



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 68251
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 12 08 1985
Patent meddelat

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 08 F 228/02, 220/06,
C 02 F 5/10

(21) Patentihakemus — Patentansökning 811787
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 09.06.81
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 09.06.81
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 10.12.81
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.04.85
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 09.06.80

Ranska-Frankrike(FR) 8012741 Toteennäytetty-
Styrkt

(71) Rhône-Poulenc Industries, 22, Avenue Montaigne, F-75008 Paris,
Ranska-Frankrike(FR)

(72) Jean Boutin, Mions, Jean Néel, Lyon, Ranska-Frankrike(FR)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Uusia akryylipolymeerikoostumuksia ja niiden käyttö estämään
kattilakiven kerrostumista - Nya akrylpolymerkompositioner och
deras användning vid förhindrande av avlagring av pannsten

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee uusia vesiliukoisia polymeerikoostumuksia,
jotka on valmistettu sekapolymeeroimalla alkalimetallimetal-
lyylisulfonaattia ja akryylihappoa ja/tai metakryylihappoa.
Koostumuksia käytetään estämään kattilakiven kerrostumista
vedestä.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser nya vattenlösliga polymerkompositioner,
vilka framställts genom sampolymerisation av ett alkali-
metallmetallylsulfonat och akrylsyra och/eller metakryl-
syra. Kompositionerna användes till att förhindra avlagring
av pannsten.

Uusia akryylipolymeerikoostumuksia ja niiden käyttö estämään kattilakiven kerrostumista

5 Keksinnön kohteena ovat uudet akryylipolymeeriyhdisteet ja niiden käyttö kattilakiven estoaineena.

Tiedetään, että kuumentamalla tai kaasunpoistolla tai pH:n nostolla aikaansaatu vesien kalsiumkarbonaattitasapainon siirtyminen johtaa maa-alkalikarbonaattikerrostumien kovettumiseen laskualtaiden, verkoston jäähdytysputkistojen 10 tai kattilaputkien seinämiin. Näiden kerrostumien lämmönjohdotokyvyn ollessa verrattomasti metallien vastaavaa heikompi esiintyy lämmönvaihtokyvyn menetystä tai energian tuhlausta. Näiden yleisesti kattilakiveksi kutsuttujen kerrostumien muodostumista täytyy siis välttää.

15 On olemassa lukuisia keinoja kattilakiven välttämiseksi, esimerkiksi

- osittainen tai täydellinen kalsiumin ja magnesiumin poisto vedestä ennen käyttöä joko ioninvaihdolla tai dekarbonoimalla kalkilla,

20 - tai happamen valmisteiden lisääminen verkoston veteen,

- tai vielä magnesiumia ja kalsiumia sitovien aineiden lisääminen.

Nämä menetelmät ovat kuitenkin kalliita ja niillä 25 voi mahdollisesti olla haittavaikutuksia, kuten korroosio. Siksi valitaankin usein halvempi ja hyvin tunnettu menetelmä, joka käsittää vesiliukoisten kemiallisten aineiden lisäämisen kerrostumia muodostavaan veteen, yleensä määrässä 0,2 - muutama kymmenesosa mg/l; nämä aineet, joita yleisesti 30 nimitetään kattilakivenestoaineiksi, vaikuttavat muodostumassa oleviin kiteisiin. Ne häiritsevät niiden kasvua siten, että saostuminen viivästyy ja kattilakivi haurastuu, jos sitä muodostuu.

Toisin sanoen, lämmönvaihtimien kattilakivikerrostumien muodostusta hidastetaan lisäämällä veteen homeopaattisia annoksia kemiallisia aineita.

Näistä katalysaattoreista on jotkut tunnettu hyvin-
5 kin kauan, kuten alkalipolyfosfaatit; niillä on haittapuole-
na hydrolysoitua ortofosfaateiksi, joten kattilakiven esto-
vaikutus häviää, ja lisäksi muodostuu maa-alkaliortofosfaat-
tisaostumia, mikä johtaa päinvastaiseen tulokseen kuin mitä
tavoiteltiin.

10 Käytetään myös muita yhdisteitä, kuten
- fosfonihapot ja typpipitoiset tai tyypeä sisältä-
mättömät polyfosfonihapot ja niiden alkalisuolat,
- akryylihapon tai metakryylihapon alhaisen molekyy-
lipainon omaavat homopolymeerit ja vastaavat alkalimetalli-
15 suolat,
- akryylihapon tai metakryylihapon alhaisen molekyy-
lipainon omaavat sekapolymeerit ja vastaavat alkalimetalli-
suolat,
- maleiinihapon erittäin alhaisen molekyyllipainon
20 omaavat homopolymeerit ja maleiinihapon suolat ja niiden
sekapolymeerit.

Tämä luettelo ei kuitenkaan ole tyhjentävä.

On erityisesti todettu, että etyleenisten dihap-
jen polymeerit, kuten maleiinihappo, ovat parempia kalsium-
25 ja magnesiumpitoisten kattilakivikerrostumien saostumisen-
estoaineita kuin etyleenisten monohappojen sekapolymeerit
tai homopolymeerit, kuten akryyli- tai metakryylihapot.

On kuitenkin sanottava, että etyleenisten monohap-
pojen polymeerien kattilakivenestokyky on erittäin hyvä,
30 kuten myös alkalipolyfosfaattienkin. Kuitenkin kun veden
lämpötila nousee huomattavasti ja veden verkostossaoloaika
pitenee, menettävät alkalipolyfosfaatit huomattavasti kat-
tilakivenestokykyään, ja voidaan todeta, että etyleenisten
monohappojen polymeereistä tulee huonompia estoaineita kuin
35 etyleenisten dihapojen polymeereistä.

Vaikka etyleenisten monohappojen polymerisointiin käytetty menettelytapa olisi mikä tahansa, käytetyt siirtoaineet mitkä tahansa, vapaiden radikaalien muodostamiseen käytetty katalysaattori mikä tahansa, saadaan polymeerejä, joilla on keskenään melko tarkalleen samat kattilakiventor-
5 juntaominaisuudet, jotka kuitenkin ovat huonommat kuin erittäin alhaisen molekyylipainon omaavalla polymaleiinihapolla.

Siten esimerkiksi etyleenisistä monohapoista lähtien valmistetuilla polymeereillä on hyvä kattilakivenestokyyky keskilämpötiloissa 95°C :seen asti, mutta kun saavutetaan veden kiehumislämpötila ja jopa $101,5^{\circ}\text{C}$ meriveden ollessa kyseessä, on estokyyky heikompi kuin polymaleiinihapon tapauksessa.

Tämä pitää paikkansa, oli polymerointiin käytetty menetelmä mikä tahansa: persulfaatti yhdistettynä etikkahappoon, vetyperoksidi yhdistettynä etikkahappoon tai isopropyylialkoholiin pienempinä tai suurempina määrinä, vetyperoksidi yhdistettynä hydroksyyliamiinisulfaattiin ja isopropyylialkoholiin. Lisäksi, metakryylihapon homopolymeerin tapauksessa, saatujen valmistaiden viskositeetit ovat erittäin voimakkaat ja täysin sopimattomat hyvää kattilakivenestovaikutusta ajatellen.

Nyt on siis havaittu, että voitiin saavuttaa merkittäviä tuloksia uuden polymeeriyhdisteperheen avulla.

Vesiliukoisille polymeeriyhdisteille on keksinnön mukaisesti tunnusomaista, että ne on saatu alkalimetalli-, erityisesti natriummetalyylisulfonaatin, ja vähintään yhden akryylihapporyhmään tai metakryyliryhmään kuuluvan hapon sekapolymeerointina.

Erään tämän keksinnön mukaisen suositun toteuttamismuodon mukaan voidaan havaita näyttävä kattilakivenestokyvyn paraneminen käytettäessä sekapolymeeriyhdistettä, joka on saatu lähtien seoksesta, joka sisältää samalla kertaa sekä akryylihappoa että metakryylihappoa.

Erityisimmissä keksinnön mukaisilla yhdisteillä aikaansaaduissa kattilakivenestovaikutusten paranemisissa kalsium- ja magnesiumpitoisten kerrostumien suhteen, niin

makean kuin suolaisenkin veden tapauksissa, on havaittu, että sekapolymeeroituihin akryyli- ja metakryylihappoihin lisätty alle 20 paino-% laskettuna akryyli- ja metakryylihappojen summasta natriummatalyylisulfoonaattia oli riittävä.

5 Eräs yksinkertainen keksinnön mukainen koostumus, erityisesti kattilakivenestotarkoitukseen sovellettuna, käsittää seoksen, joka on saatu lähtien komonomeerisesta seoksesta, ja sisältää melko tarkasti samat painomäärät akryyli- ja metakryylihappoja ja 10 - 18 paino-% natrium-
10 metalyylisulfoonaattia.

Keksinnön mukaiset koostumukset ovat käyttökelpoisia kattilakivenestoaineita kaikentyyppisille vesille, kuten vesikerroksille, virtaaville vesille ja merivedelle. Yleensä 0,2 - 50 mg/l, edullisesti kuitenkin 1 - 20 mg/l,
15 on sopiva annos.

(Seka)polymerisointitapa on aivan samanlainen kuin ne tunnetut tavat, joissa käytetään katalyysaattorina esimerkiksi vetyperoksidia muodostettaessa vapaita radikaaleja, yhdessä isopropyylialkoholin kanssa pienen kuparisuolamäärän läsnäollessa, jolloin viimeksi mainittu voidaan korvata määrättyllä määrällä hydroksyyliamiinisulfoonaattia; tai vetyperoksidia yhdessä rautasuolan (rautasulfaatin) kanssa ja hydroksyyliamiinia tai natrium- tai ammoniumpersulfoonaattia etikkahapon läsnäollessa.

25 Keksintö on helpommin ymmärrettävissä seuraavien esimerkkien avulla.

Kaikki yhdisteet on polymerisoitu samaa tapaa noudattaen, eivätkä ne eroa toisistaan kuin käytettyjen kemiallisten yhdisteiden annostuksen suhteen.

30 Taulukon 1 polymeerien valmistustapa oli seuraava:

Kahden litran reaktiokolviin, jonka suuaukko oli hiottu ja joka oli varustettu sekoittajalla, lämpömittarin tupella, typen lisäämisputkella, monomeerin lisäämisputkella ja katalyysaattorin lisäämisputkella, pantiin tyypikehässä liuos, joka on kuvattu taulukossa 1 maininnalla "koe-
35

68251

pulloreaktori 1". Sitten kuumennettiin palautusjäähdyttämällä reaktioseosta, josta oli poistettu ilma ja jota sekoitettiin, minkä jälkeen lisättiin 10 % taulukossa 1 kuvattuja aineita, jotka on esitetty kohdassa "syöttökolvi 2" sekä 5 12 % vetyperoksidia. Kuumennettiin uudelleen palautusjäähdyttämällä sekoituksen alaisena, minkä jälkeen lisättiin jatkuvasti ja samalla tavalla komonomeerien jäljelle jäänyt osa (taulukko 1, "syöttökolvi 2") sekä 68 % vetyperoksidia. Tämä komonomeerien ja katalysaattorin lisääminen palautus- 10 jäähdyttämällä kesti puolitoista tuntia. Sitten lisättiin 10 % vetyperoksidia, palautusjäähdytettiin uudelleen 30 minuuttia ja lisättiin viimeiset 10 % vetyperoksidia, minkä jälkeen palautusjäähdytettiin tunti ja 30 minuuttia. Sitten polymeerin pitoisuus saatettiin arvoon noin 40 - 50 % tislamalla tyhjiössä. Jäähdytettiin, mitattiin kuiva-aine- 15 pitoisuus ja haluttaessa tuotteen viskositeetti.

Taulukko 1

Esimerkit	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Reaktio- kolvi ①	Demineralisoitu vesi	350	350	350	350	350	200	490	225
	Kupariasettaatti	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,3	0,5
	Natriummetalyylisulfonaatti	20	10	5	8	5	25	0	0
	Isopropanoli	50	50	50	100	50	0	100	0
	Etikkahappo	0	0	0	0	0	100	0	100
Syöttö- kolvi ②	grammoina								
	kemiallista								
	tuotetta								
	Demineralisoitu vesi	450	450	450	450	450	450	160	500
	Akryylihapot	230	230	230	230	230	0	230	460
③	Metakryylihapot	230	230	230	230	460	0	230	0
	Natriummetalyylisulfonaatti	30	40	50	72	50	50	0	0
	Kupariasettaatti	-	-	-	-	-	-	0,9	-
	(Metalyylisulfonaatti/akryyli- ja metakryylihapot	10,87	10,87	11,95	17,4	12,6	11,95	16,3	-
	x 100) %								
③	Asteikolla varustettu syöttökolvi	100	100	100	100	100	100	100	100
	Vetyperoksidi tilavuudeltaan 110 (ml-luku)								
105°C:ssa %:na lopullisesta polymeeristä väkevöimisen jälkeen	48	50	51	50	50	40	51	44	51
Brookfield-viskositeetti - 10 T/mm (cP) polymeeristä väkevöimisen jälkeen - neula n:o 1	270	270	1000	320	240	1500	120	-	150

Saavutetut kattilakiven estovaikutukset

Kattilakiven estovaikutus voidaan tarkistaa jommallakummalla seuraavista kahdesta kokeesta:

5 Kalsiumkarbonaatin saostus kattilakiveä muodostavaa vettä kiehuttamalla

Toimintaohje:

Käytetyn veden karakteristikat kokeen alussa:

	pH	7,3
	Kokonaiskovuus	18,5 ^o dH
10	Hetkellinen kovuus	11,8 ^o dH
	Pysyvä kovuus	6,7 ^o dH
	Alkalimetrinen kokonaispitoisuus	14
	Vastus	1800 ohm, cm

15 500 ml:n erlenmeyer-kolviin lisätään 150 ml käsittelemätöntä tai taulukossa 1 mainituilla polymeereillä käsiteltyä vettä 6 mg/l; lisätään kolme pientä pestyä posliinikappaletta, saatetaan palautusjäähdytyksen kiehumispisteeseen hiekkakylvyn välityksellä. Kiehumista pidetään yllä
20 sen alkamisesta lukien täsmälleen 10 minuuttia. Seuraavaksi jäähdytetään vettä sisältävä erlenmeyer kylmän vesivirran alla, sitten suodatetaan vesi 0,45 µm Satorius-suotimella ja annostetaan veden jäännöskokonaiskovuus, jota kutsutaan yleisesti pysyväksi kovuudeksi, kun vesi ei sisällä kattilakivenestoaainetta.
25

Mitä lähempänä veden lopullinen kokonaiskovuus on sen alkuperäistä kokonaiskovuutta, sitä parempi on estoaine kalsiumakarbonaatin saostumisen suhteen.

Määritettiin 10 minuutin kiehumisaika.

30 Saadut tulokset on koottu taulukkoon 2.

Taulukko 2

Estoaine (6 mg/l)	Veden lopullinen kovuus °dH
5	
Vertailu ilman estoainekäsittelyä	6,7
Taulukon 1 valmiste 1	14,1
Taulukon 1 valmiste 2	15,0
Taulukon 1 valmiste 3	15,1
10	
Taulukon 1 valmiste 4	14,7
Taulukon 1 valmiste 5	14,5
Erittäin alhaisen molekyylipainon omaava maleiinihappo	15,2
Taulukon 1 valmiste 6	12,3
15	
Taulukon 1 valmiste 7	11,5
Taulukon 1 valmiste 8	13,4
Taulukon 1 valmiste 9	11,5
Alhaisen molekyylipainon omaava polyakryylihappo	11,2
20	
Natriummetalyylisulfonaatti- monomeeri	6,7

25 Kattilakivenestovaikutuksen paraneminen käytettäessä valmisteita 1, 2, 3, 4 ja 5 on merkittävä, erityisesti koostumuksella 3 verrattuna alhaisen molekyylipainon omaavaan polyakryylihapon käyttöön (valmiste 9), ja myös verrattuna akryylihapon sekapolymerin käyttöön ja metakryylihapon käyttöön, mutta ei verrattuna natriummetalyylisulfonaatin (valmiste 8) käyttöön.

Kattilakiven muodostumistesti merivettä kiehut-
malla

Meriveden suolanpoistolaitoksissa erotetaan puh-
das vesi tislamalla veden sisältämistä suoloista. Ilman
5 estoainekäsittelyä saadaan kerrostumia (kattilakiveä), jot-
ka vastaavat kalsiumakrbonaatin saostumista ja sen magne-
siumoksidin kanssa muodostamien kompleksien saostumista
tai magnesiumoksidin itsensä saostumista. Meriveden suolan-
poistoyksikköjen hyvä toiminta riippuu siis suurelta osin
10 mahdollisuuksista estää lisättyjen kattilakivenestoaineiden
kerrostuminen.

Toimintaohje:

Laboratoriossa valmistetaan BRUJEWICZ:n koostumus-
ta vastaava merivesi käyttämällä lähtöaineena tislattua vet-
15 tä seuraavat pitoisuudet yhdisteitä julkaisun CEBEDOC
S.P.R.L.H. Goldstein 63 Rue Hayeneux (HERTSAL LEZ LIEGE),
2. painos, Vol 2, sivun 249 mukaan:

	NaCl	26,528 g/kg
	MgCl ₂	2,447 "
20	MgSO ₄	3,305 "
	CaCl ₂	1,141 "
	KCl	0,725 "
	NaHCO ₃	0,202 "
	NaBr	0,083 "

25 500 ml:n lasiseen erlenmeyer-kolviin lisätään
300 ml synteettistä merivettä, jota ei ole käsitelty (ver-
tailukoe), tai joka on käsitelty 2 mg/l kerrostumanesto-
aineella; lisätään 8 pientä pestyä posliinisirua. Erlenmeyer-
30 kolvi on sijoitettu uppokylpyyn, joka on säädetty 140°C:seen
kiehumisen alkamisen nopeuttamiseksi. Merivesi saatetaan
palautusjäähdytyslämpötilaan, joka on noin 101,5°C. Kun kie-
humisen alkaa, sitä ylläpidetään täsmälleen 40 minuutin ajan.
Sitten jäähdytetään erlenmeyer-kolvia juoksevan kylmän ve-
35 den alla 20 minuutin ajan. Merivesi suodatetaan tyhjiöpum-
pulla ja suotimella Sartorius 0,45 µm.

Suotimen pinnalta kerätään suspensiona oleva kattilakivi, ts. reunoihin kiinnittymätön aines, se huuhdetaan kolme kertaa 10 ml:lla kahdesti tislattua vettä, jota on sitä ennen käytetty erlenmeyer-kolvin huuhteluun, jotta saataisiin eliminoiduksi reunaan kiinnittyneet merivesijäljet. Suotimen kuivauksen jälkeen kalsium ja magnesium liuotetaan suotimelta kiehuttamalla suprapuhtaaseen 3N kloorivetyhappoon, sen jälkeen annostetaan kiinnittymätöntä kerrosta vastaava määrä kalsiumia ja magnesiumia.

10 Samanaikaisesti liuotetaan erlenmeyer-kolvin seinämiin kiinnittyneen kattilakiven mittaamiseksi kalsium ja magnesium seinämistä samalla tavalla kloorivetyhappoon ja annostetaan kalsium ja magnesium.

15 Tulokset on ilmoitettu mg kalsiumia ja mg magnesiumia kokonaisuudessaan, mikä tarjoittaa suspensiona olevan ja seinämiin kiinnittyneen kalsiumin ja magnesiumin summaa.

Valittiin kerrostumien muodostuksen kannalta erittäin ankarat olosuhteet, jotta paremmin voitaisiin tehdä ero valmisteiden ja 2 mg/ml estoaineannoksen välillä.

20 Saadut tulokset on koottu taulukkoon 3.

Taulukko 3

	Kokonaiskerrostuma mg Ca + mg Mg	
25	Vertailu ilman estoainetta	22,7
	Alhaisen molekyyllipainon omaava akryylihappopolymeeri	18,0
30	Alhaisen molekyyllipainon omaava maleiinihappopolymeeri	8,0
	Valmiste 3, taulukko 1	9

Huomataan siis merkittävä parannus keksinnön mukaisen valmisteen ansiosta.

Patenttivaatimukset:

1. Uudet vesiliukoiset polymeerikoostumukset,
t u n n e t u t siitä, että ne on saatu sekapolymeroimalla
5 alkalimetallimetalyylisulfonaattia, varsinkin natriumme-
talyylisulfonaattia ja akryylihappoa ja/tai metakryylihap-
poa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset koostumukset,
t u n n e t u t siitä, että ne on saatu käyttämällä lähtö-
10 aineena seosta, joka sisältää enintään 20 paino-% natrium-
metalyylisulfonaattia laskettuna akryylihapon ja metakryy-
lihapon yhteenlasketusta määrästä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukaiset koostumukset,
t u n n e t u t siitä, että ne on saatu sekapolymeroimalla
15 monomeeriseosta, joka sisältää suunnilleen yhtäsuuret pai-
nomäärät akryylihappoa ja metakryylihappoa ja 10-18 paino-%
natriummetalyylisulfonaattia.

4. Menetelmä kattilakiven vedestä kerrostumisen
estämiseksi, t u n n e t t u siitä, että käytetään jonkin
20 patenttivaatimuksen 1-3 mukaista koostumusta.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että koostumusta käytetään 0,2 -
50 mg/l, edullisesti 1-20 mg/l.

Patentkrav:

5 1. Nya vattenlösliga polymerkompositioner, k ä n -
n e t e c k n a d e därav, att de erhållits genom sam-
polymerisation av alkalimetallmetalylsulfonat, isynnerhet
natriummetalylsulfonat och akrylsyra och/eller metakrylsyra.

10 2. Kompositioner enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d e därav, att de erhållits genom att som
utgångsmaterial använda en blandning, vilken innehåller
högst 20 vikt% av natriummetalylsulfonat, beräknat på
sammanlagda mängden av akrylsyra och metakrylsyra.

15 3. Kompositioner enligt patentkravet 2, k ä n n e -
t e c k n a d e därav, att de erhållits genom sampoly-
merisation av en monomerblandning, vilken innehåller unge-
fär lika viktdelar akrylsyra och metakrylsyra och 10-18
vikt% natriummetalylsulfonat.

20 4. Förfarande för förhindrande av pannstensavlag-
ring ur vatten, k ä n n e t e c k n a t därav, att man
använder en komposition enligt något av patentkraven 1-3.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att kompositionen används i en mängd
av 0,2 - 50 mg/l, företrädesvis 1 - 20 mg/l.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-