



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0107534
(43) 공개일자 2009년10월13일

(51) Int. Cl.

C02F 5/08 (2006.01) C02F 103/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7016636

(22) 출원일자 2008년01월08일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년08월10일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/050492

(87) 국제공개번호 WO 2008/088975

국제공개일자 2008년07월24일

(30) 우선권주장

11/622,054 2007년01월11일 미국(US)

(71) 출원인

날코 컴퍼니

미합중국, 일리노이주 60563-1198, 네이퍼빌, 웨스트 딜 로드 1601

(72) 발명자

데이브, 바스커, 비.

미국, 일리노이즈 60565, 네퍼빌, 2434 리버미스트 코트

라오, 나라심하, 엠.

미국, 일리노이즈 60565, 네퍼빌, 923 레버랜즈 로드

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

허용록

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 담수 시스템에서 스케일 형성 및 침전을 억제하는 방법

(57) 요 약

본 발명은 열 담수 공정 및 멤브레인 담수 공정에서 부식, 황산칼슘 및 탄산칼슘을 억제하는 개선된 방법에 관한 것이다. 본 방법은 저중합체성 포스피노숙신산을 갖는 조성물을, 음용수 및 공업 용수를 제조하는 담수 공정에서의 해수 또는 재순환 염수에 첨가하는 것을 포함한다. 본 방법은 또한 모노, 비스 및 저중합체성 포스피노숙신산 부가물을 포함하는 조성물을 탈염 공정에 첨가하는 것을 포함한다.

(72) 발명자

양, 슈농

미국, 일리노이즈 60565, 네퍼빌, 1708 워블러 드
라이브

그라탄, 테이비드, 에이.

미국, 일리노이즈 60440, 볼링브룩, 720 엔. 에사
버리 에비뉴.

브록커, 피터

네덜란드, 앤엘-1705 엘알 히어후고바르트, 쥐드위
스크링 167

특허청구의 범위

청구항 1

염분을 함유한 수성 소스에, 저중합체성 포스피노숙신산을 포함하는 스케일-억제 조성물의 유효량을 첨가하는 것을 포함하는, 담수 공정에서 스케일의 형성 및 침전을 억제하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 담수 공정은 열 담수 공정 또는 맴브레인 담수 공정인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 스케일은 칼슘, 포스페이트, 마그네슘, 설페이트, 중탄산염, 실리케이트, 탄산염, 철 및 그의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

황산칼슘, 탄산칼슘, 수산화마그네슘, 탄산마그네슘 및 그의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 스케일의 형성 및 침전을 억제하는 것을 포함하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 염분을 함유한 수성 소스는 해수를 포함하고, 상기 스케일-억제 조성물을 상기 담수 공정의 해수 유입 스트림 및/또는 상기 담수 공정의 재순환 염수(brine)에 첨가하는 것을 포함하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 염분을 함유한 수성 소스를 기준으로 하여, 약 0.1 ppm 내지 약 10,000 ppm의 상기 스케일-억제 조성물을 첨가하는 것을 포함하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 염분을 함유한 수성 소스를 기준으로 하여, 약 1 ppm 내지 약 30 ppm의 상기 스케일-억제 조성물을 첨가하는 것을 포함하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 담수 공정은 상기 공정 동안에 약 80°C 내지 약 160°C의 수온을 나타내는 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 담수 공정은 160°C를 초과하는 수온을 나타내는 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 스케일-억제 조성물은, 상기 조성물의 일부분으로 별도로, 연속적으로 또는 동시에 첨가되는, 폴리아크릴레이트, 폴리카복실레이트, 폴리말레산 및 그의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 스케일 억제제를 포함하는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 스케일-억제 조성물은 화학식 $[R_x-(POOM)-R_1Y]$ 을 갖는 포스피노숙신산 저중합체를 포함하는 방법:

R 및 R1은 독립적으로 H, [CH(COOM)] 또는 [CH(COOM)-CH(COOM)]이고;

X 및 Y는 0 또는 작은 자연수이고, X 및 Y의 합은 2를 초과하고;

M은 H, Na, K, NH_4 등 또는 그의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 각각의 경우에 독립적으로 선택된다.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 스케일-억제 조성물은,

약 22 몰% 미만의 모노소듐 포스피니코비스-숙신산(monosodium phosphinicobis-succinic acid);

약 26 몰% 미만의 모노소듐 포스피니코-숙신산(monosodium phosphinico-succinic acid);

약 12 몰% 미만의 소듐 포스포숙신산(sodium phosphosuccinic acid);

약 5 몰% 미만의 인산나트륨(sodium phosphate);

약 6 몰% 미만의 인산나트륨;

약 6 몰% 미만의 차아인산염 나트륨(sodium hypophosphite); 및

약 32 몰% 초과의 제 11 항의 포스피노숙신산 저중합체를 포함하는 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 스케일-억제 조성물은 약 40 중량%의 말레산 무수물 반응 생성물을 포함하는 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 스케일-억제 조성물은 모노, 비스 및 저중합체성 포스피노숙신산 부가물을 포함하는 방법.

청구항 15

제 17 항에 있어서,

상기 스케일-억제 조성물은 약 20 몰% 내지 약 85 몰%의 비스 포스피노숙신산 부가물을 포함하는 방법.

청구항 16

제 17 항에 있어서,

상기 스케일-억제 조성물은 약 36 몰% 내지 약 49 몰%의 비스 포스피노숙신산 부가물 및 약 26 몰% 내지 약 35 몰%의 저중합체성 포스피노숙신산 부가물을 포함하는 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 스케일-억제 조성물의 일부분으로 포함되거나, 상기 스케일-억제 조성물과 별도로, 연속적으로 또는 동시

에 첨가되는, 하나 이상의 부식 억제제, 하나 이상의 다른 스케일 억제제, 하나 이상의 형광 추적자, 하나 이상의 수처리 중합체 및 그의 조합을 포함하는 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

불활성 형광 추적자를 사용함으로써 상기 담수 시스템에서의 상기 스케일-억제 조성물의 농도를 모니터하는 것을 포함하는 방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 스케일-억제 조성물에 pH-조절 화학물질을 첨가하는 것을 포함하는 방법.

청구항 20

저중합체성 포스피노숙신산을 포함하는 조성물의 유효량을 첨가함으로써 담수 공정에서 부식을 억제하는 방법으로서,

상기 조성물은 하기를 포함하는 방법:

(a) R 및 R₁은 독립적으로 H, [CH(COOM)] 또는 [CH(COOM)-CH(COOM)]이고, X 및 Y는 0 또는 작은 자연수이고 X 및 Y의 합은 2를 초과하고, M은 H, Na, K, NH₄ 등 또는 그의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 각각의 경우에 독립적으로 선택되는, 화학식 [R_X-(POOM)-R_{1Y}]을 갖는 포스피노숙신산 저중합체;

(b) 약 36 몰% 내지 약 49 몰%의 비스 포스피노숙신산 부가물 및 약 26 몰% 내지 약 35 몰%의 저중합체성 포스피노숙신산 부가물; 및

(c) 약 22 몰% 미만의 모노소듐 포스피니코비스-숙신산, 약 26 몰% 미만의 모노소듐 포스피니코-숙신산, 약 12 몰% 미만의 소듐 포스포숙신산, 약 5 몰% 미만의 인산나트륨, 약 6 몰% 미만의 인산나트륨, 약 6 몰% 미만의 차아인산염 나트륨 및 약 32 몰% 초과의 상기 화학식 [R_X-(POOM)-R_{1Y}]을 갖는 포스피노숙신산 저중합체.

명세서

기술 분야

<1>

본 발명은 탈염 공정에서 스케일 형성 및 침전을 방지하는 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 음용수, 공업 용수 및 농업 용수를 제조하는 탈염 공정에서 저중합체성 포스피노숙신산(oligomeric phosphinosuccinic acid)을 포함하는 스케일-억제 조성물을 사용하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 염분을 함유한 수성 소스(aqueous source)로부터 휴대용 물을 제조하는 열 및 맴브레인 탈염 공정에서 포스피노숙신산 저중합체 또는 저중합체성 포스피노숙신산 부가물을 포함하는 조성물을 사용하는 것에 특히 관련되어 있다.

배경 기술

<2>

탈염, 담수 또는 해수담수화(desalination)는 물로부터 염을 제거하는 수처리(water treatment) 공정이다. 이러한 수처리 공정은 해수 또는 기수(brackish water)로부터 휴대용 물 또는 음용수를 제조하는 데에 일반적으로 사용된다. 상업적으로 이용가능한 탈염 공정은 주요 공정 및 부가적 공정으로 나눌 수 있다. 주요 공정은 온도-구동(temperature-driven) 공정 또는 열 공정을 포함하고, 압력-구동 또는 맴브레인 공정을 포함한다. 열 공정은 다단계 플래쉬(flash) 증류, 다중-효용(multiple-effect) 증류 및 증기 압축을 포함한다. 맴브레인 공정은 전기투석 및 역삼투를 포함한다. 부가적 공정은 냉동, 맴브레인 증류 및 태양열 습화법을 포함한다.

<3>

스케일 형성 및 침전은 탈염 공정에 사용되는 장치에 있어서 중요한 문제이다. 용해된 미네랄의 농도가 용해한도를 초과하여 상기 미네랄이 침전될 때 스케일이 형성된다. 예를 들어, 열 담수 공정의 온도, pH, 물의 조성 및 잔류 시간은 형성되는 스케일의 유형을 결정하고, 이로 인해 스케일이 형성되는 요건이 조절된다. 낮은 온도(예를 들어 약 80°C 내지 약 85°C)에서는, 일반적으로 탄산칼슘(CaCO₃) 스케일이 형성된다. 약 90°C 내지 약 95°C의 온도에서는 일반적으로 Mg(OH)₂ 스케일이 형성된다. 해수 또는 염수가 약 115°C 이상 올라갈

때에는, 일반적으로 황산칼슘(CaSO_4)이 스케일 형성에 가장 기여한다. CaSO_4 물질은 존재하는 임의의 관 또는 표면을 덮는 단단한 스케일을 형성한다. 스케일은 열적 문제 및 기계적 문제를 일으키고, 때때로 제거하기 어려우며, 특히 CaSO_4 스케일의 경우에 제거하기 어렵다. 멤브레인 공정은 일반적으로 배제수 스트림(reject stream)에서 스케일 형성 문제를 갖는다.

<4> 스케일 형성을 방지하는 방법은 열 담수 공정에서 해수 농도 수준 및 온도를 조절하는 것을 포함한다. 다단계 플래쉬 증류 공장은 일반적으로 90°C 내지 110°C의 온도에서 작동하고, 상기 공정을 고온에서 작동하는 것은 효율을 증가시키나, 이에 수반하여 스케일 형성에 대한 가능성을 증가시키고 금속 표면의 부식을 촉진한다. 화학적 스케일 억제제는 또한 열 공정 및 멤브레인 공정 둘 모두에서 사용된다. 상업적으로 이용 가능한 예는, BWA 워터 어디티브(BWA Water Additives)의 Belgard® 및 Flocon®, 바스프-화학 회사(BASF-The Chemical Company)의 Sokalan® PM10 및 PM15를 포함한다.

<5> 역삼투 최종 사용자는, 원하지 않는 미네랄 스케일을 억제하기 위해, 중합체성 스케일 억제제/분산제의 첨가와 같은 화학적 전처리를 사용한다. 일부 경우에는, 소듐 헥사메타포스페이트(sodium hexametaphosphate(SHMP))와 같은 무기 억제제가 사용된다. 예를 들어, 미국 특허 제4,563,284호는, 포스포네이트 및 폴리아크릴레이트 둘 모두의 특징을 함유하는 포스포노카복실산 및 텔로마릭 포스피노카복실산(telomeric phosphinocarboxylic acid)을 첨가함으로써, 스케일을 형성하는 염의 형성 및 침전을 억제하는 방법을 개시한다. 미국 특허 제4,762,621호는 아크릴산의 공중합체 및 이타콘산(itaconic acid)의 저급 알킬 에스테르를 포함하는 스케일 억제제를 개시한다. 미국 특허 제4,784,774호는 말레산의 단일중합체, 또는 3개 내지 5개의 탄소 원자를 함유하는 단일불포화된 단일카복실산 또는 디카복실산의 공중합체 또는 그의 염, 및 포스포노알칸 카복실산을 함유하는 스케일 억제제를 개시한다.

<6> 따라서, 해수 증류 공장 및 역삼투 시스템에서의 주요 작동 문제는 미네랄 스케일의 형성이고, 이는 열전달을 감소시키고, 관을 막고, 최종적으로 공장의 정격 용량을 낮추고, 비용을 증가시킨다. 산업이 새로운 스케일 억제제를 필요로 하기 때문에, 스케일 억제제를 사용하는 개선된 방법을 개발하는 것이 필요하다.

발명의 상세한 설명

<7> 따라서, 담수 시스템에서 스케일 형성을 억제하는 방법을 개시한다. 본 방법은, 염분을 함유한 수성 소스에 저중합체성 포스피노숙신산을 갖는 스케일-억제 조성물의 유효량을 첨가함으로써, 담수 공정에서 스케일의 형성 및 침전을 억제하는 것을 포함한다. 실시예에서, 본 방법은 상기에서 언급된 조성물의 유효량을 첨가함으로써 담수 공정에서 부식을 억제하는 것을 포함한다. 일 실시예에서, 스케일-억제 조성물은 화학식 $[\text{R}_x\text{-}(P\text{O}\text{O}\text{M})-\text{R}_1\text{Y}]$ 을 갖는 포스피노숙신산 저중합체를 포함한다. R 및 R1은 독립적으로 H, $[\text{CH}(\text{COOM})]$ 또는 $[\text{CH}(\text{COOM})-\text{CH}(\text{COOM})]$ 이다. X 및 Y는 0 또는 작은 자연수이고, X 및 Y의 합은 2를 초과한다. M은 H, Na, K, NH_4 등 또는 그의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 각각의 경우에 독립적으로 선택된다.

<8> 또 다른 실시예에서, 상기 스케일 억제 조성물은 모노, 비스(bis) 및 저중합체성(oligomeric) 포스피노숙신산 부가물을 포함한다. 바람직하게는, 상기 조성물은 약 20 몰% 내지 약 85 몰%의 비스 포스피노숙신산 부가물을 포함한다. 더 바람직하게는, 상기 조성물은 약 36 몰% 내지 약 49 몰%의 비스 포스피노숙신산 부가물 및 약 26 몰% 내지 약 35 몰%의 저중합체성 포스피노숙신산 부가물을 포함한다.

<9> 다른 실시예에서, 상기 스케일-억제 조성물은 약 22 몰% 미만의 모노소듐 포스피니코비스-숙신산(monosodium phosphinicobis-succinic acid); 약 26 몰% 미만의 모노소듐 포스피니코-숙신산(monosodium phosphinico-succinic acid); 약 12 몰% 미만의 소듐 포스포숙신산(sodium phosphosuccinic acid); 약 5 몰% 미만의 인산나트륨(sodium phosphate); 약 6 몰% 미만의 인산나트륨; 약 6 몰% 미만의 차아인산염 나트륨(sodium hypophosphite); 및 약 32 몰% 초과의 포스피노숙신산 저중합체를 포함한다. 다른 실시예에서, 상기 스케일-억제 조성물은 약 40 중량%의 말레산 무수물 반응 생성물(포스피노숙신산 저중합체를 포함함)을 포함한다.

<10> 상업적인 담수 공정(예를 들어, 열 담수 공정 및 멤브레인 담수 공정)에서 스케일의 형성 및 침전을 억제하는 방법을 제공하는 것이 본 발명의 장점이다.

<11> 상업적인 담수 공정에서 스케일의 형성 및 침전을 억제하기 위해, 저중합체성 포스피노숙신산 조성물을 사용하는 방법을 제공하는 것이 본 발명의 또 다른 장점이다.

<12> 본 발명의 추가적인 장점은 스케일(예를 들어, 황산칼슘, 탄산칼슘, 수산화마그네슘, 탄산마그네슘 및 다른 스

케일)의 형성 및 침전을 억제하는 방법을 제공하는 것이다.

- <13> 본 발명의 다른 장점은 회수(recovery)를 증가시키고 비용을 감소시키기 위해, 열 담수 공정의 높은 작동 온도를 가능하게 하는 스케일 억제제를 제공하는 것이다.
- <14> 본 발명의 추가적인 장점은 상업적인 담수 공정에서 부식을 억제하기 위해, 저중합체성 포스피노숙신산 조성물을 사용하는 방법을 제공하는 것이다.
- <15> 추가적인 특징 및 장점이 본원에서 언급되고, 하기의 실시예 및 예들로부터 명백해질 것이다.

실시예

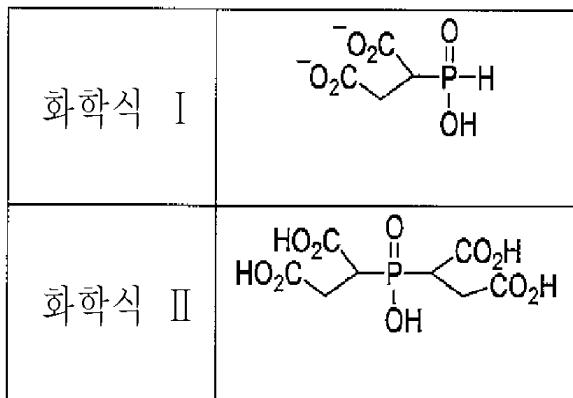
- <16> 많은 다른 유형의 상업적인 담수 또는 탈염의 공정 또는 조작이 존재한다. 본 명세서는 그러한 조작의 모든 유형을 포함하도록 제공된다. 본원에서 언급된 방법은 임의의 적당한 담수 공정에 사용될 수 있다. 예시적인 상업적 탈염 공정은 열 공정(예를 들어, 다단계 플래쉬 증류, 다중-효용 증류 및 증기 압축) 및 멤브레인 공정(예를 들어, 전기투석 및 역삼투)을 포함한다. 냉동, 멤브레인 증류 및 태양열 습화법과 같은 공정이 또한 사용된다.

스케일-억제 조성물

- <18> 본 발명의 포스피노숙신산 저중합체("PSO")-계열의 스케일 억제제가 단독으로 사용되거나, 상업적인 담수 공정에서 사용되는 부식 억제제, 다른 스케일 억제제, 살생물제, 분산제 및 임의의 다른 첨가제 또는 부가물과 혼합하여 사용될 수 있다. 일부 실시예에서, 그러한 혼합은 부식 억제, 스케일 억제, 분산성 및/또는 미생물 성장에 대해 시너지 효과(synergistic effect)를 발휘한다.
- <19> 상기 언급된 조성물은 어떤 pH에서도 효과적이다. 그러나, 담수 시스템에서의 pH는 일반적으로 약 pH 6.5 내지 약 pH 9.5이고, 약 pH 5 내지 약 pH 6 정도로 낮을 수도 있다. 일부 실시예에서, 상기 언급된 조성물은 pH-조절 화학물질을 포함한다. 즉, 상기 조성물은 pH를 조정하고, pH를 조절하고, 그리고/또는 pH를 유지할 수 있는 임의의 적당한 화학물질 화합물을 포함한다. 예시적인 pH-조절 화학물질은 트리소듐 포스페이트(trisodium phosphate), 소듐 메타보레이트(sodium metaborate), 탄산암모늄(ammonium carbonate), 수산화나트륨(sodium hydroxide), 수산화칼륨(potassium hydroxide), 수산화리튬(lithium hydroxide), 수산화 테트라메틸암모늄(tetramethylammonium hydroxide), 수산화암모늄(ammonium hydroxide), 수산화마그네슘(magnesium hydroxide), 탄산마그네슘(magnesium carbonate), 규산나트륨(sodium silicate), 탄산나트륨(sodium carbonate) 등 및 그의 조합을 포함한다.

- <20> 실시예에서, 본 발명의 스케일-억제 조성물은 미국 특허 제5,023,000호에 기재된 바와 같이, 높은 포스피노숙신산 저중합체 함량을 포함한다. 이러한 실시예에서, 상기 스케일-억제 조성물은 약 22 몰% 미만의 모노소듐 포스피니코비스-숙신산(monosodium phosphinicobis-succinic acid); 약 26 몰% 미만의 모노소듐 포스피니코-숙신산(monosodium phosphinicico-succinic acid); 약 12 몰% 미만의 소듐 포스포숙신산(sodium phosphosuccinic acid); 약 5 몰% 미만의 인산나트륨(sodium phosphate); 약 6 몰% 미만의 인산나트륨; 약 6 몰% 미만의 차아인산염 나트륨(sodium hypophosphate); 및 약 32 몰% 초과의 화학식 $[R_X-(POOM)-R_{1Y}]$ 포스피노숙신산 저중합체를 포함한다. R 및 R1은 독립적으로 H, $[CH(COOM)]$ 또는 $[CH(COOM)-CH(COOM)]$ 이다. X 및 Y는 0 또는 작은 자연수이고, X 및 Y의 합은 2를 초과한다. M은 H, Na, K, NH_4 등 또는 그의 조합으로부터 각각의 경우에 독립적으로 선택된다. 예시적인 합성 방법은 하기의 예 VII에서 설명된다.

- <21> 또 다른 실시예에서, 상기 조성물은 모노(화학식 I) 및 비스(화학식 II)의 저중합체성 포스피노숙신산 부가물(하기에서 나타낸 바와 같음) 뿐만 아니라 하나 이상의 저중합체 종류를 갖는, PSO 계열의 스케일 억제제를 포함한다. 화학식 I 및 화학식 II의 모노 및 비스 부가물이 중성의 유기포스핀산(organophosphoric acid) 종류로서 하기에서 나타내진다 하더라도, 포스핀산 및 카복실산 그룹은 또한 염의 형태로 존재할 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 다른 실시예에서, 상기 혼합물은 또한 화학식 I의 부가물의 산화로부터 유도된 일부 포스포노숙신산 뿐만 아니라, 화학식 $(H_2PO_2)^-$, $(HPO_3)^{2-}$ 및 $(PO_4)^{3-}$ 의 무기 인(inorganic phosphorous) 부산물과 같은 불순물을 함유할 수 있다.



<22>

<23>

저중합체의 종류에 대한 가능한 구조는 미국 특허 제5,085,794호, 제5,023,000호 및 제5,018,577호(각각은 본원에서 참고로 전체가 인용됨)에 제시되었다. 또한, 상기 저중합체의 종류는 또한 포스포노-숙신산의 에스테르를 함유할 수 있으며, 포스포네이트 그룹은 속시네이트-유도된(succinate-derived) 알킬 그룹으로 에스테르화된다. 상기 모노, 비스 및 저중합체의 성분은, pH 5인 물에서 양자 분리된 인의 NMR 스펙트럼에서의 피크(peak)의 그룹에 의해 하기와 같이 전형적으로 특징지워진다: 모노: 26 ppm 내지 29 ppm에서 1개의 피크; 비스: 30 ppm 내지 35 ppm에서 2개의 피크; 및 저중합체: 29 ppm 내지 33 ppm에서 다수개의 피크.

<24>

본 발명의 바람직한 양태에서, 상기 조성물은, 인을 기준으로 하여, 약 20 몰% 내지 약 85 몰%의 비스 부가물을 포함한다. 실시예에서, 상기 조성물은 약 36 몰% 내지 약 49 몰%의 비스 포스피노숙신산 부가물 및 약 26 몰% 내지 약 35 몰%의 저중합체성 포스피노숙신산 부가물을 포함한다. 물 중의 말레산 또는 퓨마르산인 슬러리 또는 용액에 차아인산염(hypophosphite)을 첨가함으로써 상기 조성물을 제조하여, 실시예에 따른 반응 혼합물을 생성한다. 그런 다음, 반응을 일으키기 위해, 상기 반응 혼합물에 자유 라디칼 개시제를 도입한다. 슬러리의 경우에, 상기 슬러리가 혼합될 수 있는 한, 고체 함량은 중요하지 않다. 일반적으로, 상기 슬러리는 약 35 중량% 내지 약 50 중량%의 고체 농도를 갖는다.

<25>

반응 혼합물은 선택적으로 가열되고, 바람직하게는 약 40°C 내지 약 75°C로 가열된 후, 차아인산염을 첨가함으로써 적당히 짧은 시간 기간 내에 원하는 포스피노숙신산 부가물로 전환된다. 본원에서 사용된 바와 같이, "차아인산염"은 차아인산 또는 차아인산의 염(예를 들어, 차아인산염 나트륨)을 의미한다. 실시예에 따르면, 상기 반응 혼합물은 염기에 의해 부분적으로 또는 전체적으로 중화될 수 있다. 수성의 수산화나트륨은 말레산 염 및 /또는 퓨마르산(fumaric acid) 염을 포함하는 슬러리를 제공하는 바람직한 염기이다. 퓨마르산 또는 말레산과 염을 형성할 수 있는 다른 염기들(예를 들어, 수산화칼륨 및 수산화암모늄)이 또한 사용될 수 있다. 상기 염기는 상기 차아인산염 전에, 후에, 또는 동시에 첨가될 수 있다.

<26>

적당한 자유 라디칼 개시제는 퍼설페이트(persulfate), 퍼옥사이드(peroxide) 및 디아조(diazo) 화합물을 포함한다. 바람직한 개시제는 암모늄 퍼설페이트이다. 상기 개시제는 반응 혼합물에 한꺼번에 첨가되거나, 상기 반응 혼합물에 수 시간 기간에 걸쳐서 천천히 도입될 수 있다. 바람직하게, 상기 개시제는, 차아인산염을 기준으로 하여, 약 10 몰% 내지 약 15 몰%의 양으로 상기 반응물에 도입된다.

<27>

포스핀산 조성물을 제조하는 방법에서, 말레산과 차아인산염은 약 2:1의 비율로 사용된다. 반응 생성물은 상기에서 언급한 바와 같이, 주로 모노, 비스 및 저중합체성 포스피노숙신산 부가물 및 무기 포스페이트이다. 실시예에서, 상기 반응이 말레산(시스 1,4-부탄디오산(cis 1,4-butanedioic acid)) 대신에 퓨마르산(트랜스 1,4-부탄디오산(trans 1,4-butanedioic acid))으로 수행된다면, 모노, 비스 및 저중합체성 포스피노숙신산 부가물의 비율이 변경된다. 이러한 변경된 조성물은, 동일한 조건 하에서, 말레산이 사용된 경우에 제조된 조성물에 비해 상대적으로 더 효과적인 부식 및 스케일 억제 성질을 나타내는 조성물이다. 특히, 상기 퓨마르산을 사용하는 공정은 상기 조성물에서 비스 부가물의 양을 증가시키고 상기 조성물에서 부산물의 양을 감소시키는 간단한 수단을 제공하는데, 이는 차아인산염 및 퓨마르산의 원료의 원하는 포스핀산으로의 전환이 더 효율적이기 때문이다.

<28>

퓨마르산을 사용하는 공정은, 퓨마르산이 말레산 대신에 사용되는 것을 제외하고는 말레산을 사용하는 공정과 일반적으로 매우 유사하다. 바람직하게는, 상기 퓨마르산은 말레산을 이성질화함으로써 제조된다. 더 바람직하게는, 상기 퓨마르산은, 수용액에서 말레산 무수물을 가수분해하여 말레산의 수용액을 제조한 다음, 열 또는

적당한 촉매를 사용하여 이성질화하여 퓨마르산 수용액을 형성함으로써 제조된다. 상기 이성질화는 고온에서 단지 열로만 수행될 수 있고, 따라서 촉매는 상기 반응이 상대적으로 온화한 조건하에서 진행하고자 하는 경우에 일반적으로 사용된다. 변형을 위한 적당한 촉매는 티오우레아(thiourea) 및 산화제와 다양한 브롬 화합물의 혼합물을 포함한다. 바람직한 촉매는 브롬화 염과 퍼설페이트 염의 혼합물이다(미국 특허 제3,389,173호; 문헌 [Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 2138- 2143; Chem. Eng. Process., 30 (1991), 15-20]을 참고함). 바람직하게, 브롬화나트륨과 암모늄 퍼설페이트의 혼합물이 수성 매체에서 이러한 변형에 영향을 주는 데에 사용된다.

<29> 일 실시예에서, 퓨마르산 수용액은, 상기에서 언급된 바와 같이 퓨마르산 용액에 차아인산염 및 라디칼 개시제를 첨가함으로써, 본 발명의 포스핀산 계열의 스케일 억제제로 전환된다. 반응 혼합물에서 퓨마르산 대 차아인산염의 바람직한 비율은 약 1.75:3이다. 바람직하게, 상기 개시제는 상기 반응 혼합물이 약 60°C로 가열되는 동안에 수 시간 기간에 걸쳐서 첨가된다. 그런 다음, 상기 반응은, 상기 차아인산염이 유기인의 (organophosphorous) 생성물로 거의 완전히 전환될 때까지 진행된다.

<30> 적용 방법

<31> 상기에서 언급된 바와 같이, 본 발명의 방법은 임의의 유형의 탐수 공정, 탈염 공정 또는 유사한 공정에 사용될 수 있다는 것이 예상된다. 또한, 상기 개시된 방법은 임의의 유형의 스케일을 억제하기 위해 사용될 수 있다. 예시적인 스케일은 칼슘, 포스페이트, 마그네슘, 설페이트, 중탄산염, 실리케이트, 탄산염, 철 등 및 그의 조합을 포함하는 것이다. 일반적인 스케일의 예는 황산칼슘, 탄산칼슘, 수산화마그네슘 및 탄산마그네슘을 포함한다.

<32> 탈염 장치는 높은 염 농도를 갖는 하나의 물의 유입 스트림(input stream)을 2개의 유출 스트림(output stream)으로 본질적으로 분리하는데, 유출 스트림 중 하나(휴대용 물, 음용수 또는 신선한 물)는 낮은 농도의 용해된 염을 갖고, 다른 하나(예를 들어, 염수(brine) 재순환 스트림 또는 폐기물 스트림)는 농축된 염을 갖는다. 바람직한 실시예에서, 본 발명의 방법은, 그러한 장치의 유입 스트림 또는 염수 재순환 스트림에 스케일-억제 조성물의 유효량을 첨가하는 것을 포함한다. 상업적인 탈염 장치의 예는 상기에서 제공된다. 열 공정의 경우에, 상기 공정은 임의의 적당한 온도에서 작동될 수 있다. 바람직한 실시예에서, 상기 열 공정은 약 80°C 내지 약 120°C로 작동된다. 또 다른 바람직한 실시예에서, 상기 열 공정은 약 120°C 내지 약 160°C 또는 더 높은 온도로 작동된다.

<33> 스케일-억제 조성물은, 공정의 임의의 지점 또는 단계에서의 물에, 바람직하게는 해수의 유입 스트림 또는 재순환 염수에 첨가될 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 본 발명의 방법을 실행하는 데에 필요하지 않더라도, 상기 스케일-억제 조성물은, 소포제(antifoam), 살생물제, 열전달 개선 계면활성제, 하나 이상의 부식 억제제, 하나 이상의 다른 스케일 억제제(예를 들어, 폴리아크릴레이트, 폴리카복실레이트 또는 폴리말레산), 하나 이상의 형광 추적자, 하나 이상의 수처리(water treatment) 중합체, 또는 임의의 다른 적당한 부가물 또는 추가적인 성분과 혼합될 수 있다는 것이 예상된다. 임의의 그러한 부가물 또는 성분은, 본 발명에서 존재하는 스케일-억제 프로그램의 일부분일 수 있는데, 이는 추가적인 성분 또는 프로그램이다. 부가물은 상기 스케일-억제 조성물의 일부분일 수 있거나, 또 다른 별개의 조성물 또는 조성물들일 수 있다. 다른 실시예에서, 그러한 성분은 본 발명의 스케일-억제 조성물과 연속적으로 또는 동시에 첨가될 수 있다.

<34> 예시적인 부식 억제제 및 다른 스케일 억제제는 텉스테이트(tungstate); 몰리브레이트(molybdate); 바나레이트(vanadate); 포스페이트; 포스포네이트; 포스피네이트; 실리케이트; 보레이트(borate); 아연 및 그의 염; 폴리카복실산과 같은 폴리카복실레이트; 벤조산; 기타; 그의 조합; 또는 임의의 다른 적당한 부식 억제제 또는 스케일 억제제를 포함한다. 예시적인 수처리 중합체는 폴리아크릴산; 폴리말레산; 아크릴산, 말레산, 아크릴아미드 및 아크릴아미도프로필 설포네이트의 공중합체 및 삼중합체; 프리즘(prism) 중합체; 설포네이트 계열의 중합체; 및 아크릴산, 아크릴아미드, 설포메틸레이트된 아크릴아미드, 기타 및 그의 조합의 공중합체 또는 삼중합체를 포함한다.

<35> 본 발명의 PSO 계열의 스케일-억제 조성물은, 염분을 함유한 수성 소스의 체적을 기준으로 하여, 0.1 ppm 내지 약 10,000 ppm의 양으로, 바람직하게는 약 0.2 ppm 내지 약 100 ppm의 양으로, 가장 바람직하게는 약 1 ppm 내지 약 30 ppm의 양으로 염분을 함유한 수성 소스에 첨가된다. 염분을 함유한 수성 소스는 임의의 염분을 함유한 소스(예를 들어, 해수, 기수, 염수 또는 기타)일 수 있다.

<36> 실시예에서, 상기 언급된 조성물은 임의의 간격에서 특정된 투여량으로 시스템에 첨가되거나, 당해 기술분야에서 평균적 지식을 가진 자에게 공지된 임의의 분석 화학적 수단에 의해 모니터될 수 있다. 다른 실시예에서,

상기 시스템에서 상기 조성물의 투여량 및 농도를 모니터하는 것은 형광 부분 또는 흡수 부분을 갖는 분자(즉, 추적자)를 사용하는 것을 포함한다. 그러한 추적자는 일반적으로 불활성이 있고, 상기 스케일-억제 조성물에 대해 공지된 비율로 상기 시스템에 첨가된다. 본원에서 사용된 바와 같은 "불활성"은, 불활성 추적자(예를 들어, 불활성 형광 추적자)는 담수 시스템에서 임의의 다른 화학작용 또는 다른 시스템 파라미터(예를 들어, 약금 조성물, 미생물의 활성, 살생물제의 농도, 열교환, 전체적인 열 함량 또는 다른 파라미터)에 의해 명백히 또는 실질적으로 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다. "명백히 또는 실질적으로 영향을 받지 않는다는 것"은, 담수 시스템에서 정상적으로 접하게 되는 조건하에서, 불활성 형광 화합물이 형광 신호에서 약 10%를 초과하는 변화가 없다는 것을 의미한다.

<37> 본 발명의 방법에 사용하기에 적당한 예시적인 불활성 형광 추적자는, 1,3,6,8-피렌테트라설폰산, 테트라소듐 염(CAS 등록 제59572-10-0); 2-안트라센설폰산 소듐 염(CAS 등록 제16106-40-4)를 포함하나 이에 제한되지 않는, 모노설포네이트된 안트라센 및 그의 염; 디설포네이트된 안트라센 및 그의 염(본원에서 참고로 전체가 인용된, 표제가 "불활성 형광 추적자로서 디설포네이트된 안트라센의 사용(Use of Disulfonated Anthracenes as Inert Fluorescent Tracers)"인, 미국 특허 출원 제10/631,606호(2003.07.31자 출원)을 참고함); 미국 특허 제 6,966,213호 B2(본원에서 참고로 전체가 인용됨)에서 열거된 형광 추적자; 다른 적당한 형광 화합물; 및 그의 조합을 포함한다. 이러한 불활성 형광 추적자는 날코 컴퍼니®(일리노이주, 네이퍼빌)로부터 상업적으로 구입 가능한 상표명 TRASAR®하에 있거나, 유기 화학의 당해 기술분야에서 평균적 지식을 가진 자에게 공지된 기술을 사용하여 합성될 수 있다.

<38> 광 흡수 또는 형광을 사용하여 추적자의 농도를 모니터하는 것은 스케일-억제 조성물 투여량을 정밀하게 조절하게 한다. 예를 들어, 불활성 형광 화학물질의 형광 신호는 시스템에서의 상기 스케일-억제 조성물 또는 화합물의 농도를 결정하는 데에 사용될 수 있다. 불활성 형광 화학물질의 형광 신호는, 상기 스케일-억제 조성물 또는 생성물의 원하는 양이 담수 시스템에 존재하는지, 그리고 상기 스케일-억제제의 원하는 양이 상기 시스템에 있는지를 확신할 정도로 상기 조성물의 공급이 조절될 수 있는지를 결정하는 데에 사용된다.

예들

<40> 위에서 설명한 것은 하기의 예를 참고함으로써 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 예는 본 발명의 예시를 위한 것이지 본 발명의 범위를 제한하고자 함은 아니다.

예 1

<42> 본 예에서는, 퓨마르산 대 차아인산염을 2.1:1의 물비로 사용하였다. 75.9부(parts)의 분쇄된 말레산 무수물 브리켓(brquette)을 기계적 교반기, 응축기, 질소 유입구 및 가열기가 장착된 1 리터 수지(resin) 플라스크에서 104.4 부의 물에 첨가하였다. 상기 무수물을 40°C에서 가수분해하여 말레산 용액을 제조하였다. 그런 다음, 반응물을 60°C로 가열하였고, 브롬화나트륨 용액(0.20 부의 물에 0.16부로 용해됨)을 첨가한 후에, 즉시 암모늄 퍼설페이트의 용액(1.49 부의 물에 0.43부로 용해됨)을 첨가하였다. 양자 NMR에 의해 증명된 바와 같이, 60분 이내에, 발열 반응은 상기 말레산 용액을 물 중의 퓨마르산인 49.2 중량%의 슬러리를 183.6 부로 전환하였다.

<43> 소듐 차아인산염 모노하이드레이트(38.9 부)을, 기계적 교반기, 응축기, 질소 유입구 및 가열기를 갖는 1 리터 수지 플라스크에 함유된 물 중의 182.6 부의 퓨마르산인 49.2 중량%의 슬러리에 첨가하였다. 암모늄 퍼설페이트 용액(36.9 부의 물에 10.9 g 부로 용해됨)을, 질소 투입 하에서 반응 온도를 60°C로 유지하는 동안에 5시간의 기간에 걸쳐서 첨가하였다. 반응 용액을 추가적으로 1시간 내지 5시간 가열한 후에, 96.2 부의 50% 수용액인 수산화나트륨에 의해 외부 냉각하에서 pH를 6으로 조정하였다. 마지막으로 18 부로 물을 첨가하였다.

<44> 하기의 표 1에 언급된 차아인산염/퓨마레이트 부가물의 염을 포함한 생성물은 인의 NMR 분석에 의해 결정된, 성분의 하기와 같은 몰 분포를 나타내었다. 첫 번째 데이터는 상기에서 언급한 방법에 따라 400 g 내지 600 g 스케일에서 4회 반응의 평균을 나타낸다. 두 번째 데이터는, 126 g 스케일에서 퓨마르산과 물을 혼합함으로써 퓨마르산을 제조한 것을 제외하고는 상기에서 언급된 바와 같이 수행된 반응을 나타낸다.

표 1

성분	몰%
포스피니코비스(숙신산) 염(구조 II)	48, 45
포스피니코숙신산 염(구조 I)	17, 24

포스포노숙신산 염	8, 4
포스피니코숙신산 저중합체 염(구조 III)	27, 27
차아인산염, 아인산염 및 포스페이트 염	<1, <1

<46>

예 2

<47> 본 예에서는, 퓨마르산 대 차아인산염을 2.5:1의 몰비로 사용하였다. 반응 조건은 예 1에서 언급된 바와 같았다. 하기의 표 2에 언급된 차아인산염/퓨마레이트 부가물의 염을 포함한 생성물은 인의 NMR 분석에 의해 결정된 바와 같은, 성분의 하기와 같은 몰 분포를 나타낸다.

표 2

<48>

성분	몰%
포스피니코비스(숙신산) 염(구조 II)	49
포스피니코숙신산 염(구조 I)	7
포스포노숙신산 염	3
포스피니코숙신산 저중합체 염(구조 III)	38
차아인산염, 아인산염 및 포스페이트 염	<1

<49>

예 3

<50> 이는 퓨마르산 대신에 말레산을 사용하고, 예 2에서와 같이 동일한 2.5:1의 몰비로 사용한 비교예이다. 퓨마르산으로 얻는 결과는 예상치 못한 결과임이 입증되었다. 첫 번째 데이터는 상기의 일반적인 방법을 사용하여 실험실에서 얻는 결과를 나타내고, 두 번째 데이터는 말레산 대 퓨마르산의 동일한 몰비를 사용한 공장 조업에서의 결과를 나타낸다.

<51>

예 1에서 언급된 일반적인 반응 조건은, 동일한 몰 농도에서 말레산이 퓨마르산을 치환한 것을 제외하고는 반복되었다. 하기의 표 3에 언급된 차아인산염/말레이트 부가물의 염을 포함한 생성물은 인의 NMR 분석에 의해 결정된, 성분의 하기와 같은 몰 분포를 나타내었다.

표 3

<52>

성분	몰%
포스피니코비스(숙신산) 염(구조 II)	22, 17
포스피니코숙신산 염(구조 I)	24, 22
포스포노숙신산 염	2, 12
포스피니코숙신산 저중합체 염(구조 III)	43, 35
차아인산염, 아인산염 및 포스페이트 염	5, 8

<53>

예 4

<54> 본 예는 퓨마르산 대 차아인산염을 1.75:1의 비율로 사용하였다. 비스 생성물이 30%를 초과하여 수득되지는 않았고, 높은 수준의 원하지 않는 무기 인이 생성되었다. 더 많은 양의 차아인산염을 사용하여 퓨마르산 대 차아인산염의 몰비를 1.75:1로 한 것을 제외하고는, 반응 조건은 예 1에서 언급된 바와 같다. 하기의 표 4에 언급된 차아인산염/퓨마레이트 부가물의 염을 포함한 생성물은 인의 NMR 분석에 의해 결정된, 성분의 하기와 같은 몰 분포를 나타내었다.

표 4

<55>

성분	몰%
포스피니코비스(숙신산) 염(구조 II)	30
포스피니코숙신산 염(구조 I)	35
포스포노숙신산 염	8
포스피니코숙신산 저중합체 염(구조 III)	22
차아인산염, 아인산염 및 포스페이트 염	6

<56>

예 5

<57>

본 예에서, 2.1:1의 몰비의 실질적으로 중화된 소듐 퓨마레이트 슬러리를 사용하여, 상기 공정이 퓨마르산 염을 사용함으로써 넓은 pH 범위에 걸쳐서 작동한다는 것을 증명하였다. 이 경우에, 약 80%의 퓨마르산 카복실산이 소듐 카복실레이트 형태로 전환되었고, pH는 약 1에서 약 6으로 증가하였다.

<58>

소듐 차아인산염 모노하이드레이트(13.0 그램)을, 기계적 교반기, 응축기, 질소 유입구 및 가열기를 장착한 250 ml 수지 플라스크에 함유된 물 중의 61.0 부의 퓨마르산인 49.1 중량%의 슬러리에 첨가하였다. 50% 수성인 수산화나트륨(32.1 그램)을 첨가하여, 혼합하고 냉각하였다. 암모늄 퍼설페이트 용액(6.0 그램의 물에 3.6 그램이 용해됨)을, 질소 투입 하에서 반응 온도를 60°C로 유지하는 동안에 5시간의 기간에 걸쳐서 첨가하였다. 반응 용액을 추가적으로 1시간 내지 5시간 가열한 후에, 6 그램의 물을 첨가하였다. 하기의 표 5에 언급된 차아인산염/퓨마레이트 부가물의 염을 포함한 생성물은 인의 NMR 분석에 의해 결정된 바와 같은, 성분의 하기와 같은 몰 분포를 나타내었다.

표 5

<59>

성분	몰%
포스피니코비스(숙신산) 염(구조 II)	46
포스피니코숙신산 염(구조 I)	18
포스포노숙신산 염	8
포스피니코숙신산 저증합체 염(구조 III)	26
차아인산염, 아인산염 및 포스페이트 염	<1

<60>

예 6

<61>

단계 1 : 모노소듐 포스피노코비스(디메틸 숙시네이트) : 본 예에서는, 디메틸 말레이트 대 차아인산염을 2.1:1의 몰비로 사용하였다. 7.325 부의 차아인산염 나트륨을 자석 교반기, 응축기, 질소 유입구, 가열기 및 적정기(dropping funnel)를 장착한 수지 플라스크에서 6.25 부의 물 및 12.5 부의 에탄올에 첨가하였다. 이러한 용액을 80°C로 가열하였다. 20.75 부의 디메틸 말레이트, 0.86 부의 벤조일 퍼옥사이드(70% 용액) 및 25 부의 에탄올로 이루어진 용액을 4.75 시간 기간에 걸쳐서 상기 반응 플라스크에 한 방울씩 첨가하였다. 반응 혼합물을 추가적으로 15분 동안 가열한 후에, 냉각하였다. 감압 하에서 회전식 증류에 의해 상기 용매를 제거하였다.

<62>

단계 2 : 소듐 포스피노코비스(숙시네이트) : 34.5 부의 모노소듐 포스피노코비스(디메틸 숙시네이트)를 자석 교반기, 응축기 및 가열기를 장착한 반응 플라스크에서 20 부의 물 및 55.4 부의 50% 수용액인 수산화나트륨에 첨가하였다. 반응물을 100°C로 가열하였고, 그 온도에서 2시간 동안 유지하였다. 상기 생성물을 20 부의 물로 회석한 후에, 40.4 부의 염산을 사용하여 약 pH 6으로 중화하였다.

<63>

하기의 표 6에 언급된 차아인산염/말레이트 부가물의 염을 포함한 생성물은 인의 NMR 분석에 의해 결정된, 성분의 하기와 같은 몰 분포를 나타내었다.

표 6

<64>

성분	몰%
포스피니코비스(숙신산) 염(구조 II)	88
포스피니코숙신산 염(구조 I)	9
포스포노숙신산 염	1
차아인산염, 아인산염 및 포스페이트 염	2

<65>

예 7

<66>

말레산 무수물(306.25 g, 3.125몰) 브리켓을 분쇄하였고, 약 516.9 그램의 물과 함께 1.5 리터 반응 플라스크에 첨가하였다. 혼탁액(suspension)을 약 15분 동안 교반하여, 말레산 무수물을 용해시키고 가수분해하였다. 개시 단계는 상기 용액의 온도를 21°C에서 32°C로 상승시켰다. 45분 동안의 추가적인 교반 후에, 온화한 발열이 진정되기 시작하였고, 소듐 차아인산염 모노하이드레이트(132.5 g, 1.25 몰)를 첨가하였다. 차아인산염 나트륨

이 용해될 때, 두 번째의 온화한 발열이 일어났다. 질소 퍼징(purging)이 시작되었고, 상기 반응 혼합물을 30분에 걸쳐서 60°C로 가열되었다. 약 4시간에 걸쳐서, 암모늄 퍼설레이트 용액(37.22% 수용액의 99.75 g)을 첨가하였다. 온도를 60°C 내지 61°C에서 유지하였다. 촉매의 첨가가 완료된 때에, 약 2시간 내지 약 2.5시간 동안 60°C에서의 가열을 계속하였다.

<67> 가열을 계속하였고, 음성 요오드-녹말 시험(negative starch-iodide test)에 의해 나타난 바와 같이, 산화제가 소비되거나 파괴될 때까지 점진적으로 80°C로 증가시켰다. 순수 노란색의 용액은 고도의 산성(pH 1)을 의미한다. 중화되기 전의 최종 생성물의 농도는 44.77%이었다(말레산 및 차아인산염 나트륨이 완전히 혼합되었다는 가정하에). 반응 혼합물을 ^{31}P 및 ^{13}C NMR를 사용하여 분석하였고, 최종 생성물 혼합물에서 말레산은 없었다.

<68> 50%의 수산화나트륨을 한방울씩 첨가함으로써 샘플(상기에서 언급된 44.77%의 100.0 g)을 pH 7.0으로 중화하였다. 용액 온도를 관찰하면서, 얼음을 조로 냉각하면서 60°C 또는 미만으로 유지하였다. 상기 결과로 생성된 용액의 농도는 30.79%이었다(회석액을 기준으로 하여 계산됨).

<69>

표 8

pH 8.8 내지 pH 9.0에서 5,000 ppm Ca(CaCO_3 로서)를 갖는 황산칼슘 시험수의 새로운 용액을 제조하고 각각의 시험에 사용하였다. 가열하기 이전에 원자 흡수에 의해, Ca 농도에 대해 시험수를 분석하였다. 파르(Parr) 반응기(일리노이주 몰린에 있는 Parr 장비 회사로부터 구입가능함) 시험 프로토콜은 샘플링 라인 및 교반기로 고안된 테플론-라인(teflon-line) 오토클레이브(autoclave)를 포함하였다. 상기 반응기를 250 mL의 새로이 제조된 시험수로 채우고 봉인하였고, 질소 기체로 40 psig의 압력을 가하였다. 낮은 온도 시험에 대해, 상기 시험수를 교반하면서 상기 오토클레이브를 60°C로 가열하였다. 시험 온도에 도달한 경우, 교반을 정지하였고 상기 시험수를 24시간 동안 60°C로 유지하였다. 그런 다음, 시험수의 샘플을 샘플 라인을 통해 제거하였고, 액체/기체 계면으로부터 약 1/3 정도로 침지시켰고, 원자 흡수에 의해 Ca 분석(표 7)을 위해 즉시 고정하였다. 그런 다음, 상기 오토클레이브를 고온에서의 시험을 위해 추가적인 교반 없이 100°C로 가열하였다. 상기 온도를 또 다른 24시간 동안 100°C로 유지하였다. 상기 샘플 라인을 퍼징한 후에, 상기 고온 시험수의 샘플을 수집하고, 원자 흡수에 의한 Ca 분석(표 8)을 위해 즉시 고정하였다.

표 7

<71>

처리	활성 투여량 ppm	최종 Ca ppm	Ca 감소량 %	CaSO_4 억제 %	스케일
처리하지 않음	0	2,175	56.50	0	
폴리말레산	31	4,915	1.70	96.99	
PSO	31	4,820	3.60	93.63	
PSO	3.10	4,295	14.10	75.04	
PSO 대 폴리말레산을 50/50으로 배합	3.10	4,890	2.20	96.11	
아크릴레이트와 말레산의 50/50 공중 합체	31	4,460	10.80	80.88	

표 8

<72>

처리	활성 투여량 ppm	최종 Ca ppm	Ca 감소량 %	CaSO_4 억제 %	스케일
처리하지 않음	0	1,885	62.90	0	
폴리말레산	31	2,095	58.10	7.63	
PSO	31	2,830	43.40	31.00	
PSO	3.10	2,094	58.12	7.60	
PSO 대 폴리말레산을 50/50으로 배합	3.10	1,990	60.20	4.29	
아크릴레이트와 말레산의 50/50 공중합체	31	1,855	62.30	0.95	

<73>

예 9

<74>

인공 해수("ASW")를 하기의 방법에 따라 제조하였다(문헌[Cavanaugh, G.M. ed (1975) *Formulae and Methods of the Marine Biological Laboratory Chemical Room*, Marine Biological Laboratory, Woods Hole, MA]를 참고함: 423 mM NaCl; 9 mM KC1; 9.27 mM CaCl₂·2H₂O (또는 CaCl₂ 무수물); 22.94 mM MgCl₂·6H₂O (또는 MgCl₂ 무수물); 25.5 mM MgSO₄·7H₂O (또는 MgSO₄ 무수물); 및 2.14 mM NaHCO₃).

<75>

2개의 pH 5.6(표 9) 및 pH 6.8 (표 10) 수준을, 다양한 수준의 첨가된 스케일 억제제 및 다양한 ASW 농도 인자 ("CF")로 시험하였다. CF는, 각각의 CF가 응축될 때까지 100°C에서 대기압 하에서 상기 물 샘플을 끓이고 증발 시킴으로써 수득되었다. CNT(대조군)는 스케일-억제 처리를 하지 않았다. PMA는 약 3 중량%의 말레산, 약 7.5 중량%의 (3-메틸페닐)메틸 부탄디오산, 약 3 중량%의 (4-메틸페닐)메틸 부탄디오산 및 약 39.5 중량%의 폴리(말레산)을 포함하는 조성물로 처리하였다. PSO는 약 0.225 중량%의 브롬화나트륨, 약 3.5 중량%의 암모늄 소듐 세레이트, 및 차아인산염 나트륨 및 암모늄 퍼실레이트 나트륨 염을 갖는 약 40 중량%의 말레산 무수물 반응 생성물(포스피노숙신산 저중합체를 포함함)을 포함하는 조성물로 처리하였다. 원하는 CF를 수득한 후에, FTU 혼탁도("FTU")를 Hach DR-2000 분광계를 사용하여 측정하였다. 하기의 표에서 "ppm"은 상기 샘플에 있는 PMA 또는 PSO 스케일-억제제의 농도를 나타낸다.

표 9

<76>

샘플	CF @3ppm	FTU	CF @6ppm	FTU	CF @12ppm	FTU	CF @24ppm	FTU
CNT-1	1.00	0	1.00	0	1.00	0	1.00	0
CNT-2	1.37	3	1.33	0	1.35	2	1.31	0
CNT-3	1.53	7	1.56	5	1.59	5	1.61	7
CNT-4	1.99	7	2.11	12	2.04	12	2.02	12
CNT-5	2.78	8	6.65	25	6.65	25	2.49	16
PMA-1	1.00	0	1.00	0	1.00	0	1.00	0
PMA-2	1.40	3	1.33	0	1.33	0	1.48	0
PMA-3	1.54	6	1.50	1	1.72	7	1.68	0
PMA-4	2.18	6	2.12	12	2.32	14	1.95	1
PMA-5	3.34	10	3.08	18	3.16	19	2.73	3
PSO-1	1.00	0	1.00	0	1.00	0	1.00	0
PSO-2	1.34	2	1.28	0	1.28	0	1.31	0
PSO-3	1.47	4	1.60	2	1.66	0	1.60	0
PSO-4	1.79	4	1.91	7	2.24	4	1.98	0
PSO-5	2.38	9	2.71	12	2.75	5	2.40	3

표 10

<77>

샘플	CF @3ppm	FTU	CF @6ppm	FTU	CF @12ppm	FTU	CF @24ppm	FTU
CNT-6	1.00	0	1.00	0	1.00	0	1.00	0
CNT-7	1.26	68	1.26	54	1.30	56	1.25	68
CNT-8	1.53	85	1.62	78	1.55	59	1.54	89
CNT-9	1.94	115	2.18	102	2.11	87	1.90	108
CNT-10	2.44	148	2.82	126	3.12	144	2.92	172
PMA-6	1.00	0	1.00	0	1.00	0	1.00	0
PMA-7	1.28	68	1.27	64	1.30	58	1.26	23
PMA-8	1.60	89	1.55	76	1.56	86	1.55	53
PMA-9	2.14	120	2.00	99	2.20	101	1.94	65
PMA-10	2.78	160	2.57	123	3.30	150	2.91	97
PSO-6	1.00	0	1.00	0	1.00	0	1.00	0

PSO-7	1.24	61	1.22	68	1.26	56	1.23	62
PSO-8	1.50	78	1.52	81	1.48	62	1.47	87
PSO-9	1.86	102	1.94	104	1.94	88	1.76	107
PSO-10	2.25	124	2.39	137	2.65	125	3.00	176

<78> 예 10

<79> 본 예에서는, 시험을 위해 해수(북해로부터)를 사용하였다. 3개의 pH 5.5(표 11), pH 6(표 12) 및 pH 7(표 13)의 수준을, 다양한 수준의 첨가된 스케일 억제제 및 다양한 해수 농도 인자("CF")로 시험하였다. 샘플을 예 9에서와 같이 처리하였다.

표 11

<80>

샘플	CF @12ppm	FTU	CF @24ppm	FTU
CNT-1	1.00	2	1.00	2
CNT-2	1.32	2	1.24	2
CNT-3	1.59	3	1.55	3
CNT-4	2.01	7	2.03	4
CNT-5	2.74	9	2.80	6
PMA-1	1.00	2	1.00	2
PMA-2	1.34	2	1.21	2
PMA-3	1.65	3	1.69	2
PMA-4	2.28	7	1.95	3
PMA-5	2.84	8	2.79	4
PSO-1	1.00	2	1.00	2
PSO-2	1.29	2	1.19	2
PSO-3	1.55	3	1.55	2
PSO-4	1.88	6	2.02	2
PSO-5	2.58	9	2.47	2

표 12

<81>

샘플	CF @12ppm	FTU	CF @24ppm	FTU
CNT-6	1.00	1	1.00	1
CNT-7	1.26	1	1.31	1
CNT-8	1.50	3	1.60	2
CNT-9	2.34	2	1.96	3
CNT-10	3.43	6	3.27	14
PMA-6	1.00	1	1.00	1
PMA-7	1.34	1	1.42	2
PMA-8	1.49	2	1.64	2
PMA-9	2.33	2	2.01	3
PMA-10	2.82	3	3.00	8
PSO-6	1.00	1	1.00	1
PSO-7	1.28	1	1.31	1
PSO-8	1.48	1	1.51	1
PSO-9	2.02	2	1.82	2
PSO-10	2.72	5	2.97	8

표 13

<82>

샘플	CF @12ppm	FTU	CF @24ppm	FTU
CNT-11	1.00	1	1.00	1
CNT-12	1.24	32	1.27	15
CNT-13	1.69	53	1.55	17
CNT-14	2.13	70	2.08	26
CNT-15	3.57	122	3.39	51
PMA-11	1.00	1	1.00	1
PMA-12	1.22	1	1.25	8
PMA-13	1.61	19	1.53	21
PMA-14	2.02	28	2.05	33
PMA-15	3.24	55	3.30	64
PSO-11	1.00	1	1.00	1
PSO-12	1.22	31	1.21	4
PSO-13	1.53	54	1.46	38
PSO-14	1.92	76	1.85	53
PSO-15	2.97	118	2.28	69

<83>

본원에서 언급된 바람직한 실시예에 대한 다양한 변경 및 변형이 당해 기술분야에서 평균적 지식을 가진 자에게 명백할 것이라는 것이 이해되어야 한다. 그러한 변경 및 변형이 본 발명의 사상 및 범위로부터 출발하지 않고, 본 발명의 의도된 장점을 감소시키지 않으면서 만들어질 수 있다. 따라서, 그러한 변경 및 변형은 첨부된 청구항에 의해 포함된다는 것이 의도된다.