

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202392984** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2024.04.04**

(22) Дата подачи заявки  
**2022.05.23**

(51) Int. Cl. **C02F 5/14** (2006.01)  
**C02F 1/04** (2006.01)  
**C02F 1/06** (2006.01)  
**C02F 1/44** (2006.01)

**(54) ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ  
ОБРАЗОВАНИЯ НАКИПИ В СИСТЕМАХ ОПРЕСНЕНИЯ**

(31) **21175531.9**

(32) **2021.05.24**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2022/063836**

(87) **WO 2022/248379 2022.12.01**

(71) Заявитель:  
**БАСФ СЕ (DE)**

(72) Изобретатель:

**Уэнер Ахмет, Нид Стефан, Детеринг  
Йюрген, Фессенбекер Ахим (DE)**

(74) Представитель:

**Беляева Е.Н. (BY)**

(57) Изобретение относится к применению водного раствора полимера акриловой кислоты для ингибирования образования накипи в системе опреснения, причем полимер акриловой кислоты, полученный способом полимеризации акриловой кислоты при подаче со свободнорадикальным инициатором в присутствии гипофосфита в воде в качестве растворителя, который включает: (i) первоначальную загрузку воды и водного раствора гипофосфита и, при необходимости, акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров и, при необходимости, инициатора, (ii) добавление акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров, водного раствора свободнорадикального инициатора, водного раствора гипофосфита, (iii) добавление основания в водный раствор после прекращения подачи акриловой кислоты, причем содержание сомономеров не превышает 30 мас.% из расчета на общее содержание мономеров, причем акриловая кислота, водный раствор свободнорадикального инициатора и водный раствор гипофосфита добавляют таким образом, что молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  в период времени, в течение которого преобразуется по меньшей мере 75% акриловой кислоты, и имеет значение  $x$ , которое является постоянным с точностью до  $\pm 0,5$  и находится в диапазоне от 0,8 до 2, причем полимер акриловой кислоты имеет среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  от 1000 до 3000 г/моль, причем система опреснения включает по меньшей мере одну систему из группы, состоящей из многостадийной флеш-дистилляции (МСФД), по меньшей мере одной многоколонной дистилляции (МКД) и обратного осмоса (ОО). Кроме того, изобретение относится к способу опреснения соленой воды в системе опреснения.

**A1**

**202392984**

**202392984**

**A1**

## **Применение полимеров акриловой кислоты для ингибирования образования накипи в системах опреснения**

### Область изобретения

Настоящее изобретение относится к области предотвращения образования накипи в системах опреснения, а также к применению для достижения этой цели полимеров акриловой кислоты, полученных с помощью определенного процесса полимеризации. Такое применение позволяет системе высокотемпературного опреснения работать при значительно более высокой температуре, за счет чего повышается ее эффективность. Кроме того, такое применение позволяет системе опреснения обратного осмоса (ОО) более эффективно обеспечивать защиту от накипи и обрастания мембраны обратного осмоса (ОО).

### Известный уровень техники

Опреснение – это процесс удаления солей и других электролитов из соленой воды. В этом процессе используют высокие температуры и, как правило, он является крайне энергоемким, в связи с чем производство опресненной воды обычно обходится дороже, чем получение пресной воды из природных источников. Поэтому опреснение используют в ситуациях, когда природных источников пресной воды недостаточно. Это может быть, например, на кораблях и подводных лодках, но, в основном, опреснение применяется в районах на суше, где нет пресной воды из рек, озер и грунтовых вод. Большую часть опресненной воды используют для потребления человеком или для орошения в сельском хозяйстве.

Из-за высоких температур, используемых при опреснении, существует риск образования накипи на горячих поверхностях опреснительного оборудования. Это связано с тем, что растворимость большинства веществ в воде ограничена. Неорганические вещества и соли, такие как карбонаты кальция и магния, гидроксид магния, сульфат кальция и бария, а также фосфат кальция, имеют низкую растворимость в воде. Если в водных системах наблюдается большая концентрация этих растворенных ингредиентов (загустение), то константа растворимости превышает, в результате чего эти вещества разрушаются и приводят к появлению отложений. Растворимость веществ дополнительно зависит

от температуры и значения pH. В частности, многие вещества, такие как карбонат кальция, сульфат кальция или гидроксид магния, обладают ретроградной растворимостью. Это означает, что их растворимость уменьшается с повышением температуры.

В частности, следует избегать осадков и отложений неорганических веществ и солей в водопроводных системах, поскольку их удаление предусматривает необходимость приложения больших усилий. Любая механическая и химическая чистка является дорогостоящей и трудоемкой и неизбежно приводит к сбоям в производстве.

При опреснении морской воды дистилляцией и мембранными процессами, такими как обратный осмос или электродиализ, стараются не допускать образования этих твердых наслоений. Оба эффекта играют важную роль, особенно в установках термического опреснения морской воды: концентрация за счет испарения воды, с одной стороны, и высокие температуры процесса, с другой.

Часто используемые установки термического опреснения включают многоколонную дистилляцию (МКД) или многостадийную флеш-дистилляцию (МСФД), обе из которых предусматривают нагрев воды до высоких температур.

Многоколонная дистилляция (МКД) предусматривает несколько эффектов, включающих нагрев поступающей соленой воды путем ее распыления на нагретые трубы. Часть воды испаряется, и образовавшийся таким образом пар поступает в трубы следующей ступени, где происходит нагрев и испарение более значительного количества воды. Таким образом, пар используют для нагрева последующей партии поступающей соленой воды. Самой горячей ступенью обычно является первая, которая, как правило, работает при температуре ниже 70 - 75°C, чтобы избежать образования накипи.

Многостадийная флеш-дистилляция (МСФД) включает дистилляцию морской воды путем мгновенного превращения части воды в пар на нескольких стадиях по существу противоточных теплообменников. Нормальная рабочая температура для МСФД обычно составляет 90 - 110°C. Повышение температуры может вызвать образование накипи и коррозию, поэтому обычно используют максимальную температуру 110 - 120°C, хотя во многих ситуациях, чтобы избежать

образования накипи, необходимо использовать гораздо более низкие температуры, например, ниже 70°C.

Производительность термических опреснительных установок ограничена верхней температурой процесса. Для достижения максимально возможной эффективности процесса желательно эксплуатировать установки термического опреснения морской воды при максимально возможной температуре испарения.

Это означает, что нужно свести к минимуму энергию, необходимую для производства пресной воды. Часто для этой цели используют характеристику кВтч/м<sup>3</sup> воды. Для этого нужны максимально высокие температуры процесса. Тем не менее, в основном они сводятся к увеличению образования накипи с повышением температуры. Известно, что, в частности, решающую роль играют отложения основных солей магния, таких как гидроксид магния (бруцит) и карбонат магния (гидромагнезит), а также карбонат кальция и сульфат кальция, на установках термического опреснения воды.

Производительность мембранных процессов ограничена, в том числе образованием неорганических осадков в процессе опреснения. Важно, чтобы мембранные процессы как можно дольше работали без простоев, что позволит достичь максимально возможной эффективности процесса. Это означает, что мембранную систему необходимо эксплуатировать как можно дольше без перерывов на удаление неорганических осадков. В частности, решающую роль играют отложения карбоната и сульфата кальция на опреснительных установках обратного осмоса. В процессах обратного осмоса обычно используются спирально-навитые элементы, состоящие из слоев мембран, каждый из которых разделен прокладками. Очищенная вода проходит через каждую мембрану перед выходом из навитого элемента в виде очищенной воды. Примеси, не прошедшие через одну из мембран, собираются в сепараторе. Обычно примеси хранятся в виде концентрата. Как правило, в концентрированных отходах концентрированные соли, особенно соли многовалентных металлов, например, соли кальция, в сепараторах могут осаждаться и образовывать отложения. Такое образование накипи может препятствовать или блокировать поток воды, проходящий через спирально-навитый элемент, в результате чего ухудшается эффективность процесса обратного осмоса. Желательно было бы обеспечить обработку для преодоления этой проблемы.

На протяжении многих лет предлагались различные методы ингибирования отложений для систем опреснения.

В GB 1218952 раскрыт способ опреснения соленой воды путем испарения без существенного отложения накипи на испарителе. В соленой воде поддерживается ингибирующая образование отложений концентрация полиакриловой кислоты или ее водорастворимых солей, имеющих среднюю молекулярную массу от 1000 до 19000 из расчета на полиакриловую кислоту. Вода испаряется, а образовавшийся водяной пар конденсируется и собирается. В справочном материале указано, что достигается непрерывное испарение при температурах от 85°F до 350°F (от 29,44°C до 176,7°C), а отличные результаты при температурах до 260°F (126,7°C) наблюдаются с минимальными отложениями.

В US 4164521 раскрыт состав для обработки соленой воды, которая перерабатывается в установках испарительного опреснения, с целью уменьшения образования накипи и осадка. Авторы утверждают, что композиция содержит (1) полианионный полимер, включающий, по меньшей мере, около 50 мол.% повторяющихся звеньев, полученных из акриловой кислоты, и любой остаток повторяющихся звеньев, полученных из одного или более совместимых с ней мономеров, в которых кислотные звенья выбраны из радикалов свободной кислоты, соли аммония и соли щелочных металлов и (2) поликатионный полимер, выбранный из различных типов катионных полимеров. Сообщается, что композиция ингибирует отложения магния.

В US 4175100 раскрыт анионный полимер акриламида, имеющий асимметричное распределение молекулярной массы, при котором около 60% полимера имеет молекулярную массу от около 500 до 2000, и около 10% полимера имеют молекулярную массу от около 4000 до 12000. Утверждается, что этот полимер полезен в системах рециркуляции воды, беспроводных системах, а также в системах опреснения с помощью испарительного и обратного осмоса.

В US 4634532 описан процесс контроля образования и отложения накипи морской воды, включая карбонат кальция, на поверхностях теплопередачи, контактирующих с морской водой при температуре, по меньшей мере, около 200°F (93°C) на установках термического опреснения. Предлагается обработка, включающая водорастворимый источник (a) ортофосфата; и (b), по меньшей мере,

один водорастворимый компонент, выбранный из любого из следующих (1) полимеры малеиновой кислоты или ангидрида, имеющие среднюю молекулярную массу менее 25000; (2) фосфонаты, выбранные из гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты и 2-фосфино-1,2,4-трикарбоксивбутана; (3) полимеры, содержащие (i) акриловую кислоту или метакриловую кислоту и (ii) 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту, имеющую среднюю молекулярную массу менее около 66000, и молярное соотношение (i): (ii) находится в диапазоне от около 98:2 до около 10:90; и (4) полиакриловые кислоты, имеющие среднюю молекулярную массу менее около 25000. Соотношение компонента (a) и компонента (b) находится в диапазоне от около 0,1:1 до около 10:1, при этом величина pH опресняемой воды находится в диапазоне от около 6,5 до около 9,5.

Известно, что низкомолекулярные полиакриловые кислоты и их соли, полученные методом радикальной полимеризации, используются в качестве поверхностно-активного вещества при очистке промышленных вод и при опреснении морской воды благодаря своим диспергирующим и ингибирующим рост кристаллов свойствам.

Для достижения удовлетворительного эффекта ингибирования отложений средняя молекулярная масса ( $M_w$ ) полимеров полиакриловой кислоты должна быть  $< 50\ 000$  г/моль. Полиакриловые кислоты с  $M_w < 10\ 000$  г/моль часто называют особенно эффективными. Для получения низкомолекулярных полиакриловых кислот при радикальной полимеризации акриловой кислоты добавляют регуляторы молекулярной массы или переносчики цепи реакции. Эти регуляторы должны быть настроены на инициатор полимеризации, а также на процесс полимеризации, чтобы как можно более эффективно производить полимеры. Инициаторами являются, например, неорганические и органические персоединения, такие как пероксодисульфаты, пероксиды, гидропероксиды и перэфиры, азосоединения, такие как 2,2'-азобисизобутиронитрил, окислительно-восстановительные системы с неорганическими и органическими компонентами. В качестве регуляторов часто используются неорганические соединения серы, такие как гидросульфит, дисульфит и дитиониты, органические сульфиды, сульфоксиды, сульфоны и меркаптосоединения, такие как меркаптоэтанол, меркаптоуксусная кислота, а

также неорганические соединения фосфора, такие как гипофосфорная кислота (фосфиновая кислота) и их соли (например, гипофосфит натрия).

В US 2012/199783 раскрыты низкомолекулярные полиакриловые кислоты и их применение в качестве ингибиторов отложений в водоносных системах. Утверждается, что изобретение относится к водному раствору полимеров акриловой кислоты, получаемому полимеризацией акриловой кислоты в режиме подачи с пероксидисульфатом в качестве инициатора в присутствии гипофосфита в воде в качестве растворителя. Сюда входит (i) начально загружаемая вода и, при необходимости, один или более этиленненасыщенных сомономеров, и (ii) акриловая кислота в кислой, ненейтрализованной форме, при необходимости, один или более этиленненасыщенных сомономеров, непрерывное добавление водного раствора пероксидисульфата и водного раствора гипофосфита, и (iii) добавление основания после завершения подачи акриловой кислоты в водный раствор, причем содержание сомономеров не превышает 30 мас.% из расчета на общее содержание мономеров.

WO 2012/104325 содержит аналогичное раскрытие информации как в US 2012/199783.

В WO 2017134128 раскрыт способ получения водных растворов полимеров акриловой кислоты путем полимеризации акриловой кислоты в режиме подачи с радикальным инициатором в присутствии гипофосфита в воде в качестве растворителя. Вводят воду и, при необходимости, акриловую кислоту в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, один или более этиленненасыщенных сомономеров, при необходимости, водный раствор гипофосфита и, при необходимости, инициатор. Добавляют акриловую кислоту в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, один или более этиленненасыщенных сомономеров, водный раствор радикального инициатора и водный раствор гипофосфита. После окончания подачи акриловой кислоты к водному раствору добавляют основание, в котором содержание сомономеров не превышает 30 мас.% по отношению к общему содержанию мономера. Акриловую кислоту, водный раствор радикального инициатора и водный раствор гипофосфита добавляют таким образом, что с течением времени, в течение которого происходит превращение, по меньшей мере, 75% акриловой кислоты, молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты к связанному фосфором водороду  $[AA]/[PH]$  имеет значение  $x$ ,

постоянное до  $\pm 0,5$  и лежащее в диапазоне от 0,8 до 2. В справочном материале описана необходимость создания диспергаторов для производства пигментных суспензий, которые можно использовать в различных промышленных процессах. Тем не менее, в этом же материале также говорится, что полимеры могут использоваться в качестве ингибиторов отложений в водоносных системах. Кроме того, в материале предполагается, что при термическом опреснении морской воды полимеры предпочтительно используют в концентрации от 0,5 до 10 мг/л. Тем не менее, этот материал не разъясняет, что такое термическое опреснение морской воды будет включать стадию дистилляции при температуре, по меньшей мере,  $80^{\circ}\text{C}$ , а также не описывает такую стадию дистилляции, проводимую при значительно более высоких температурах, чем обычно используются для этой системы, равно как не упоминается в нем и обратный осмос.

US 2020/299426 относится к способу получения водных растворов полимеров акриловой кислоты путем полимеризации акриловой кислоты в процессе подачи со свободнорадикальным инициатором в присутствии гипофосфита в воде в качестве растворителя. Способ включает (i) первоначальную загрузку воды и, при необходимости, акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров, при необходимости, водного раствора гипофосфита и, при необходимости, инициатора; (ii) добавление акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров, водного раствора свободнорадикального инициатора, водного раствора гипофосфита; и (iii) добавление основания к водному раствору после прекращения подачи акриловой кислоты. Настоящее изобретение требует, чтобы содержание сомономеров не превышало 30 мас.% из расчета на общее содержание мономеров. Акриловую кислоту, водный раствор свободнорадикального инициатора и водный раствор гипофосфита добавляют таким образом, чтобы молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[\text{AA}]/[\text{P}-\text{H}]$  в период времени, в течение которого происходит конверсия, по меньшей мере, 75% акриловой кислоты и имеет значение  $x$ , которое является постоянным с точностью до  $\pm 0,5$  и находится в диапазоне от 0,8 до 2.

Желательно было бы предусмотреть продукты, которые эффективно ингибируют образование накипи в системах опреснения, особенно если такие продукты обеспечивают защиту от накипи и обрастания. Кроме того, цель состоит в том, чтобы предоставить такие продукты, которые были бы эффективными ингибиторами отложений в системах высокотемпературного опреснения. Особенно желательно было бы, чтобы такие продукты успешно использовались в системах многоколонной дистилляции (МКД) и многостадийной флеш-дистилляции (МСФД). Кроме того, существует запрос на эффективные продукты-ингибиторы накипи в системах опреснения на основе обратного осмоса (ОО), которые будут более эффективно предотвращать образование накипи и засорение. Еще одна цель заключается в создании продуктов, которые обеспечивают эффективное или улучшенное ингибирование отложений в системах опреснения без отрицательного воздействия на дисперсионную способность частиц, солей или минералов. Снижение дисперсионной способности может привести к взаимодействию с равномерно сформированными кристаллами и повлиять на эффективность ингибирования накипи. Таким образом, еще одной целью является создание продукта, который будет более эффективно ингибировать образование накипи по сравнению с другими известными ингибиторами накипи на основе полиакриловой кислоты и в то же время обеспечивать такую же либо улучшенную дисперсионную способность содержащихся в воде частиц, солей или минералов.

#### Краткое изложение сущности изобретения

Первый аспект настоящего изобретения предусматривает применение водного раствора полимера акриловой кислоты для ингибирования образования накипи в системе опреснения, отличающееся тем, что полимер акриловой кислоты, полученный способом полимеризации акриловой кислоты при подаче со свободнорадикальным инициатором в присутствии гипофосфита в воде в качестве растворителя, которое включает

- (i) первоначальную загрузку воды и водного раствора гипофосфита и, при необходимости, акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров и, при необходимости, инициатора,

- (ii) добавление акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров, водного раствора свободнорадикального инициатора, водного раствора гипофосфита,
- (iii) добавление основания в водный раствор после прекращения подачи акриловой кислоты,

причем содержание сомономеров не превышает 30 мас.% из расчета на общее содержание мономеров, причем акриловая кислота, водный раствор свободнорадикального инициатора и водный раствор гипофосфита добавляют таким образом, что молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  в период времени, в течение которого преобразуется, по меньшей мере, 75% акриловой кислоты, и имеет значение  $x$ , которое является постоянным с точностью до  $\pm 0,5$  и находится в диапазоне от 0,8 до 2,

причем полимер акриловой кислоты имеет среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  от 1000 до 3000 г/моль, предпочтительно от 1000 до 2500 г/моль, причем система опреснения включает, по меньшей мере, одну систему из группы, состоящей из многостадийной флеш-дистилляции (МСФД), по меньшей мере, одной многоколонной дистилляции (МКД) и обратного осмоса (ОО).

В соответствии со вторым аспектом изобретения предусмотрен способ опреснения соленой воды в системе опреснения, включающий:

- а) добавление водного раствора полимера акриловой кислоты для ингибирования образования накипи в системе опреснения;
- б) прохождение соленой водой, по меньшей мере, одного этапа опреснения, причем полимер акриловой кислоты получен способом полимеризации акриловой кислоты в режиме подачи со свободнорадикальным инициатором в присутствии гипофосфита в воде в качестве растворителя, который включает
  - (i) первоначальную загрузку воды и водного раствора гипофосфита и, при необходимости, акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров и, при необходимости, инициатора,

- (ii) добавление акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров, водного раствора свободнорадикального инициатора, водного раствора гипофосфита,
- (iii) добавление основания в водный раствор после прекращения подачи акриловой кислоты,

причем содержание сомономеров не превышает 30 мас.% из расчета на общее содержание мономеров, причем акриловая кислота, водный раствор свободнорадикального инициатора и водный раствор гипофосфита добавляют таким образом, что молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  в период времени, в течение которого преобразуется, по меньшей мере, 75% акриловой кислоты, и имеет значение  $x$ , которое является постоянным с точностью до  $\pm 0,5$  и находится в диапазоне от 0,8 до 2,

причем полимер акриловой кислоты имеет среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  от 1000 до 3000 г/моль, предпочтительно от 1000 до 2500 г/моль, причем система опреснения включает, по меньшей мере, одну систему из группы, состоящей из многостадийной флеш-дистилляции (МСФД), по меньшей мере, одной многоколонной дистилляции (МКД) и обратного осмоса (ОО).

#### Подробное описание изобретения

Авторами изобретения было обнаружено, что полимеры акриловой кислоты, полученные способом, изложенным в кратком описании изобретения, и, что особенно важно, имеющие среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  от 1000 до 3000 г /моль, предпочтительно от 1000 до 2500 г/моль, особенно эффективны для предотвращения образования накипи в процессах опреснения. В одной альтернативной форме среднемассовая молекулярная масса  $M_w$  может составлять от 1500 до 3000 г/моль, предпочтительно от 1500 до 2500 г/моль. Это особенно справедливо для горячих поверхностей, где в процессе опреснения используют высокие температуры и, в частности, стадию дистилляции. Это настолько важно, что предлагаемое в изобретении применение и способ могут облегчить проведение таких процессов опреснения при температурах, более высоких, чем обычно практикуются в промышленности. Изобретение также полезно для других

процессов опреснения, например, обратного осмоса (ОО), при которых важно, чтобы образование накипи подавлялось, чтобы предотвратить образование накипи на спирально-навитых элементах, обычно это осаждение накипи в сепараторах и риск засорения фильтрующих мембран.

Неорганические вещества, такие как неорганические соли, присутствующие в морской воде, склонны к осаждению и, следовательно, к образованию накипи во время процессов опреснения. Настоящее изобретение предлагает эффективный способ уменьшения или сведения к минимуму образования накипи. Это относится к различным растворенным неорганическим веществам, присутствующим в морской воде, например, к неорганическим солям, таким как карбонат кальция, карбонат магния, гидроксид магния, сульфат кальция, сульфат бария, фосфат кальция, силикат магния, силикат кальция и кремнезем. Важным здесь представляется то, что изобретение способно ингибировать образование накипи в результате присутствия солей кальция и/или солей магния в системе опреснения. Это особенно актуально для предотвращения образования накипи в системе опреснения из-за сульфата кальция.

Применение и способ по настоящему изобретению особенно полезны, когда система опреснения является высокотемпературной, в частности, когда она включает, по меньшей мере, одну систему из группы, состоящей из многостадийной флеш-дистилляции (МСФД) и многоколонной дистилляции (МКД). В целом, производительность термических опреснительных установок ограничена верхней температурой процесса. Хотя на сегодняшний день уже известны ингибиторы отложений на основе низкомолекулярных полиакриловых кислот, полимеры акриловой кислоты, полученные тем способом, который приведен в кратком описании изобретения, имеющие конкретные среднemasсовые молекулярные массы  $M_w$  от 1000 до 3000 г/моль, предпочтительно от 1000 до 2500 г/моль, как здесь было обнаружено, особенно эффективны для таких высокотемпературных систем опреснения и систем опреснения обратным осмосом. В качестве альтернативы, среднemasсовые молекулярные массы  $M_w$  могут составлять от 1500 до 3000 г/моль, предпочтительно от 1500 до 2500 г/моль.

В частности, применение и способ согласно настоящему изобретению также особенно эффективны, когда система опреснения включает обратный осмос (ОО).

Указанные применение и способ позволяют повысить верхнюю температуру процесса без какого-либо значительного увеличения отложений, что предоставляет возможность более эффективно работать процессу опреснения. Это особенно актуально для систем опреснения с многостадийной флэш-дистилляцией (МСФД) и многоколонной дистилляцией (МКД). Система опреснения может работать при температуре, которая на 10% выше, предпочтительно, по меньшей мере, на 50% выше, чем стандартная средняя температура, принятая для этой системы опреснения. Точный выбор температуры обычно зависит от конкретной системы опреснения. Многостадийная флэш-дистилляция (МСФД), как правило, работает при несколько более высоких температурах, чем многоколонная дистилляция (МКД). Даже в рамках одной категории систем опреснения разные установки могут работать при несколько разных температурах, что может зависеть от конкретного подтверждения и компоновки этой системы.

Процессы опреснения с применением многостадийной флэш-дистилляции (МСФД) обычно работают при температуре около 110°C. Применение и способ согласно изобретению позволяют таким процессам многостадийной флэш-дистилляции (МСФД) работать при значительно более высоких температурах. Желательно, чтобы многостадийная флэш-дистилляция (МСФД) могла работать при температуре, по меньшей мере, 112°C, а предпочтительно, по меньшей мере, 120°C. Она может быть еще выше, например, по меньшей мере, 125°C и, более желательно, по меньшей мере, 130°C или даже, по меньшей мере, около 140°C. Например, процесс МСФД, который обычно работает при температуре 110°C, при использовании настоящего изобретения может работать при температуре 140°C. Эти температуры могут поддерживаться без какого-либо значительного вредного образования накипи. Особенно это касается предотвращения действия солей кальция, например, карбоната кальция и особенно сульфата кальция.

Процессы опреснения с использованием многоколонной дистилляции (МКД) обычно работают при температуре около 65°C. Применение и способ согласно изобретению облегчают проведение таких процессов многоколонной дистилляции (МКД) при температурах, по меньшей мере, 70°C, лучше, по меньшей мере, 75°C, еще лучше, по меньшей мере, 80°C, предпочтительно, по меньшей мере, 85°C и могут даже вполне комфортно работать при температуре около 90°C или даже выше. Работая при таких высоких температурах можно избежать

вредного воздействия накипи. Это особенно справедливо для солей кальция, таких как карбонат кальция и в особенности сульфат кальция.

В другом важном варианте осуществления настоящее изобретение может использоваться в системе опреснения на основе обратного осмоса (ОО). Обратный осмос обычно включает мембрану обратного осмоса (ОО). Как правило, в мембранном процессе обратного осмоса используются полупроницаемые мембраны и прикладывается давление на стороне подачи мембраны, в результате чего проникновение воды преимущественно индуцируется через мембрану, одновременно не допуская проникновения солей. Системы обратного осмоса, как правило, потребляют меньше энергии, чем процессы термического опреснения. Таким образом, затраты на электроэнергию систем опреснения обратным осмосом могут быть ниже, чем у высокотемпературных систем опреснения. Однако мембранные элементы обратного осмоса склонны к загрязнению. Обычно мембранные элементы обратного осмоса известны как спирально-навитые элементы, и состоят они из слоев мембран, каждый из которых разделен сепараторами. Как правило, накипь возникает в сепараторах или может загрязнять поверхности мембраны, что может препятствовать потоку воды через спирально-навитый элемент, в результате чего снижается эффективность процесса обратного осмоса. Чтобы избежать этого, обычно используются ингибиторы отложений, а обычные ингибиторы отложений, которые используются для этой цели, включают низкомолекулярные полиакриловые кислоты. Тем не менее, образование отложений все же может происходить, особенно в случае с солями многовалентных металлов и особенно с солями кальция, такими как карбонат кальция и в особенности сульфат кальция.

Применение и способ согласно изобретению в значительной степени подавляют образование накипи в системе опреснения обратным осмосом (ОО). Это особенно справедливо для солей кальция и особенно эффективно для карбоната и сульфата кальция.

При рассматриваемом применении используют полимер акриловой кислоты, определенный в соответствии с описанием изобретения. Этот полимер акриловой кислоты можно использовать в качестве единственной добавки, ингибирующей образование отложений, или в сочетании с другими ингибирующими отложения химическими веществами. В большинстве случаев

было бы целесообразно использовать полимер акриловой кислоты согласно настоящему изобретению в качестве единственной или, по меньшей мере, основной добавки, ингибирующей образование отложений. Тем не менее, при необходимости, может быть желательно использовать другие ингибиторы отложений в качестве совместных добавок с полимером акриловой кислоты по изобретению. Типичные соаддитивные ингибиторы отложений могут включать гребенчатые полимеры, которые могут представлять собой сополимеры (мет)акриловой кислоты, несущие боковые полиалкиленоксидные группы; полимеры, несущие группы сульфоновой кислоты, такие как сополимеры акриловой кислоты и/или акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислотой; гомополимеры акриловой кислоты или сополимеры акриловой кислоты с акриламидом. Обычно такие соаддитивные полимеры имеют среднюю молекулярную массу ( $M_w$ ) ниже 12000 г/моль, как правило, в диапазоне от 2500 г/моль до 10000 г/моль.

Когда соаддитивный ингибитор отложений используют вместе с полимером акриловой кислоты согласно изобретению, их можно добавлять последовательно либо одновременно, но по отдельности. Тем не менее, может быть особенно желательно использовать соаддитивный ингибитор отложений и полимер акриловой кислоты по изобретению в виде смеси.

Существенным для изобретения является тот факт, что полимер акриловой кислоты получают способом полимеризации акриловой кислоты в режиме подачи со свободнорадикальным инициатором в присутствии гипофосфита в воде в качестве растворителя. Этот способ включает следующие этапы:

- (i) первоначальную загрузку воды и водного раствора гипофосфита и, при необходимости, акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров и, при необходимости, инициатора,
- (ii) добавление акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров, водного раствора свободнорадикального инициатора, водного раствора гипофосфита,
- (iii) добавление основания в водный раствор после прекращения подачи акриловой кислоты,

Содержание сомономеров не должно превышать 30 мас.% из расчета на общее содержание мономеров. Важно, чтобы акриловая кислота, водный раствор свободнорадикального инициатора и водный раствор гипофосфита добавлялись таким образом, чтобы молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  в период времени, в течение которого, по меньшей мере, 75%, предпочтительно, по меньшей мере, 80%, желательно, по меньшей мере, 85% акриловой кислоты преобразуется и будет иметь значение  $x$ , которое является постоянным с точностью до  $\pm 0,5$  и находится в диапазоне от 0,8 до 2. Крайне важно, чтобы полимер акриловой кислоты имел среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  от 1000 до 3000 г/моль, предпочтительно от 1000 до 2500 г/моль. В качестве альтернативы, среднемассовые молекулярные массы  $M_w$  могут составлять от 1500 до 3000 г/моль, предпочтительно от 1500 до 2500 г/моль.

Авторы изобретения полагают, что именно сочетание полиакриловой кислоты, имеющей особую молекулярную структуру, сформированную в результате специфического процесса получения, с конкретным узким диапазоном молекулярных масс, приводит к значительному улучшению эффектов ингибирования отложений в процессах опреснения.

Предпочтительно, часть общего водного раствора гипофосфита, используемого в способе, включается в процесс в качестве предварительной загрузки перед введением любого мономера и, при необходимости, перед введением инициатора. Таким образом, предпочтительно, чтобы этап (i) не включал акриловую кислоту или один или более этиленненасыщенных сомономеров. Этап (i) можно определить как первоначальную загрузку воды и водного раствора гипофосфита и, при необходимости, инициатора. Более предпочтительно, этап (i) включает загрузку воды, водного раствора гипофосфита и инициатора в отсутствие акриловой кислоты и в отсутствие одного или более этиленненасыщенных сомономеров.

Здесь важно, что часть общего водного раствора гипофосфита, включенная на этапе (i) в качестве предварительной загрузки, может находиться в диапазоне от 0,5% до 10,0% из расчета на общую сухую массу добавленного гипофосфита. Желательно, чтобы это значение могло находиться в диапазоне от 1,0% до 6,0% и более желательно от 2,0% до 5,0%.

Предпочтительно инициатор может быть включен в этап (i) с гипофосфитом в качестве предварительной загрузки. Обычно в качестве инициатора может использоваться то же соединение, что и свободнорадикальный инициатор, используемый на этапе (ii). Количество инициатора, добавляемого в предварительную загрузку, может составлять от 0,25 до 5% от общего количества свободнорадикального инициатора, используемого на этапе (ii), из расчета на сухую массу инициатора и сухую массу свободнорадикального инициатора. Желательно количество инициатора может составлять от 0,5 до 3% от общего количества свободнорадикального инициатора, более желательно от 1% до 2%.

Предпочтительная форма первого аспекта настоящего изобретения предусматривает применение водного раствора полимера акриловой кислоты для ингибирования образования накипи в системе опреснения, причем полимер акриловой кислоты, полученный способом полимеризации акриловой кислоты при подаче со свободнорадикальным инициатором в присутствии гипофосфита в воде в качестве растворителя, который включает

- (i) первоначальную загрузку воды и водного раствора гипофосфита и, при необходимости, инициатора.
- (ii) добавление акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров, водного раствора свободнорадикального инициатора, водного раствора гипофосфита,
- (iii) добавление основания в водный раствор после прекращения подачи акриловой кислоты,

причем содержание сомономеров не превышает 30 мас.% из расчета на общее содержание мономеров, причем акриловая кислота, водный раствор свободнорадикального инициатора и водный раствор гипофосфита добавляются таким образом, что молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  в период времени, в течение которого преобразуется, по меньшей мере, 75% акриловой кислоты, и имеет значение  $x$ , которое является постоянным с точностью до  $\pm 0,5$  и находится в диапазоне от 0,8 до 2,

причем полимер акриловой кислоты имеет среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  от 1000 до 3000 г/моль, предпочтительно от 1000 до 2500 г/моль, причем

система опреснения включает, по меньшей мере, одну систему из группы, состоящей из многостадийной флеш-дистилляции (МСФД), по меньшей мере, одной многоколонной дистилляции (МКД) и обратного осмоса (ОО).

Предпочтительная форма второго аспекта изобретения предусматривает способ опреснения соленой воды в системе опреснения, включающий:

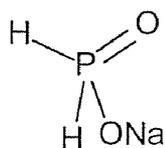
- a) добавление водного раствора полимера акриловой кислоты для ингибирования образования накипи в системе опреснения;
- b) прохождение соленой водой, по меньшей мере, одного этапа опреснения, причем полимер акриловой кислоты получен способом полимеризации акриловой кислоты в режиме подачи со свободнорадикальным инициатором в присутствии гипофосфита в воде в качестве растворителя, который включает
  - (i) первоначальную загрузку воды и водного раствора гипофосфита и, при необходимости, инициатора.
  - (ii) добавление акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров, водного раствора свободнорадикального инициатора, водного раствора гипофосфита,
  - (iii) добавление основания в водный раствор после прекращения подачи акриловой кислоты,

причем содержание сомономеров не превышает 30 мас.% из расчета на общее содержание мономеров, причем акриловая кислота, водный раствор свободнорадикального инициатора и водный раствор гипофосфита добавляются таким образом, что молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  в период времени, в течение которого преобразуется, по меньшей мере, 75% акриловой кислоты, и имеет значение  $x$ , которое является постоянным с точностью до  $\pm 0,5$  и находится в диапазоне от 0,8 до 2,

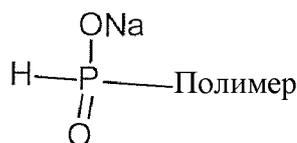
причем полимер акриловой кислоты имеет среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  от 1000 до 3000 г/моль, предпочтительно от 1000 до 2500 г/моль, причем система опреснения включает, по меньшей мере, одну систему из группы, состоящей из многостадийной флеш-дистилляции (МСФД), по меньшей мере, одной многоколонной дистилляции (МКД) и обратного осмоса (ОО).

Молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты и свободнорадикального отщепляемого связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  в период времени, в течение которого преобразуется, по меньшей мере, 75%, предпочтительно, по меньшей мере, 80%, желательно, по меньшей мере, 85% акриловой кислоты, таким образом согласно изобретению составляет не менее  $0,8 \pm 0,5$  (т.е. может варьироваться от 0,3 до 1,1 за этот период времени) и не более  $2,0 \pm 0,5$  (т.е. может изменяться от 1,5 до 2,5 за этот период времени).

В предпочтительном варианте осуществления изобретения молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты к свободно-радикальному отщепляемому связанному фосфором водороду  $[AA]/[PH]$  составляет  $1,0 \pm 0,5$ . Под свободно-радикальным отщепляемым связанным фосфором водородом следует понимать ковалентные водородно-фосфорные связи, присутствующие в используемом гипофосфите натрия (1) или в гипофосфите, связанном на конце с полимерной цепью (2).



(1) гипофосфит натрия



(2) внедренный на конце гипофосфит натрия

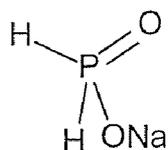
Гипофосфит натрия и внедренный гипофосфит могут присутствовать в воде как в диссоциированной форме, без натрия в качестве противоиона, так и в протонированной форме.

Способ обычно включает непрерывное, с постоянной или варьируемой скоростью дозировки, или прерывистое (порционное) добавление к исходной загрузке, содержащей воду в качестве растворителя, содержащего водный раствор гипофосфита и, при необходимости, инициатор, общего количества  $m_1$  акриловой кислоты за период времени  $(t_1-t_{1,0})$ , общего количества  $m_2$  раствора свободнорадикального инициатора за период времени  $(t_2-t_{2,0})$  и общее количество  $m_3$  водного раствора гипофосфита за период времени  $(t_3-t_{3,0})$ . Полимеризация происходит в реакционном сосуде с перемешиванием в течение периода времени  $(t_4-t_{4,0})$ , причем момент времени  $t_{4,0}$  определяет момент начала полимеризации. Момент времени  $t_1$  определяет конец добавления акриловой кислоты,  $t_2$  определяет конец добавления инициатора,  $t_3$  определяет конец добавления

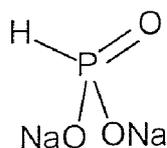
регулятора и  $t_4$  определяет конец реакции полимеризации, включая постполимеризацию в период времени от  $t_1$  до  $t_4$ .

Кинетическая модель сополимеризации акриловой кислоты в присутствии гипофосфита использовалась для расчета того, как за счет варьирования дозировки гипофосфита можно уменьшить остаточное количество регулятора  $m_3'$ , не включенного в полимер в конце полимеризации  $t_4$ , при этом оставив в остальном процесс без изменений. Остаточное количество регулятора  $m_3'$  не имеет ковалентной связи с полимером (СР-связь) и поэтому далее именуется неорганическим фосфором.

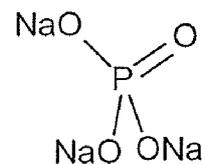
Он может присутствовать в форме используемого регулятора (1) или в других состояниях окисления гипофосфита, таких как, например, фосфоновая кислота или фосфорная кислота. Возможны также диссоциированные, протонированные и структурно-изомеризованные формы соответствующих степеней окисления.



(1) гипофосфит натрия



(2) фосфит натрия



(3) фосфат натрия

Количество неорганического фосфора  $m_3'$  и соотношение  $m_3'/m_3$  уменьшаются с уменьшением выбранного времени подачи гипофосфитного регулятора  $t_3 - t_{3,0}$ . Аналогичным образом, количество неорганического фосфора  $m_3'$  уменьшается с увеличением пропорционального количества гипофосфитного регулятора, добавляемого в начале общего времени дозирования регулятора  $t_3 - t_{3,0}$ . Кроме того,  $m_3'$  уменьшается по мере уменьшения общего количества дозированного регулятора  $m_3$  в препарате. Подходящей мерой усредненного по времени момента дозирования для регулятора является следующий параметр:

$$\bar{t}_{\text{дозирование}} = \frac{1}{m_3} \int_{t_{3,0}}^{t_3} (d(t) * t) dt$$

В указанной формуле  $t$  – время от  $t_{3,0}$  до  $t_3$ ,  $d(t)$  – скорость дозирования (единицы массы/времени) регулятора в момент времени  $t$ . Усредненный по

времени момент дозирования описывает добавление общего количества регулятора как среднее по времени.

Для пояснения приводятся два примера для различных дозировок определенного количества регулятора  $m_3$ , включая первоначально загруженное количество регулятора, в определенное время дозирования  $(t_3-t_3,0)$ :

- a) Например, добавление регулятора при постоянной скорости дозирования в течение всего времени дозирования регулятора  $(t_3-t_3,0)$  приводит к тому, что средний момент времени дозирования  $\bar{t}_{\text{дозирование}} = (t_3-t_3,0)/2$ .
- b) Например, более высокая скорость дозирования на интервале  $[t_3,0 - (t_3-t_3,0)/2]$  (по сравнению со скоростями дозирования в а) и уменьшенная на ту же величину скорость дозирования на интервале  $[(t_3-t_3,0)/2 - t_3]$  приводит к тому, что средний момент времени дозирования  $\bar{t}_{\text{дозирование}} < (t_3-t_3,0)/2$

В предпочтительном варианте осуществления изобретения все операции по загрузке начинаются в один и тот же момент времени  $t_0$ , т.е.  $t_{1,0} = t_{2,0} = t_{3,0} = t_0$ .

В этом конкретном случае отношение усредненного по времени момента дозирования регулятора к общему времени дозирования акриловой кислоты  $(t_1-t_1,0)$  составляет  $< 0,49$ , предпочтительно  $< 0,47$ , особенно предпочтительно от  $0,3$  до  $0,47$ .

Более того, отношение среднего момента дозирования регулятора к общему времени его дозирования обычно составляет  $< 0,5$ , предпочтительно  $\sim 0,45$ , особенно предпочтительно от  $0,3$  до  $0,45$ .

Подача гипофосфитного регулятора может осуществляться непрерывно или прерывисто в дискретных количествах  $m_{31}$ ,  $m_{32}$ ,  $m_{33}$  и т.д. в дискретные моменты времени  $t_{31}$ ,  $t_{32}$ ,  $t_{33}$  и т.д. до момента времени  $t_3$ .

Очевидно, что молекулярно-массовое распределение сохраняется несмотря на уменьшение количества неорганического фосфора ( $m_{3'}$ ), когда молярное соотношение концентраций свободнорадикально отщепляемого связанного фосфором водорода и акриловой кислоты  $[AA]/[PH]$ , непосредственно присутствующее в реакционном сосуде, поддерживается постоянным в диапазоне от  $0,8$  до  $2,0 \pm 0,5$ , подходяще от  $0,9$  до  $1,1 \pm 0,5$ , предпочтительно  $1,0 \pm 0,5$ , в период времени, в течение которого, по меньшей мере,  $75\%$ , предпочтительно, по меньшей мере,  $80\%$ , желательно при, по меньшей мере,  $85\%$  мономера преобразуется, за счет

контроля параметров процесса. Уменьшение временного диапазона конверсии, в течение которого соотношение акриловой кислоты и связанного фосфором водорода остается постоянным, может привести к расширению молекулярно-массового распределения. Отклонение от предпочтительного значения  $[AA]/[PH] = 1,0 \pm 0,5$  должно быть как можно меньшим, даже за пределами конверсии мономера, равной, по меньшей мере, 75%, лучше, по меньшей мере, 80%, желательно, по меньшей мере, 85%, для получения узкого молекулярно-массового распределения. Значение  $[AA]/[PH]$  вне диапазона конверсии в 75% всегда должно быть меньше, чем  $[AA]/[PH] = 4,5$ .

В предпочтительном варианте осуществления молярное соотношение акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  в период времени, в течение которого преобразуется, по меньшей мере, 80% акриловой кислоты, составляет  $1,0 \pm 0,5$ .

Максимальное значение  $[AA]/[PH]$  вне диапазона конверсии акриловой кислоты в 80% составляет не более 4,5.

В особенно предпочтительном варианте осуществления молярное соотношение акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  за период времени, в течение которого преобразуется, по меньшей мере, 80%, желательно, по меньшей мере, 85% акриловой кислоты, составляет от 0,9 до  $1,1 \pm 0,25$ , более предпочтительно от  $1,0 \pm 0,25$ . Максимальное значение  $[AA]/[PH]$  вне диапазона конверсии акриловой кислоты в 80% составляет не более 4,5.

Желательно, чтобы значение молярного отношения  $[AA]/[PH]$  было меньше 1,5, чтобы получить среднечисловую молярную массу меньше, чем  $M_n = 2000$  г/моль.

Также очевидно, что средняя молярная масса  $M_n$  распределения полимера линейно увеличивается с соотношением  $[AA]/[PH]$ , и что ширина распределения (измеренная с  $PDI = M_w/M_n$ ) увеличивается до значений выше  $PDI = 1,7$ , когда конкретное соотношение  $[AA]/[PH]$  не поддерживается на постоянном уровне на протяжении большей части времени конверсии мономера (>75%), предпочтительно, по меньшей мере, 80%, желательно, по меньшей мере, 85%. Такое соотношение концентраций можно получить путем кинетического моделирования или экспериментальными методами.

Соотношение  $[AA]/[PH]$  можно определить экспериментально. Предпочтение отдается среднечисловой молярной массе  $M_n$  ниже-2000 г/моль.

Управление процессом полимеризации с помощью параметра  $[AA]/[PH]$  имеет решающее значение для регулирования распределения молекулярной массы, поскольку этот параметр определяет длину кинетической цепи полимеров. Методы контроля  $[AA]/[PH]$  включают не только моделирование, но и экспериментальные методы, такие как спектроскопия: ЯМР, инфракрасная вибрационная спектроскопия и линейная рамановская спектроскопия. Также подходит анализ проб, взятых во время полимеризации.

В данном случае отбор проб осуществляют в предоставленном растворе ингибитора. Концентрации присутствующей акриловой кислоты можно определить с помощью ВЭЖХ, ЯМР-спектроскопии или ГХ. Концентрацию присутствующих функциональных групп РН можно определить с помощью ЯМР-спектроскопии  $^31\text{-P}$  {1 H}.

Общее время подачи акриловой кислоты обычно составляет от 80 до 500 минут, предпочтительно от 100 до 400 минут.

Сомономеры могут загружаться в реакционную смесь первоначально, могут частично загружаться первоначально и частично добавляться в качестве сырья или же могут исключительно добавляться в качестве сырья. Когда указанные сомономеры частично или полностью добавляют в качестве сырья, их обычно добавляют одновременно с акриловой кислотой.

Обычно добавляют воду и нагревают до температуры реакции, по меньшей мере,  $75^\circ\text{C}$ , предпочтительно от  $90^\circ\text{C}$  до  $115^\circ\text{C}$ , особенно предпочтительно от  $95^\circ\text{C}$  до  $105^\circ\text{C}$ .

Первоначально также в качестве ингибитора коррозии можно загружать водный раствор фосфористой кислоты.

Затем начинается непрерывная подача акриловой кислоты, при необходимости, этиленненасыщенного сомономера, инициатора и регулятора. Акриловую кислоту добавляют в ненейтрализованной кислой форме. Подача разных потоков сырья обычно начинается одновременно. Как пероксодисульфат в качестве инициатора, так и гипофосфит в качестве регулятора применяют в виде их водных растворов.

Гипофосфит может применяться в форме гипофосфористой кислоты (фосфиновой кислоты) или в виде солей гипофосфористой кислоты. Гипофосфит особенно предпочтительно применяют в виде гипофосфористой кислоты или натриевой соли. Гипофосфит может добавляться исключительно в качестве исходного сырья, или же может частично загружаться. Содержание гипофосфита в водном растворе гипофосфита предпочтительно составляет от 35 до 70 мас. %.

Предпочтительно, когда гипофосфит используют в количествах, по меньшей мере, 7,5 мас. % из расчета на сухую массу гипофосфита по отношению к общей сухой массе мономеров. Предпочтительно оно будет составлять от 7,5 до 20,0 мас. %, более предпочтительно от 8,0 до 17,0 мас. %, особенно предпочтительно от 8,5 до 14,0 мас. %, особенно от 9,0 до 12,0 мас. % из расчета на сухую массу гипофосфита на общую сухую массу мономеров.

Предпочтительным свободнорадикальным инициатором является пероксодисульфат. Пероксодисульфат обычно используют в форме натриевой, калиевой или аммониевой соли. Концентрация предпочтительно используемого водного раствора пероксодисульфата составляет от 5 до 10 мас. %.

Пероксодисульфат предпочтительно используют в количествах от 0,05 до 10 мас. % или от 0,1 до 10 мас. %, более предпочтительно от 0,3 до 5 мас. %, особенно предпочтительно от 0,5 до 3 мас. %, например, от 0,5 до 2 мас. %, из расчета на общую сухую массу мономеров (акриловой кислоты и, при необходимости, сомономеров). Другой особенно подходящий диапазон может составлять от 0,1 до 1,5 мас. %, например, от 0,1 до 1 мас. %, включая от 0,1 до 0,3 мас. %.

Кроме того, в качестве свободнорадикального инициатора можно использовать перекись водорода, например, в форме 50%-ного водного раствора. Также пригодными являются окислительно-восстановительные инициаторы на основе пероксидов и гидропероксидов и восстанавливающих соединений, например, перекись водорода в присутствии сульфата железа(II) и/или гидроксиметансульфината натрия.

Продолжительность подачи инициатора может быть до 50% больше, чем продолжительность подачи акриловой кислоты. Продолжительность подачи инициатора предпочтительно примерно на 3-20% больше, чем продолжительность подачи акриловой кислоты. Общая продолжительность подачи регулятора

предпочтительно равна продолжительности подачи акриловой кислоты. Общая продолжительность подачи регулятора обычно может быть равна продолжительности подачи акриловой кислоты, но при этом может быть до 50% короче или до 50% длиннее продолжительности подачи акриловой кислоты.

Продолжительность подачи мономера или - при использовании сомономера - подачи мономера составляет, например, от 2 до 5 часов. Например, когда все потоки подачи сырья начинаются одновременно, подача регулятора заканчивается за 10 - 30 минут до окончания подачи мономера, а подача инициатора заканчивается через 10 - 30 минут после окончания подачи мономера.

Основание обычно добавляют к водному раствору после прекращения подачи акриловой кислоты. Это, по меньшей мере, частично нейтрализует образовавшийся полимер акриловой кислоты. Частично нейтрализованный означает, что только некоторые карбоксильные группы, присутствующие в полимере акриловой кислоты, находятся в форме соли. Обычно добавляют достаточное количество основания для того, чтобы впоследствии показатель pH находился в диапазоне от 3 до 8,5, предпочтительно от 4 до 8,5, в частности, от 4,0 до 5,5 (частично нейтрализовано) или от 6,5 до 8,5 (полностью нейтрализовано). Используемое основание предпочтительно представляет собой водный раствор гидроксида натрия. Также можно использовать аммиак или амины, например, триэтанолламин. Достигаемая таким образом степень нейтрализации полученных полиакриловых кислот составляет от 15% до 100%, предпочтительно от 30% до 100%. Нейтрализацию обычно выполняют в течение относительно длительного периода времени, например, от ½ до 3 часов, что позволяет легко отвести тепло нейтрализации.

Реакцию обычно проводят в атмосфере инертного газа. Обычно это может быть атмосфера азота. В результате получают полимеры акриловой кислоты, в которых связанный на конце фосфор присутствует по существу (обычно в пределах, по меньшей мере, 90%) в форме фосфинатных групп.

В другом варианте стадию окисления проводят после окончания полимеризации. Стадия окисления превращает концевые фосфинатные группы в концевые фосфонатные группы. Окисление обычно выполняют путем обработки

полимера акриловой кислоты окислителем, предпочтительно водным раствором перекиси водорода.

Получают водные растворы полимеров акриловой кислоты с содержанием твердых веществ обычно, по меньшей мере, 30 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 35 мас.%, особенно предпочтительно от 40 до 70 мас.%, в частности, от 50 до 70 мас.% полимера.

Полимеры акриловой кислоты, получаемые в соответствии с изобретением, имеют общее содержание фосфора, равное органически и, возможно, неорганически связанному фосфору, причем

(а) первая часть фосфора присутствует в виде фосфинатных групп, связанных в полимерной цепи,

(б) вторая часть фосфора присутствует в форме фосфинатных и/или фосфонатных групп, связанных на конце полимерной цепи,

(с) возможно, третья часть фосфора присутствует в виде растворенных неорганических солей фосфора,

и обычно, по меньшей мере, 86% общего содержания фосфора присутствует в форме фосфинатных или фосфонатных групп, связанных внутри или на конце полимерной цепи.

Предпочтительно, по меньшей мере, 88%, особенно предпочтительно, по меньшей мере, 90% общего содержания фосфора присутствует в форме фосфинатных групп, связанных внутри или на конце полимерной цепи. Благодаря способу загрузки сырья согласно изобретению достигается особенно высокое содержание фосфора, связанного с полимерной цепью.

Обычно не более 15%, предпочтительно не более 10% фосфора присутствует в виде растворенных неорганических солей фосфора. Особенно предпочтительно, когда от 0% до 10% и, в частности, от 0% до 6% фосфора присутствует в форме растворенных неорганических солей фосфора.

Из расчета на массу полимеров количество растворенных неорганических солей фосфора предпочтительно составляет  $\leq 0,5$  мас.%.

Среднемассовая молекулярная масса  $M_w$  полимера акриловой кислоты должна составлять от 1000 до 3000 г/моль, предпочтительно от 1000 до 2500 г/моль,

более предпочтительно от 1000 до 2300 г/моль, особенно предпочтительно от 1000 до 2100 г/моль, в частности, от 1000 до 2000 г/моль, и в особенности от 1000 до 1900 г/моль. Молекулярную массу можно избирательно регулировать в этих пределах за счет количества используемого регулятора.

В качестве альтернативы, среднемассовая молекулярная масса  $M_w$  полимера акриловой кислоты может составлять от 1500 до 3000 г/моль, предпочтительно от 1500 до 2500 г/моль, более предпочтительно от 1500 до 2300 г/моль, например от 1600 до 2100 г./моль, или от 1600 до 2000 г/моль или в особенности от 1700 до 1900 г/моль. Аналогичным образом молекулярную массу можно избирательно регулировать в этих пределах за счет количества используемого регулятора.

Доля полимеров, имеющих среднемассовую молекулярную массу  $M_w > 40000$  г/моль, обычно составляет менее 3 мас.%, предпочтительно менее 1 мас.%, особенно предпочтительно менее 0,5 мас.% из расчета на общее количество полимера.

Полимер акриловой кислоты обычно имеет индекс полидисперсности (PDI)  $M_w/M_n < 2,0$ , предпочтительно от 1,3 до 1,8, например, от 1,4 до 1,7.

Полимер акриловой кислоты можно охарактеризовать по его значению  $K$ . Обычно значение  $K$  может составлять не более 18. Например, значение  $K$  может составлять от 12 до 18, от 13 до 17 и предпочтительно от 14 до 16. Значение  $K$  полимера акриловой кислоты можно определить в соответствии с методом, который описан в работе Н Fikentscher, *Cellulose-Chemie*, том 13, 58-64 и 71-74 (1932), в 5%-ном водном растворе хлорида натрия при рН 7, концентрации полимера 0,5 мас.% и температуре 25°C.

Полимер акриловой кислоты может содержать до 30 мас.%, предпочтительно до 20%, особенно предпочтительно до 10 мас.% сополимеризованных этиленненасыщенных сомономеров, из расчета на все этиленненасыщенные мономеры. Примерами подходящих этиленненасыщенных сомономеров являются метакриловая кислота, малеиновая кислота, малеиновый ангидрид, винилсульфоновая кислота, аллилсульфоновая кислота и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (AMPS) и их соли. Также могут присутствовать смеси этих сомономеров.

Особое предпочтение отдается гомополимерам акриловой кислоты без доли сомономера.

В одном предпочтительном варианте применения согласно изобретению полимер акриловой кислоты получают способом полимеризации акриловой кислоты в режиме подачи со свободнорадикальным инициатором в присутствии гипофосфита в воде в качестве растворителя, который включает

- (i) первоначальную загрузку воды и водного раствора гипофосфита и, при необходимости, инициатора.
- (ii) добавление акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров, водного раствора свободнорадикального инициатора, водного раствора гипофосфита,
- (iii) добавление основания в водный раствор после прекращения подачи акриловой кислоты,

причем содержание сомономеров не превышает 30 мас.% из расчета на общее содержание мономеров, причем акриловая кислота, водный раствор свободнорадикального инициатора и водный раствор гипофосфита добавляют таким образом, что молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  в период времени, в течение которого преобразуется, по меньшей мере, 75% акриловой кислоты и имеет значение  $x$ , которое является постоянным с точностью до  $\pm 0,5$  и находится в диапазоне от 0,9 до 1,1, предпочтительно 1,0,

причем полимер акриловой кислоты имеет среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  от 1000 до 2500 г/моль,

причем система опреснения содержит, по меньшей мере, одну группу, включающую, по меньшей мере, одну

многостадийную флеш-дистилляцию (МСФД), которая работает при температуре, по меньшей мере, 112°C, предпочтительно, по меньшей мере, 120°C;

по меньшей мере, одну многоколонную дистилляцию (МКД), которую выполняют при температуре, по меньшей мере, 70°C, предпочтительно, по меньшей мере, 80°C; и

обратный осмос (ОО), содержащий мембрану обратного осмоса (ОО). Это может рассматриваться как этап (i) без использования акриловой кислоты, а также

без применения одного или более этиленненасыщенных сомономеров. Таким образом, этап (i) можно определить как первоначальную загрузку воды и водного раствора гипофосфита и, при необходимости, инициатора.

В еще одном предпочтительном варианте применения согласно настоящему изобретению полимер акриловой кислоты получают способом полимеризации акриловой кислоты в режиме подачи со свободнорадикальным инициатором в присутствии гипофосфита в воде в качестве растворителя, который включает

- (i) первоначальную загрузку воды и водного раствора гипофосфита и инициатора,
- (ii) добавление акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров, водного раствора свободнорадикального инициатора, водного раствора гипофосфита,
- (iii) добавление основания в водный раствор после прекращения подачи акриловой кислоты,

причем содержание сомономеров не превышает 30 мас.% из расчета на общее содержание мономеров, причем акриловая кислота, водный раствор свободнорадикального инициатора и водный раствор гипофосфита добавляют таким образом, что молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  в период времени, в течение которого преобразуется, по меньшей мере, 75% акриловой кислоты и имеет значение  $x$ , которое является постоянным с точностью до  $\pm 0,25$  и составляет 1,0, причем полимер акриловой кислоты имеет среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  от 1000 до 2500 г/моль, причем система опреснения содержит, по меньшей мере, одну систему из группы, включающей многостадийную флеш-дистилляцию (МСФД), которая работает при температуре, по меньшей мере, 120°C; по меньшей мере, одну многоколонную дистилляцию (МКД), которая проводится при температуре, по меньшей мере, 80°C; и обратный осмос (ОО), содержащий мембрану обратного осмоса (ОО). Это может рассматриваться как этап (i) без использования акриловой кислоты, а также без применения одного или более этиленненасыщенных сомономеров или инициатора. Следовательно, этап (i) можно определить как первоначальную загрузку воды и водного раствора гипофосфита и инициатора.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

## Примеры

### Полимеры, использованные в Примерах 1 и 2

Следующие образцы полимеров акриловой кислоты были получены путем полимеризации акриловой кислоты по способу, указанному в примерах по WO 2017134128, приведенных на страницах 13-15 с массой акриловой кислоты, с гипофосфитом натрия (ГФН) и персульфатом натрия, приведенными в Таблице 1 ниже, а также с конкретными параметрами процедуры и характеристиками полимера, которые представлены в Таблице 2 ниже.

Таблица 1

Образец полимера	Акриловая кислота (г)	Гипофосфит натрия (г); [%] из расчета на массу акриловой кислоты	Персульфат натрия (г); [%] из расчета на массу акриловой кислоты
Продукт А	1251,0	123,56; [9,88]	13,35; [1,07]
Продукт В	1251,4	123,60; [9,88]	13,35; [1,07]
Продукт С	1114,2	73,88; [6,63]	12,27; [1,10]
Продукт D	1125,1	40,64; [3,61]	12,52; [1,11]
Продукт E	645,2	19,38; [3,00]	7,1; [1,10]

Продукт А и Продукт В представляют собой полимеры акриловой кислоты, которые подпадают под действие пункта 1 формулы изобретения. Продукт А получили путем регулирования подачи акриловой кислоты с использованием рамановского зонда, а Продукт В получили с использованием линейной скорости подачи акриловой кислоты. Подробные сведения относительно получения продуктов А и В показаны ниже после Таблицы 2.

Остальные 3 образца полимера, Продукт С, Продукт D и Продукт E, являются сравнительными.

Таблица 2

Образец полимера	среднее время дозирования регулятора ( $\bar{t}_{\text{дозирование}}$ ) * в (сек)	( $\bar{t}_{\text{дозирование}}$ )/ t1-t1,0	общее кол-во ГФН (г); общее количество АА (г)	Mn;Mw [г/моль] (PDI)	конверсия, где применяется условие [AA]/[PH] = XX ± 0,5	остаточная акриловая кислота [ч./млн]
Продукт А	20,100	0,92	124;1251	1147; 1783 (1,55)	85% (0,966)	128
Продукт В	20,160	0,92	124;1251	1157; 1820 (1,57)	85% (0,966)	135
Продукт С	17,100	0,95	74;1114	1806; 3284 (1,82)	85% (1,442)	74
Продукт D	19,020	0,91	41;1125	3186; 7388 (2,32)	85% (2,628)	178
Продукт Е	5,700	0,86	19;645	4497; 11434 (2,54)	85% (3,251)	6

Описание процесса получения Продукта А

Используемый аппарат:

Металлический реактор с якорной мешалкой; Объем реактора: 2,2 л

термостат Huber

3 диафрагменных насоса с контролем дозировки

рамановский зонд

Процедура:

В реактор заливали воду (420,3 г), и реактор 3 раза продували азотом под давлением 5 бар. Впоследствии воду нагревали до желаемой температуры реакции

95°C. Как только вода достигла желаемой температуры, в реактор дозировали 10,0 г раствора гипофосфита натрия (40% мас/мас). После дозирования гипофосфита натрия в реактор туда же добавили 2,7 г персульфата натрия (7% мас/мас). Такое дозирование гипофосфита натрия и персульфата натрия называлось предварительной загрузкой. Впоследствии через входное отверстие 1 в реактор в течение 5 часов 35 минут подавали 298,9 г раствора гипофосфита натрия (40% мас/мас), через входное отверстие 2 в течение периода 6 часов 5 минут подавали 1251,0 г акриловой кислоты, а через входное отверстие 3 в течение периода 6 часов 20 минут подавали 188,0 г раствора сульфата натрия (7% мас/мас). Три потока подачи сырья начинали одновременно. Подачу раствора гипофосфита натрия контролировали с помощью рамановского зонда, за счет чего обеспечивалось постоянство дозировок в течение всего периода дозирования. Дозирование акриловой кислоты было организовано таким образом, чтобы обеспечить контроль соотношения 58,5% содержания гипофосфита в течение периода подачи в реактор акриловой кислоты. Стратегией дозирования персульфата натрия устанавливается контроль соотношения 14,36% содержания акриловой кислоты в течение периода дозирования персульфата натрия. В течение всего процесса температуру поддерживали на уровне 95°C. Скорость мешалки поддерживали на уровне 150 об/мин до прекращения подачи акриловой кислоты, после чего эта скорость увеличивалась до 210 об/мин.

#### Описание процесса получения продукта В

##### Используемый аппарат:

Металлический реактор с якорной мешалкой; Объем реактора: 2,2 л

термостат Huber

3 диафрагменных насоса с контролем дозирования

##### Процедура:

В реактор заливали воду (421,0 г), и реактор 3 раза продували азотом под давлением 5 бар. Впоследствии воду нагревали до желаемой температуры реакции 95°C. Как только вода достигла желаемой температуры, в реактор дозировали 10,2 г раствора гипофосфита натрия (40% мас/мас). После дозирования гипофосфита натрия в реактор туда же добавили 2,7 г персульфата натрия (7% мас/мас). Такое дозирование гипофосфита натрия и персульфата натрия называлось

предварительной загрузкой. Впоследствии через входное отверстие 1 в реактор в течение 5 часов 36 минут подавали 298,8 г раствора гипофосфита натрия (40% мас/мас), через входное отверстие 2 в течение периода 6 часов 5 минут подавали 1251,4 г акриловой кислоты, а через входное отверстие 3 в течение периода 6 часов 20 минут подавали 188,0 г раствора сульфата натрия (7% мас/мас). Три потока подачи сырья начинали одновременно. Раствор гипофосфита натрия, акриловая кислота и персульфат натрия подаются в реактор, обеспечивая поддержание постоянной скорости подачи в течение соответствующих периодов дозирования. В течение всего процесса температуру поддерживали на уровне 95°C. Скорость мешалки поддерживали на уровне 150 об/мин до прекращения подачи акриловой кислоты, после чего эта скорость увеличивалась до 180 об/мин.

Продукты С–Е были получены аналогично продукту В.

Дополнительные образцы полимера были получены другим способом с использованием акриловой кислоты, бисульфита натрия и персульфата натрия. Массы акриловой кислоты, бисульфита натрия и персульфата натрия приведены в Таблице 3.

Таблица 3

Образец полимера	Акриловая кислота (г)	Бисульфит натрия (г); [%] из расчета на массу акриловой кислоты	Персульфат натрия (г); [%] из расчета на массу акриловой кислоты	Mn; Mw [г/моль] (PDI)
Продукт F	1006,30	187,0; [18,58]	10,269; [1,02]	1033; 3284 (3,18)
Продукт G	1140,40	120,04; [10,53]	11,627; [1,02]	1849; 3865 (2,09)
Продукт H	600,275	42,6904; [7,11]	6,128; [1,02]	2917; 6929 (2,38)

Все 3 образца полимера, Продукт F, Продукт G и продукт H, являются сравнительными.

Следующий сравнительный образец полимера включал коммерчески реализуемый продукт – (Продукт X) полиакриловую кислоту, полученную с использованием гипофосфита, но не способом, который предусмотрен настоящим

изобретением, имеющую  $M_n$  около 1250 г/моль,  $M_w$  около 2460 г/моль и PDI около 2,0.

Следующий сравнительный образец полимера включал коммерчески реализуемый (Продукт Y) – полиакриловую кислоту, полученную с использованием сульфита, но не способом, который предусмотрен настоящим изобретением, имеющую  $M_n$  около 1050 г/моль,  $M_w$  около 2050 г/моль и PDI около 2,0.

### Пример 1

#### Испытание на применение

Исходные растворы получали из всех образцов полимеров с концентрацией активного ингредиента 0,1%, приготовленных в деионизированной воде, и доводили pH до 7,0 разбавленным раствором гидроксида натрия.

#### Испытание 1. Испытание на ингибирование отложений сульфата кальция

Раствор NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> и полимера встряхивали в течение 24 часов при температуре 70°C на водяной бане. После фильтрования еще теплого раствора через фильтр millex с размером ячейки 0,45 микрон содержание Ca в фильтрате определяют комплексометрическим способом или с помощью Ca<sup>2+</sup>-селективного электрода, и путем сравнения до/после ингибирования CaSO<sub>4</sub> в % (см. формулу I).

#### Условия

Ca	2-2940 мг/л
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7200 мг/л
Na <sup>+</sup>	6400 мг/л
Cl <sup>-</sup>	9700 мг/л
Полимер	5 мг/л (100 %-ный)
Температура	90 °C
Время	24 часа
pH	8,0-8,5

#### Формула I:

$$\text{CaSO}_4 - \text{Ингибирование}[\%] = \frac{(\text{мг}(\text{CaO})_{\text{Образец}(24\text{ч})} - \text{мг}(\text{CaO})_{\text{Холост проба (24ч)}})}{(\text{мг}(\text{CaO})_{\text{Образец}(0\text{ч})} - \text{мг}(\text{CaO})_{\text{Холост проба (24ч)}})} * 100$$

### Испытание 2. Испытание на ингибирование отложений карбоната кальция

Раствор  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  и полимера встряхивается в течение 2 ч при температуре 70 °С на водяной бане. После фильтрования еще теплого раствора через фильтр *milex* с размером ячейки 0,45 микрон содержание Са в фильтрате определяют комплексометрическим способом или с помощью Са<sup>2+</sup>-селективного электрода, и путем сравнения до/после ингибирования  $\text{CaSO}_3$  в % (см. формулу II).

Са	2-215 мг/Л
Mg <sup>2+</sup>	43 мг/Л
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1220 мг/Л
Na <sup>+</sup>	460 мг/Л
Cl <sup>-</sup>	380 мг/Л
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	170 мг/Л
Полимер	3 мг/Л (100 %-ный)
Температура	70 °С
Время	2 часа
pH	8,0-8,5

Формула II:

$$\text{CaCO}_3 - \text{Ингибирование} [\%] = \frac{(\text{мг}(\text{CaO})_{\text{Образец}(2\text{ч})} - \text{мг}(\text{CaO})_{\text{Холост проба (2ч)}})}{(\text{мг}(\text{CaO})_{\text{Образец (0ч)}} - \text{мг}(\text{CaO})_{\text{Холост проба (2ч)}})} * 100$$

Следующие испытания 3-6 оценивают способность к диспергированию определенных кристаллических частиц в воде, чтобы установить, что на диспергируемость это не оказывает негативного влияния.

### Испытание 3. Испытание на дисперсию карбоната кальция

Сначала путем слияния растворов 100,00 г/л  $\text{CaCl}_2 * 6\text{H}_2\text{O}$  и 48,40 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  осаждают чистый карбонат кальция, который затем отделяют через бумагу, которая представляет собой ленточный фильтр.

10,0 г  $\text{CaCO}_3$  (< 100 микрон) в течение 10 минут перемешивают с водопроводной водой жесткостью 10°dH, которая содержит 12,5 ч./млн испытуемого полимера. В мерном цилиндре емкостью 1 л предел мутности до прозрачной воды считывается сразу и через 3 часа.

Формула III:

$$\text{CaCO}_3 - \text{Дисперсия} [\%] = \frac{\text{Значение через 3 ч}}{10}$$

Испытание 4. Оксид железа – испытание на дисперсию

0,1 г Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в течение 10 минут перемешивают с водопроводной водой жесткостью 10°dH, которая содержит 20 ч./млн тестируемого полимера. В мерном цилиндре емкостью 100 мл мутность определяют сразу и через 1 час с помощью устройства для измерения мутности в NTU (нефелометрические единицы измерения мутности).

Формула IV:

$$\text{Fe}^{3+} - \text{Дисперсия} [\%] = \frac{\text{Значение через 1 ч}}{\text{Значение на момент } t = 0} * 100\%$$

Испытание 5 – Каолин – испытание на дисперсию

0,1 г каолина в течение 10 минут перемешивают в полностью опресненной воде, содержащей 20 ч./млн испытуемого полимера. В мерном цилиндре емкостью 100 мл мутность определяют сразу и через 1 час с помощью устройства для измерения мутности в NTU (нефелометрические единицы измерения мутности).

Формула V:

$$\text{Каолин} - \text{Дисперсия} [\%] = \frac{\text{Значение через 1 ч}}{\text{Значение } t = 0} * 100\%$$

Испытание 6 – Испытание на дисперсию гидроксиапатита

0,6 г Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH в течение 10 минут перемешивают в водопроводной воде жесткостью 10°dH, которая содержит 100 ч./млн испытуемого полимера. В мерном цилиндре емкостью 100 мл мутность определяют сразу и через 1 час с помощью устройства для измерения мутности в NTU (нефелометрические единицы измерения мутности).

Формула VI:

$$\text{Гидроксилапатит – Дисперсия}[\%] = \frac{\text{Значение через 1ч}}{\text{Фактор 2,29}^*}$$

\*Внешний стандарт = 229/100

Результаты испытаний 1 – 6 представлены в Таблице 4.

Таблица 4

Дозировка	Ингибирование (%)		Дисперсия (%)			
	5 ч./млн.	3 ч./млн.	20 ч./млн.	20 ч./млн.	100 ч./млн.	12,5 ч./млн.
Испытание	1	2	4	5	6	3
Тип покрытия	CaSO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Каолин	Апатит	CaCO <sub>3</sub> (3ч)
Образец полимера						
Продукт X	70	91	25	53	28	66
Продукт F	71	93	44	52	25	69
Продукт A	97	98	43	44	36	66
Продукт B	96	100	42	46	27	50
Продукт C	57	85	37	48	27	67
Продукт G	51	74	36	47	19	58
Продукт H	46	57	25	54	14	61
Продукт D	48	64	24	51	17	62
Продукт E	47	54	28	53	6	56

Обзор испытаний 1–6

Полимеры по изобретению (Продукт А и Продукт В) с молекулярной массой Mw 1500-3000 г/моль, полученные способом с использованием гипофосфита, имеющим молярное соотношение [AA]/[PH] в период времени, в течение которого, по меньшей мере, 75% акриловой кислоты преобразуется и имеет значение x, которое является постоянным с точностью до ± 0,5 и находится в диапазоне от 0,8 до 2, демонстрируют значительно более эффективное ингибирование сульфата

кальция и карбоната кальция по сравнению с полимерами, полученными на аналогичных стадиях процесса с использованием гипофосфита, но имеющими молекулярную массу  $M_w$  выше заявленного диапазона 3000 г/моль, или с полимерами, которые не были получены выполнением аналогичных стадий способа по изобретению. Также очевидно, что полимеры по изобретению (Продукт А и Продукт В) демонстрируют улучшенное содержание  $Fe_2O_3$  в дисперсии при сравнении по результатам сравнительных испытаний. Во всех других испытаниях полимеры по изобретению (Продукт А и Продукт В) демонстрируют такой же хороший эффект, как и сравнительные полимеры.

## Пример 2

### Эксперименты по ингибированию отложений основных солей Ca/Mg (метод DSL) в соленых водных системах

Эффект ингибирования накипи полимеров по изобретению достигается за счет использования модифицированной версии устройства «Differential Scale Loop (DSL)» компании PSL Systemtechnik. Это «система блокировки труб», представляющая собой полностью автоматизированную лабораторную систему для исследования осадков и отложений солей в трубопроводах и водопроводах. В этом устройстве раствор А хлорида кальция/магния с раствором В бикарбоната натрия, содержащим испытуемый полимер, смешивается в модифицированном режиме работы при температуре 110 °С и удельном давлении 2 бар в точке смешивания в объемном соотношении 1:1 и прокачивается через испытательную трубку-капилляр из нержавеющей стали при постоянной температуре и постоянной скорости потока. В этом месте определяют перепад давления между точкой смешивания (началом трубки-капилляра) и концом трубки-капилляра. Увеличение перепада давления указывает на образование накипи основных солей кальция и магния (арагонита, гидромагнезита, брусита) внутри трубок-капилляров. Время, измеренное до повышения давления до определенного уровня (0,1 бар), является мерой ингибирующего действия используемого полимера в отношении образования накипи.

Конкретные условия испытаний:

Испытуемый раствор А:

CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4,41 г/Л
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	30,16 г/Л
KCl	1,13 г/Л
NaCl	29,466 г/Л

Испытуемый раствор В:

NaHCO <sub>3</sub>	1,01 г/Л
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,491 г/Л
KCl	1,13 г/Л
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11,63 г/Л
NaCl	29,466 г/Л

В результате:

Солесодержание: 45,000 ч./млн.

Ca <sup>2+</sup>	600 ч./млн.
Mg <sup>2+</sup>	1800 ч./млн.
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	370 ч./млн.
pH	8,5

Концентрация полимера после смешивания А и В: 2 мг/л (100%)

Длина трубки-капилляра:	2 м
Диаметр трубки-капилляра:	0,75 мм
Материал трубки-капилляра:	нержавеющая сталь
Температура:	110°C
Общая скорость потока:	5 мл/мин.
Давление в системе:	2 бар
Порог повышения давления:	0,1 бар
Макс. продолжительность испытаний:	300 мин.

Результаты

Результаты, демонстрирующие время повышения давления для каждого испытания, показаны в Таблице 5.

Таблица 5

Образец полимера	Время повышения давления на 0,1 бар, мин.
Без полимера	60
Модифицированный поликарбоксилат	180
Продукт Y	90
Продукт X	250
Продукт A	>300

Образец полимера согласно изобретению (продукт A) демонстрирует наиболее эффективное ингибирование образования накипи при достижении максимальной продолжительности испытания в 300 минут по сравнению с контрольным образцом или сравнительными продуктами.

Полимеры, использованные в Примере 3

Следующие образцы полимеров акриловой кислоты были получены путем полимеризации акриловой кислоты по способу, указанному в примерах по WO 2017134128, приведенных на страницах 13-15, с гипофосфитом натрия (ГФН) и персульфатом натрия, приведенными в Таблице 1, а также с конкретными параметрами процедуры и характеристиками полимера, которые представлены в Таблице 2.

Таблица 6

Образец полимера	ГФН [%] из расчета на массу акриловой кислоты	Персульфат натрия [%] из расчета на массу акриловой кислоты	Mw (г/моль)	PDI (Mw/Mn)
Продукт A	Как показано в Таблице 1 и 2			
Продукт J	6,5	1,0	1160	1,9
Продукт K	6,63	1,10	3165	1,9
Продукт D	Как показано в Таблице 1 и 2			

Продукт А и Продукт J представляют собой полимеры акриловой кислоты, которые подпадают под действие пункта 1 формулы изобретения. Продукт J получили при температуре 108°C, что выше, чем температура, используемая для получения продукта А, в результате чего обеспечивалась более низкая среднемассовая молекулярная масса ( $M_w$ ). Ожидалось, что соотношение  $[AA]/[PH]$  для, по меньшей мере, 75%-ной конверсии акриловой кислоты для Продукта J будет находиться в диапазоне 0,8-2,0.

Остальные 2 образца полимера (Продукт К и Продукт D) являются сравнительными.

Следующий образец полимера получили другим способом с использованием акриловой кислоты, бисульфита натрия и персульфата натрия. Массы акриловой кислоты, бисульфита натрия и персульфата натрия приведены в Таблице 7.

Таблица 7

Образец полимера	Бисульфит натрия [%] из расчета на массу акриловой кислоты	Персульфат натрия [%] из расчета на массу акриловой кислоты	$M_w$ (г/моль)	PDI ( $M_w/M_n$ )
Продукт L	7,11	1,02	6171	

Образец полимера Продукт L является сравнительным.

Следующий сравнительный образец полимера включал коммерческий реализуемый продукт (Продукт Z) - полиакриловую кислоту, полученную с использованием бисульфита, а не способом, который предусмотрен настоящим изобретением, и этот продукт имел  $M_w$  около 5000 г/моль и PDI около 2,4.

### Пример 3

#### Испытание работы предлагаемого применения

Исходные растворы образцов полимера получали в соответствии с Примером 1.

Испытание 1 – Испытание на ингибирование отложений сульфата кальция

Исследуемые растворы: в качестве воды всегда использовали сверхчистую воду.

0,1% раствор полимера, доведенный до pH 7,0 с помощью NaOH или HCl.

#### Раствор I

15,00г            NaCl

42,60г            Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Залито водой до 2л

#### Раствор II

15г                NaCl

43,22г            CaCl<sub>2</sub> \* 2 H<sub>2</sub>O

Залито водой до 2л

#### Буферный раствор pH 10

108г              NH<sub>4</sub>Cl

700mL            NH<sub>4</sub>OH (25%-ный)

Залито водой до 2л

#### Кондиционирующий раствор Ca-ISE

0,277г            CaCl<sub>2</sub>

Залито водой до 250 мл

#### Эффективность

Для каждого полимера выполняли тройное определение. 50 г раствора I поместили в полиэтиленовый стаканчик емкостью 180 мл. Добавили 500 мкл 0,1% раствора полимера (5 ч./млн в полном испытательном растворе) и 50 г раствора II. 1 мл раствора образца добавили к 100 мл сверхчистой воды и определили количество Ca<sup>2+</sup> титрованием. Образец закрыли и хранили при желаемой испытательной температуре в течение 24 часов, встряхивая его на 70 об/мин. Через 24 ч стаканчик сняли с водяной бани и сразу же около 10 мл теплого раствора одноразовым шприцем отфильтровали через фильтр Milex (0,45 мкм) на пенициллиновое стекло. 1 мл отфильтрованного раствора проанализировали титрованием.

Формула I:

$$\text{CaSO}_4 - \text{Ингибирование}[\%] = \frac{(\text{мг}(\text{CaO})_{\text{Образец}(24\text{ч})} - \text{мг}(\text{CaO})_{\text{Холост проба (24ч)}})}{(\text{мг}(\text{CaO})_{\text{Образец}(0\text{ч})} - \text{мг}(\text{CaO})_{\text{Холост проба (24ч)}})} * 100$$

Испытание 2 – Испытание на ингибирование отложений карбоната кальция

Исследуемые растворы: В качестве воды всегда использовали сверхчистую воду.

0,1% раствор полимера, доведенный до pH 7,0 с помощью NaOH или HCl.

Раствор I

3,154г            CaCl<sub>2</sub> \* 2 H<sub>2</sub>O

1,76г            MgSO<sub>4</sub> \* 7 H<sub>2</sub>O

Залито водой до 2л

Раствор II

6,72г            NaHCO<sub>3</sub>

Залито водой до 2л

Буферный раствор pH 10

108г            NH<sub>4</sub>Cl

700mL        NH<sub>4</sub>OH (25%-ный)

Залито водой до 2л

Кондиционирующий раствор Ca-ISE

0,277г        CaCl<sub>2</sub>

Залито водой до 250 мл

Эффективность

Для каждого полимера выполняли тройное определение. 50 г раствора I поместили в полиэтиленовый стаканчик емкостью 180 мл. Добавили 300 мкл 0,1% раствора полимера (3 ч./млн в полном испытательном растворе) и 50 г раствора II. 1 мл раствора образца добавили к 100 мл сверхчистой воды и определили количество Ca<sup>2+</sup> титрованием. Образец закрыли и хранили при желаемой испытательной температуре в течение 2 часов, встряхивая его на 70 об/мин. Через 2 ч стаканчик сняли с водяной бани и сразу же около 10 мл теплого раствора

одноразовым шприцем отфильтровали через фильтр Milex (0,45 мкм) на пенициллиновое стекло. 5 мл отфильтрованного раствора проанализировали титрованием.

Испытание 3 – Испытание на дисперсию карбоната кальция

Получение дисперсии осажденного карбоната кальция

Раствор А: 67,12 г  $\text{CaCa}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворили в 400 мл сверхчистой воды. После растворения объем раствора довели до 1000 г сверхчистой водой.

Раствор В: 48,40 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  растворили в 400 мл сверхчистой воды. После растворения объем раствора довели до 1000 г сверхчистой водой.

Осаждение: Раствор А вылили в химический стакан емкостью 3 л и перемешали со скоростью около 600 об/мин. К этому раствору добавили раствор В. Объединенный раствор отфильтровали через ленточный фильтр. Образовавшийся в результате этого фильтре осадок просушили при  $125^\circ\text{C}$  в течение, по меньшей мере, 2 часов. После этого осадок на фильтре измельчили. Порошок просеивали в течение 10 минут (амплитуда 1,50), используя набор сит 400 мкм, 200 мкм, 100 мкм.

Метод: 1000 г воды (жесткость  $10^\circ\text{dH}$ ) налили в химический стакан емкостью 2 л. К воде добавляли 1,25 мл 1% раствора полимера (12,5 ч./млн из расчета на  $\text{CaCO}_3$ ). В воду добавили  $\text{CaCO}_3$  и перемешивали в течение 10 минут примерно при 500 об/мин. По истечении установленного времени раствор переместили в мерный цилиндр объемом 1 л. Сразу через 3 часа измерили предел мутности/воды.

Формула III:

$$\text{CaCO}_3 - \text{Дисперсия} [\%] = \frac{\text{Значение через 3ч}}{10}$$

Испытание 4 – Оксид железа – испытание на дисперсию

Метод: 0,1 г оксида железа (III) поместили в химический стакан емкостью 150 мл и добавили 98 мл воды (жесткость  $10^\circ\text{dH}$ ). В стакане использовали магнитную мешалку, и содержимое перемешивали при 700 об/мин. Добавили раствор полимера, который необходимо было протестировать (20 ч./млн или 2,0 мл раствора полимера 0,1%). Раствор перемешивали в течение 10 минут при  $-78^\circ\text{C}$ .

Незадолго до истечения установленного времени 1 мл смеси образцов извлекли и переместили в круглую кювету объемом 10 мл (11 мм), затем заполняли ее 4 мл сверхчистой воды. Измерение проводили немедленно с использованием мутномера Nach Lange 2100AN. Раствор переместили в смесительный цилиндр емкостью 100 мл и закрыли. Через один час при объеме в 80 мл отобрали пробу объемом 1 мл.

Формула IV:

$$\text{Fe}^{3+} - \text{Дисперсия} [\%] = \frac{\text{Значение через 1 час}}{\text{Значение на момент } t = 0} * 100$$

Испытание 5 – Каолин – испытание на дисперсию

Метод: 0,1 г каолина («Speswhite»)/ («ОТ 82») добавили в химический стакан емкостью 150 мл (Haiphong), в который добавили 98 мл сверхчистой воды. Стакан поместили на магнитную мешалку и содержимое перемешивали при 700 об/мин. К смеси добавили раствор испытуемого полимера (20 ч./млн или 2,0 мл 0,1% раствора полимера). Все это перемешивали в течение 10 минут. Незадолго до истечения установленного времени 1 мл смесь образцов извлекли и переместили в круглую кювету объемом 10 мл (11 мм), затем заполняли ее 4 мл сверхчистой воды. Измерение проводили немедленно с использованием мутномера Nach Lange 2100AN. Раствор переместили в смесительный цилиндр емкостью 100 мл и закрыли. Через один час при объеме в 80 мл отобрали пробу объемом 1 мл.

Формула V:

$$\text{Каолин} - \text{Дисперсия} [\%] = \frac{\text{Значение через 1 час}}{\text{Значение } t = 0} * 100\%$$

Испытание 6 – Испытание на дисперсию гидроксиапатита

0,6 г гидроксиапатита поместили в химический стакан емкостью 150 мл (высокая форма) и добавили к нему 99 мл воды (жесткость 10°dH). Стакан поместили на магнитную мешалку и содержимое перемешивали при 700 об/мин. К смеси добавили раствор испытуемого полимера (100 ч./млн или 1,0 мл 1,0% раствора полимера). Смесь перемешивали в течение 10 мин. Незадолго до истечения установленного времени 1 мл смесь образцов извлекли и переместили в круглую кювету объемом 10 мл (11 мм), затем заполняли ее 4 мл сверхчистой воды. Измерение проводили немедленно с использованием мутномера Nach Lange

2100AN. Раствор переместили в смесительный цилиндр емкостью 100 мл и закрыли. Через один час при объеме в 80 мл отобрали пробу объемом 1 мл.

Формула VI:

$$\text{Гидроксилпатит – Дисперсия}[\%] = \frac{\text{Значение через 1 час}}{\text{Фактор 2,29*}}$$

\*Внешний стандарт = 229/100

Результаты испытаний 1 – 6 представлены в Таблицах 8-14.

Таблица 8

CaSO4 Ингиб. 5 ч./млн. полимера	Ингибирование сульфата кальция [%]			
	70 °C	80°C	90°C	95°C
Продукт Z	17%	13%	9%	8%
Продукт D	18%	14%	9%	7%
Продукт K	32%	16%	12%	12%
Продукт J	78%	31%	26%	14%
Продукт L	22%	13%	10%	9%
Продукт A	71%	24%	18%	14%

Таблица 9

CaCO3 Ингиб. 3 ч./млн. полимера	Ингибирование карбоната кальция [%]			
	70 °C	80°C	90°C	95°C
Продукт Z	64%	38%	45%	33%
Продукт D	64%	30%	39%	30%
Продукт K	80%	52%	58%	42%
Продукт J	86%	67%	72%	54%
Продукт L	68%	38%	48%	35%
Продукт A	84%	65%	69%	52%

Таблица 10

Дисперсия карбоната кальция							
Полимер 12,5 ч./млн.	Холост.	Продукт Z	Продукт D	Продукт К	Продукт J	Продукт L	Продукт А
Значение в данный момент	100	100	100	100	100	100	100
Значение через 3ч	100	700	620	650	650	610	620
%	10	70	62	65	65	61	62

Таблица 11

Дисперсия оксида железа							
Полимер 20 ч./млн.	Холост.	Продукт Z	Продукт D	Продукт К	Продукт J	Продукт L	Продукт А
Значение в данный момент	751	915	719	936	828	610	647
Значение через 1ч	173	470	358	489	485	313	376
%	23	51	50	52	59	51	58

Таблица 12

Каолин: Speswhite, Imerys							
Полимер 20 ч./млн.	Холост.	Продукт Z	Продукт D	Продукт К	Продукт J	Продукт L	Продукт А
Значение в данный момент	58,4	73,9	80,3	71,9	69,9	82,1	72,5
Значение через 1ч	22,7	53,1	60,7	54,9	51	64,9	56,4
Диспергир уемость [%]	39	72	76	76	73	79	78

Таблица 13

Каолин: OT 82, Sedlecky							
Полимер 20 ч./млн.	Холост.	Продукт Z	Продукт D	Продукт К	Продукт J	Продукт L	Продукт А
Значение в данный момент	59	58,9	60	58,1	63,8	58,1	59,2
Значение через 1ч	32,2	40,1	50,5	45,8	43,6	46,7	50,1
Диспергир уемость [%]	55	68	84	79	68	80	85

Таблица 14

Гидроксипатит кальция							
Полимер 100 ч./млн.	Холост.	Продукт Z	Продукт D	Продукт К	Продукт J	Продукт L	Продукт А
Значение в данный момент	248	264	271	265	264	271	266
Значение через 1ч	3,51	61,1	75,7	73,5	78,7	65,8	87,4
%	2	27	33	32	34	29	38

Результаты, показанные в Таблицах 8 и 9, иллюстрируют сополимеры по изобретению. Продукты А и J обеспечивают улучшенное ингибирование отложений как для сульфата кальция, так и для карбоната кальция при любой из температур 70°C, 80°C, 90°C и 95°C при сравнении со сравнительными продуктами. Эта тенденция четко видна для обоих продуктов по изобретению.

Результаты, представленные в Таблицах 10-14, также показали, что продукты по изобретению (Продукты А и J) продемонстрировали хорошую диспергируемость в отношении ряда неорганических субстратов и сопоставимы со сравнительными продуктами.

## Формула изобретения

1. Применение водного раствора полимера акриловой кислоты для ингибирования образования накипи в системе опреснения, **отличающееся тем**, что полимер акриловой кислоты, полученный способом полимеризации акриловой кислоты при подаче со свободнорадикальным инициатором в присутствии гипофосфита в воде в качестве растворителя, которое включает

- (i) первоначальную загрузку воды и водного раствора гипофосфита и, при необходимости, акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров и, при необходимости, инициатора,
- (ii) добавление акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров, водного раствора свободнорадикального инициатора и водного раствора гипофосфита,
- (iii) добавление основания в водный раствор после прекращения подачи акриловой кислоты,

причем содержание сомономеров не превышает 30 мас.% из расчета на общее содержание мономеров, причем акриловая кислота, водный раствор свободнорадикального инициатора и водный раствор гипофосфита добавляются таким образом, что молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  в период времени, в течение которого преобразуется, по меньшей мере, 75% акриловой кислоты и имеет значение  $x$ , которое является постоянным с точностью до  $\pm 0,5$  и находится в диапазоне от 0,8 до 2,

причем полимер акриловой кислоты имеет среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  от 1000 до 3000 г/моль,

причем система опреснения включает, по меньшей мере, одну систему из группы, состоящей из многостадийной флеш-дистилляции (МСФД), по меньшей мере, одной многоколонной дистилляции (МКД) и обратного осмоса (ОО).

2. Применение по п. 1 для ингибирования образования накипи в результате присутствия солей кальция и/или солей магния в системе опреснения.

3. Применение по п. 1 или п. 2 для предотвращения образования накипи от присутствия сульфата кальция в системе опреснения.

4. Применение по любому из пп. 1 - 3, **отличающееся тем**, что система опреснения представляет собой высокотемпературную систему опреснения.

5. Применение по любому из пп. 1 - 4, **отличающееся тем**, что система опреснения работает при температуре, которая, по меньшей мере, на 10% выше, предпочтительно, по меньшей мере, на 15% выше, чем стандартная средняя температура, принятая для этой системы опреснения.

6. Применение по любому из пп. 1 - 5, **отличающееся тем**, что система опреснения включает, по меньшей мере, одну многостадийную флеш-дистилляцию (МСФД), которая работает при температуре, по меньшей мере, 120°C, предпочтительно, по меньшей мере, 125°C и более предпочтительно, по меньшей мере, 130°C, и еще более предпочтительно, по меньшей мере, 140°C.

7. Применение по любому из пп. 1 - 6, **отличающееся тем**, что система опреснения включает, по меньшей мере, одну многоколонную дистилляцию (МКД), которую выполняют при температуре, по меньшей мере, 80°C, предпочтительно, по меньшей мере, 85°C и более предпочтительно, по меньшей мере, 90°C.

8. Применение по любому из пп. 1 - 4, **отличающееся тем**, что система опреснения представляет собой систему опреснения обратного осмоса (ОО), содержащую мембрану обратного осмоса (ОО).

9. Применение по любому из пп. 1 - 8, **отличающееся тем**, что этап (i) включает инициатор.

10. Применение по любому из пп. 1 - 9, **отличающееся тем**, что этап (i) не включает ни акриловую кислоту, ни один или более этиленненасыщенных сомономеров.

11. Применение по любому из пп. 1 - 10, **отличающееся тем**, что указанный процесс полимеризации акриловой кислоты включает непрерывное добавление с постоянной или изменяющейся скоростью дозирования или прерывистое добавление общего количества  $m_1$  акриловой кислоты в течение периода времени  $(t_1-t_{1,0})$ , общего количества  $m_2$  раствора свободнорадикального инициатора в течение периода времени  $(t_2-t_{2,0})$  и общего количества  $m_3$  водного раствора гипофосфита в течение периода времени  $(t_3-t_{3,0})$ , и полимеризация происходит в течение периода времени  $(t_4-t_{4,0})$ , причем моменты времени  $t_{1,0}$ ,  $t_{2,0}$  и  $t_{3,0}$  определяют начало подачи соответствующих потоков сырья, а  $t_{4,0}$  определяет начало полимеризации.

12. Применение по любому из пп. 1 - 11, **отличающееся тем**, что средний по времени момент дозирования раствора гипофосфита

$$\bar{t}_{\text{дозирования}} = \frac{1}{m_3} \int_{t_{3,0}}^{t_3} (d(t) * t) dt$$

составляет от 0,3 до 0,47 от общего времени подачи акриловой кислоты  $(t_1-t_{1,0})$ .

13. Применение по любому из пп. 1 - 12, **отличающееся тем**, что молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  за период времени, в течение которого преобразуется, по меньшей мере, 75% акриловой кислоты, составляет  $1,0 \pm 0,5$ .

14. Применение по любому из пп. 1 - 13, **отличающееся тем**, что общее время подачи раствора гипофосфита  $t_3-t_{3,0}$  составляет от 80 до 500 мин.

15. Применение по любому из пп. 1 - 14, **отличающееся тем**, что подачу всех потоков сырья начинают одновременно.

16. Применение по любому из пп. 1 - 15, **отличающееся тем**, что общее количество раствора гипофосфита, добавленного способом полимеризации акриловой кислоты, составляет, по меньшей мере, 7,5% из расчета на сухую массу гипофосфита на сухую массу акриловой кислоты.

17. Применение по любому из пп. 1 - 16, **отличающееся тем**, что сополимеризуются до 30 мас.% сомономеров, выбранных из группы, состоящей из

метакриловой кислоты, малеиновой кислоты, малеинового ангидрида, винилсульфоновой кислоты, аллилсульфоновой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты.

18. Применение по любому из пп. 1 - 17, **отличающееся тем**, что полимеризацию выполняют в атмосфере инертного газа.

19. Применение по любому из пп. 1 - 18, **отличающееся тем**, что водный раствор полимера акриловой кислоты имеет общее содержание фосфора, равное органическому и, возможно, органически связанному фосфору, причем

- (a) первая часть фосфора присутствует в виде фосфинатных групп, связанных в полимерной цепи,
- (b) вторая часть фосфора присутствует в форме фосфинатных и/или фосфонатных групп, связанных на конце полимерной цепи,
- (c) третья часть фосфора может присутствовать в виде растворенных неорганических солей фосфора,

причем, по меньшей мере, 86% общего содержания фосфора присутствует в виде фосфинатных или фосфонатных групп, связанных в полимерной цепи или на конце полимерной цепи акриловой кислоты.

20. Применение по любому из пп. 1 - 19, **отличающееся тем**, что полимер акриловой кислоты имеет значение К не более 18.

21. Применение по любому из пп. 1 - 20, **отличающееся тем**, что количество растворенных неорганических солей фосфора из расчета на содержание полимера составляет  $\leq 0,5\%$ .

22. Применение по любому из пп. 1 - 21, **отличающееся тем**, что индекс полидисперсности полимера акриловой кислоты  $M_w/M_n$  составляет  $\leq 2,0$ .

23. Применение по любому из пп. 1 - 22, **отличающееся тем**, что полимер акриловой кислоты, полученный способом полимеризации акриловой кислоты при загрузке со свободнорадикальным инициатором в присутствии гипофосфита в воде в качестве растворителя, который включает

- (i) первоначальную загрузку воды и водного раствора гипофосфита и, при необходимости, инициатора,

- (ii) добавление акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров, водного раствора свободнорадикального инициатора, водного раствора гипофосфита,
- (iii) добавление основания в водный раствор после прекращения подачи акриловой кислоты,

причем содержание сомономеров не превышает 30 мас.% из расчета на общее содержание мономеров,

причем акриловая кислота, водный раствор свободнорадикального инициатора и водный раствор гипофосфита добавляют таким образом, что молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  в период времени, в течение которого преобразуется, по меньшей мере, 75% акриловой кислоты и имеет значение  $x$ , которое является постоянным с точностью до  $\pm 0,5$  и находится в диапазоне от 0,9 до 1,1, предпочтительно 1,0, причем полимер акриловой кислоты имеет среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  от 1000 до 2500 г/моль,

причем система опреснения содержит, по меньшей мере, одну группу, включающую, по меньшей мере, одну многостадийную флеш-дистилляцию (МСФД), которая работает при температуре, по меньшей мере, 112°C, предпочтительно, по меньшей мере, 120°C;

по меньшей мере, одну многоколонную дистилляцию (МКД), которую выполняют при температуре, по меньшей мере, 70°C, предпочтительно, по меньшей мере, 80°C;

и обратный осмос (ОО), содержащий мембрану обратного осмоса (ОО).

24. Применение по любому из пп. 1 - 23, **отличающееся тем**, что полимер акриловой кислоты, полученный способом полимеризации акриловой кислоты при загрузке со свободнорадикальным инициатором в присутствии гипофосфита в воде в качестве растворителя, который включает

- (i) первоначальную загрузку воды и водного раствора гипофосфита и инициатора,
- (ii) добавление акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных

сомономеров, водного раствора свободнорадикального инициатора, водного раствора гипофосфита,

- (iii) добавление основания в водный раствор после прекращения подачи акриловой кислоты,

причем содержание сомономеров не превышает 30 мас.% из расчета на общее содержание мономеров, причем акриловая кислота, водный раствор свободнорадикального инициатора и водный раствор гипофосфита добавляют таким образом, что молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  в период времени, в течение которого преобразуется, по меньшей мере, 75% акриловой кислоты и имеет значение  $x$ , которое является постоянным с точностью до  $\pm 0,25$  и составляет 1,0, отличающееся тем, что полимер акриловой кислоты имеет среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  от 1000 до 2500 г/моль, причем система опреснения включает, по меньшей мере, одну систему из группы, состоящей из многостадийной флеш-дистилляции (МСФД), которая работает при температуре, по меньшей мере, 80°C, и обратного осмоса (ОО), содержащего мембрану обратного осмоса (ОО).

25. Способ опреснения соленой воды в системе опреснения, включающий:

- a) добавление водного раствора полимера акриловой кислоты для ингибирования образования накипи в системе опреснения;
- b) прохождение соленой водой, по меньшей мере, одного этапа опреснения, причем полимер акриловой кислоты получают способом полимеризации акриловой кислоты в режиме подачи со свободнорадикальным инициатором в присутствии гипофосфита в воде в качестве растворителя, который включает

- (i) первоначальную загрузку воды и водного раствора гипофосфита и, при необходимости, акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров и, при необходимости, инициатора,

- (ii) добавление акриловой кислоты в кислой ненейтрализованной форме, при необходимости, одного или более этиленненасыщенных сомономеров, водного раствора свободнорадикального инициатора, водного раствора гипофосфита,

- (iii) добавление основания в водный раствор после прекращения подачи акриловой кислоты,

причем содержание сомономеров не превышает 30 мас.% из расчета на общее содержание мономеров, причем акриловая кислота, водный раствор свободнорадикального инициатора и водный раствор гипофосфита добавляются таким образом, что молярное соотношение  $x$  акриловой кислоты и связанного фосфором водорода  $[AA]/[PH]$  в период времени, в течение которого преобразуется, по меньшей мере, 75% акриловой кислоты и имеет значение  $x$ , которое является постоянным с точностью до  $\pm 0,5$  и находится в диапазоне от 0,8 до 2,

причем полимер акриловой кислоты имеет среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  от 1000 до 3000 г/моль,

причем система опреснения включает, по меньшей мере, одну систему из группы, состоящей из многостадийной флеш-дистилляции (МСФД), по меньшей мере, одной многоколонной дистилляции (МКД) и обратного осмоса (ОО).

26. Способ по п. 25, включающий любой из признаков любого из пп. 2 - 24.