中已指出的，将溶液在 1—2.5 小时后过滤，用原子吸收法测定溶液中保持的铁量。除非另有说明，测得的各种共聚物的分子量 (Mw) 大约为 5000 或 6000，但丙烯酸、叔丁基丙烯酰胺和甲基丙烯酸的 60/20/20 共聚物例外，它的重均分子量约为 10,000。

实例 1

测试多种不同的物质以确定它们稳定水溶液中铁 (III) 的能力。制备含有下述指定量的各种离子的水溶液：

Ca	=	62 ppm
Mg	=	5.5 ppm
Na	=	70 ppm
Cl	=	126 ppm
SO ₄	=	109 ppm
Si	=	11 ppm
铁 (III)	=	1.0 ppm

该溶液的 PH 值是 7.0，温度是约 22℃ 的室温，测试时间为 2.5 小时。采用静态试验条件。在结束试验后，用原子吸收法测定溶液中的铁量。所用的物质，用量和溶液中的铁量在下面的表 I 中给出：

表 I

物质	用量 (ppm)	溶液中铁 (III) %
-----	-----	-----

柠檬酸	2	90
六偏磷酸钠	2	2
聚丙烯酸, Mw5100	2	83
丙烯酸和叔丁基丙烯酰胺(80/20) 共聚物	2	92
丙烯酸、叔丁基丙烯酰胺和丙烯酰胺(80/10/10) 共聚物	2	97
丙烯酸和叔丁基丙烯酰胺和乙酸乙酯(80/10/10) 共聚物	2	87
丙烯酸、叔丁基丙烯酰胺和甲基丙烯酸(60/20/20) 共聚物	2	86

表 I 中的结果表明, 在含有 1.0ppm 溶解态铁的较稀的盐水溶液中所试验的某些物质具有较高的效力。柠檬酸、聚丙烯酸以及丙烯酸和取代的丙烯酰胺的共聚物使铁保持在溶液中的效力较高, 而六偏磷酸钠是全然无效的。

实例2

本例证实在含有如下指定量的各种离子的较浓的盐水溶液中某些物质的效力。

Ca	=	310 ppm
Mg	=	28ppm
Na	=	310 ppm

Cl	630 ppm
SO ₄	545 ppm
Si	13 ppm
铁(Ⅲ)	1.0 ppm

所用条件与实例1 相同 实验结果在下面的表Ⅱ中给出：

表 Ⅱ		
物质	用量(ppm)	溶液中铁(Ⅲ) %
柠檬酸	2	92
六偏磷酸钠	2	0
聚丙烯酸, Mw2800	2	8
丙烯酸和叔丁基丙烯酰胺(80/20) 共聚物	2	76

表中数据再一次表明, 柠檬酸和丙烯酸与叔丁基丙烯酰胺共聚物保持在溶液中的铁的效力是高的, 该溶液中各种盐的浓度均高于实例1 的溶液。同时还证明六偏磷酸钠全然无力稳定铁。这里出现的一个未曾料到的情况是聚丙烯酸的效力不佳, 仅有8 % 的铁(Ⅲ) 在溶液中存在。这表明, 聚丙烯酸不能稳定较浓的盐溶液中的铁。这与实例1 中的结果形成鲜明对照, 在实例1 中, 对低浓度的盐水溶液, 聚丙烯酸稳定铁的效力是高的。

实例3

在本实例中使用比实例2 中浓度更高的盐水溶液。溶液中特定的离子和它们的用量如下：

Ca	-	300 ppm
Mg	-	300 ppm
Na	-	1,113 ppm
Cl	-	2,170 ppm
SO ₄	-	700 ppm
铁(Ⅲ)	=	1.0 ppm

所用的试验条件与前二实例相同，只是溶液中溶解态铁的量是在保持静态条件1小时后而不是2.5小时后测定的。实验结果在下面的表Ⅲ中给出：

表 Ⅲ		
物质	用量(ppm)	溶液中铁(Ⅲ)%
柠檬酸	2	80
六偏磷酸钠	2	0
聚丙烯酸, Mw2100	2	7
聚丙烯酸, Mw5100	2.2	0
丙烯酸和叔丁基丙烯酰胺(80/20)共聚物	2.2	56
丙烯酸、叔丁基丙烯酰胺和甲基丙烯酸(60/20/20)共聚物	2.2	56

在本实例中的高浓盐水溶液中含有1.0ppm铁(Ⅲ)，柠檬酸再次表现出稳定铁的高效力。六偏磷酸钠以及聚丙烯酸是完全无效的。再次使人感

到意外的是，丙烯酸和取代的丙烯酰胺的两种共聚物即使在高浓度盐水溶液中也能有效地稳定铁，两种共聚物都能把56%的铁保持在溶液中。

表Ⅲ证实了在水溶液中稳定铁的未曾预料到的结果，即聚丙烯酸在实例2的浓盐溶液和实例3的更浓盐溶液中对于稳定铁来说是完全无效的。丙烯酸和取代的丙烯酰胺的两种共聚物在所有试验过的溶液中都表现出把铁稳定在盐溶液中的高效力，也就是说它是铁的高效稳定剂，不过在较大量溶解态铁的存在下它们的效力较低。

实例4

本实例采用非常浓的盐水溶液，相当于实例3的溶液。溶液中特定的离子及其含量如下：

Ca	=	300 ppm
Mg	=	300 ppm
Na	=	1,113 ppm
Cl	=	2,170 ppm
SO ₄	=	700 ppm
铁(Ⅲ)	=	1.0 ppm

试验条件与实例3中所用的相同，所不同的只是溶液中溶解态铁的量是在保持静态条件2小时后测定的，各种物质的用量是2.2ppm。试验结果在下面的表Ⅳ中给出：

表 Ⅳ

物质	用量(ppm)	溶液中铁(Ⅲ) %
— —	— — — — —	— — — — —
丙烯酸和丙烯酰胺	2.2	0

(70/30) 共聚物		
丙烯酸和丙烯酰胺	2.2	9
(80/20) 共聚物		
丙烯酸和双丙酮丙烯酰胺	2.2	25
(80/20) 共聚物		
丙烯酸和二甲基丙烯酰胺	2.2	65
(60/40) 共聚物		
丙烯酸和特辛基丙烯酰胺	2.2	0
(80/20) 共聚物		
丙烯酸和叔丁基丙烯酰胺	2.2	58
(80/20) 共聚物		
丙烯酸和异丙基丙烯酰胺	2.2	75
(80/20) 共聚物		
甲基丙烯酸和 N- 羟甲基丙烯酰胺(46/54) 共聚物	2.2	58

上面表 IV 中的结果进一步证实丙烯酸和丙烯酰胺共聚物是无效的。丙烯酸与取代的丙烯酰胺的共聚物是有效的，尽管丙烯酸和特辛基丙烯酰胺的共聚物不能稳定铁使人感到奇怪。不过据认为，丙烯酸和特辛基丙烯酰胺的共聚物能有效地稳定铁是通过某些因素的改变，如其组成和分子量而起作用。

实例5

本实例是要证实在 1ppm 可溶性铁存在或不存在时丙烯酸的各种共聚物作为磷酸钙污垢的防垢剂的效力。用共聚物处理含钙离子和磷酸根离子的水，在某些情况下还有三价铁离子，在带搅拌的 PH 计中测试同时保持 PH 恒定，用一个自动滴定器监测共聚物抑制磷酸钙沉淀的效力。含

10ppm 共聚物的溶液的 PH 值为 8.5 , 磷酸根离子的浓度是 9.1ppm, 钙离子的浓度是 140ppm, 温度为 50℃, 试验的持续时间是 22 小时。

这些试验的结果是以对磷酸钙污垢的临介抑制百分数给出的。这些结果表明了共聚物防止污垢沉淀或沉积的效力。换言之, 临介抑制是共聚物保持溶液中磷酸钙的能力的量度, 在没有共聚物的情况下, 磷酸钙会在体系中沉淀和沉积。临介抑制的数字愈高, 说明效果愈好。临介抑制 100 % 意味着共聚物能够使所有磷酸钙不沉淀, 而在没有共聚物时, 磷酸钙就会沉淀。下面表 V 中给出的结果提供了在不存在或存在 1ppm 溶解态镁 (II) 时用各种共聚物得到的磷酸钙的临介抑制。实际上, 这些结果证实铁干扰磷酸钙的临介抑制。

表 V 磷酸钙的临介抑制%

物质	溶液中的铁 (II)	
	0 ppm	1 ppm
1. 丙烯酸和叔丁基丙烯酰胺 (80/20) 共聚物	83	42
2. 丙烯酸、叔丁基丙烯酰胺和丙烯酰胺 (80/10/10) 共聚物	83	28
3. 丙烯酸、叔丁基丙烯酰胺和丙烯酸乙酯 (80/10/10) 共聚物	56	10
4. 丙烯酸、叔丁基丙烯酰胺和甲基丙烯酸 (60/20/20) 共聚物	80	36

5. 丙烯酸和乙酸乙烯酯 (80/20) 共聚物	95	23
6. 丙烯酸和丙烯酸羟丙基酯 (63/37) 共聚物	55	17

表 V 给出了用浓度为 10ppm 的各种丙烯酸共聚物作为防垢剂所得到的磷酸钙污垢的临介抑制百分数。重量比为 80/20 的丙烯酸和叔丁基丙烯酰胺的共聚物对磷酸钙污垢的临介抑制是 83%，这时溶液中没有溶解态铁(Ⅲ)。然而在 1ppm 铁(Ⅲ)存在下，此共聚物对同一污垢的临介抑制是 42%。丙烯酸、叔丁基丙烯酰胺和丙烯酰胺共聚物的临介抑制分别为 83% 和 28%。丙烯酸、叔丁基丙烯酰胺和丙烯酸乙酯的共聚物的临介抑制令人失望，只有 56% 和 10%，然而以甲基丙烯酸代替丙烯酸乙酯的类似的共聚物则具有令人相当满意的 80% 和 36% 的临介抑制。丙烯酸和乙酸乙烯酯的共聚物的临介抑制分别为 95% 和 23%，这表明在没有铁(Ⅲ)时是很有效的防垢剂，但是在铁(Ⅲ)存在下，这种共聚物会失去其作为防垢剂的大部分活性。测试的最后一防垢剂是丙烯酸和丙烯酸羟丙基酯的共聚物，它的临介抑制令人失望，只有 55% 和 17%，其原因尚不知晓。

除了丙烯酸、叔丁基丙烯酰胺和丙烯酸乙酯的共聚物以外，其它丙烯酸和取代的丙烯酰胺共聚物在没有溶解态铁存在时对于磷酸钙污垢都表现出高临介抑制，即使在溶解态铁存在下，这种高的临介抑制也基本保持。这里所提供的数据表明丙烯酸和取代的丙烯酰胺的共聚物在溶解态铁存在下基本上保留了防垢剂的性能，这是令人惊奇的和不曾预料到的。

这里已然表明，丙烯酸和取代的丙烯酰胺的共聚物可以把铁保持在溶液中，因而可以防止铁在容器、管道和设备的内表面沉淀和沉积。也已表明，这种共聚物即使在溶解态铁存在下也保持作为防垢剂的效力，而其他类似的物质在溶解态铁存在下将失去其防垢性能。本发明所包含的典型污

垢有碳酸钙、磷酸钙、硫酸钙和氢氧化镁。

本发明所述的共聚物可以用于水循环体系中，在这种场合，当体系中的铁含量随着时间的推移而增加时，这些能有效地延迟以多种形态存在的铁的沉积。当体系中铁的浓度达到无法容忍的地步时，可以追加共聚物，然而在某一时刻要将体系关闭，此水溶液相或是用新鲜相代换，或者对此浓的水溶液相另行处理，以除去铁和任何其他颗粒物。浓的水溶液相也可被缓慢抽出，代之以新鲜水。在一个反渗透体系中，也可使用本发明的共聚物，要监测颗粒状铁的浓度，直至因体系中过量铁的存在而无法运转为止。此时，渗透膜应做处理，以减少或除去铁含量，然后再把渗透膜投入使用。在这种反渗透体系中，希望水相中溶解态铁(Ⅱ)的浓度不高于大约1—5ppm。