

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010-424**
(22) Přihlášeno: **28.05.2010**
(40) Zveřejněno: **16.11.2011**
(Věstník č. 46/2011)
(47) Uděleno: **06.10.2011**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **16.11.2011**
(Věstník č. 46/2011)

(11) Číslo dokumentu:

302 805

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C23F 11/167 (2006.01)
C02F 5/14 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
GB 1325085; GB 1329138; WO 0164006 A2; RU 2356927; CZ 246448.

(73) Majitel patentu:
Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 6, CZ

(72) Původce:
Macák Jan Doc. Ing. CSc., Loděnice, CZ
Janda Václav Prof. Ing. CSc., Praha 6, CZ
Vošta Jan Doc. Ing. CSc., Praha 8 - Kobylisy, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Květoslava Kubíčková, Doubravčická 2201, Praha
10, 10000

(54) Název vynálezu:
**Odstraňování nánosů a inhibice koroze na
teplosměnných plochách energetických zařízení**

(57) Anotace:
Při způsobu odstraňování nánosů na teplosměnných plochách energetických zařízení a inhibice koroze těchto zařízení, v nichž se používá vodní médium, s obvykle upraveným pH do alkalické oblasti, se k vodnímu médiu při kontinuálním čištění přidávají organofosfonové kyseliny v množství 2 až 5 mg na 1 litr oběhového a/nebo chladicího média, které zabrání vyloučení úsad karbonátové povahy na teplosměnných plochách, nebo je svou reakcí s vápenatými a hořečnatými ionty případně i vyčistí, a látky chelatační povahy vybrané ze skupiny tvořené kyselinou nitrilotrioctovou (NTA), kyselinou ethylendiamintetraoctovou (EDT), kyselinou hydroxyethylendiamintrioctovou (HEDTA), kyselinou diethylentriaminpentaoctovou (DTPA), kyselinou etylendiamin tetrafosfonovou, nebo jejich solemi, v množství 5 až 10 mg na 1 litr oběhového média a/nebo chladicího média, a dále polyakrylamidy v množství 0.5 až 10 mg na 1 litr chladicího média. Dále je výhodné přidávat 10% oktadecylaminovou emulzi, zinečnatý anion nebo, zejména u parogenerátorů jaderných, peroxid vodíku.

CZ 302805 B6

Odstraňování nánosů a inhibice koroze na teplosměnných plochách energetických zařízení

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu odstraňování nánosů na teplosměnných plochách energetických zařízení a inhibice koroze těchto zařízení i s nutnou úpravou pH chladicí vody do alkalické oblasti.

Energetika, chemický průmysl, petrochemie, potravinářský průmysl a jiné se neobejdou bez chlazení technologických zařízení a to jak celých celků (energetika), tak o chlazení částí technologických zařízení, jako např. chlazení výrobků v potravinářském průmyslu, například v pivovarnictví, dále například v petrochemii, kde se jedná o chlazení některých produktů, respektive výrobků v celé složité další výrobě. Do této skupiny patří také chladicí okruhy, tak zvané klimatizační, které disponují teplosměnnými plochami a jsou jednak cirkulační uzavřené, nebo částečně uzavřené a nebo jsou to chladicí okruhy průtočné. Na teplosměnných plochách se vytváří vrstva složená jednak z korozních produktů a jednak z karbonátů.

Uvedené technologické procesy a i další technologie potřebují ke své existenci a provozu teplo, které je dodáváno parou, která se vyrábí v celé řadě různých druhů kotlů horkovodních i parovodních. Pro větší hodnoty tlaku a teploty páry se pára vyrábí v zařízeních, která definujeme jako parní generátory, která vyrábí páru vysokých parametrů (tlak a teplota) a můžeme zde zahrnout i jaderné parogenerátory.

Voda je zde jako pracovní, teponosné a chladicí médium a musí se chovat tak, aby eventuálními nánosy nezhoršovala přestup tepla, nezhoršovala čerpací práci, a nezpůsobovala nánosy, které mohou vést až k havarijnímu tečení materiálu, způsobenému nedokonalým chlazením a pod.

Dosavadní stav techniky

V chladicích okruzích na teplosměnných plochách se tvoří vodní kámen a spolu s produkty korozních reakcí tvoří tzv. inkrust na těchto plochách. Inkrust se tvoří v určité menší míře v celém chladicím okruhu. Tento produkt koroze a vodní kámen – inkrust zhoršuje přestup tepla na teplosměnných plochách, zhoršuje proudění a zmenšením průměru trubek zvyšuje tak čerpací práci.

Je proto snahou chladicí okruhy s teplosměnnými plochami kondicionovat a pokusit se o omezení obou reakcí, tj. korozní i reakce vedoucí k tvorbě vodního kamene, resp. vytvořit příměsi do chladicího média k omezení těchto obou nežádoucích jevů.

Podobná situace, ale za jiných teplotních parametrů, respektive teplotních toků je při provozu různých druhů kotlů horkovodních i parovodních. Pro větší hodnoty tlaku a teploty páry se pára vyrábí v zařízeních, která definujeme jako parní generátory. U všech těchto energetických zařízení i u jaderných parogenerátorů je snaha o čistotu teplosměnných ploch.

Prvým krokem, který je nutno udělat pro vytvoření podmínek tak, aby teplosměnné plochy při provozu zůstaly čisté, je úprava vody, která je zde jako pracovní, teponosné a chladicí médium. Je to především úprava pH, neboť je známo, že protikorozi odolnost se zvyšuje se zvýšením pH do alkalické oblasti, což se uplatní zejména pro okruhy uzavřené.

Pro okruhy otevřené, resp. částečně otevřené je důležitá kontrola látek, které váží Ca^{2+} a Mg^{2+} ionty, tj. hydrogenkarbonátů.

Patent GB 1329138 popisuje prostředek pro inhibici koroze teplovodních systémů energetických zařízení a jaderných parogenerátorů, který obsahuje N-alkyl sulfonylglycin nebo N-p-toluen-

sulfonylglycin, ester kyseliny borité nebo fosforečné, rozpustnou sůl divalentního kovu a ve vodě rozpustné chelatační činidlo, například EDTA nebo aminoalkylfosfonové kyseliny.

- 5 Dokument GB 1325085 popisuje prostředek, který obsahuje zinečnaté popřípadě kamenaté soli, polymerní materiál na bázi lignosulfonanu a chelatační činidlo na bázi aminoalkylfosfonových kyselin.

- Podle způsobu použití můžeme rozlišit vodu jako médium pracovní a teplotnosné-oběhové, kterým se rozumí médium proudící parovodním okruhem energetického bloku. Chladicím médiem se rozumí vodní médium, zejména pro klimatizační okruhy také pro chladicí okruhy velkých energetických celků, respektive bloků, kdy se pára po odevzdání práce a tepla v turbíně chladí na kondenzát.

15 Podstata vynálezu

- Uvedené nedostatky a známé prostředky vylepšuje způsob odstraňování nánosů na teplosměnných plochách energetických zařízení a inhibice koroze těchto zařízení, v nichž se používá vodní médium s obvykle upraveným pH do alkalické oblasti. Podle vynálezu řešení spočívá v tom, že se při kontinuálním čištění k vodě s upraveným pH přidávají organofosfonové kyseliny v množství 2 až 5 mg na 1 litr oběhového a/nebo chladicího média, které zabrání vyloučení úsad karbonátové povahy na teplosměnných plochách, nebo je svou reakcí s vápenatými a hořečnatými ionty případně i vyčistí. Dále se přidávají látky chelatační povahy vybrané ze skupiny tvořené kyselinou nitrilotrioctovou (NTA), kyselinou ethylendiamintetraoctovou (EDT), kyselinou hydroxyethylendiamintrioctovou (HEDTA), kyselinou diethylentriaminpentaoctovou (DTPA), kyselinou ethylendiamin tetrafosfonovou, nebo jejich solemi, v množství 5 až 10 mg na 1 litr oběhového a/nebo chladicího média, které jsou nápomocny též k vytvoření ochranné vrstvy oxidů železa na ocelových, teplosměnných plochách. Pro urychlení sedimentace koloidních látek v zásobnících nebo vanách v chladicích okruzích a zlepšení proudění média se dále přidávají polyakrylamidy v množství 1 až 10 mg na 1 litr chladicího média, které mohou působit i sequestračně.

- V energetických systémech, kde se vyrábí pára, tj. v kotlích a parních generátorech se dále k inhibici koroze přidává hmotnostně 10% okta-decylaminová emulze v množství 1 až 10 mg na 1 litr napájecí vody pro oběhové médium.

- V energetických systémech se do chladicích okruhů k inhibici koroze přidává zinečnatý kation v množství 1 až 5 mg na 1 litr chladicího média.

- 40 Pro jaderné parogenerátory a přehřívákové systémy klasických elektráren vyrobených z nerezové oceli, které prospívá oxidační prostředí, se při procesu čištění organofosfonovými kyselinami a látkami chelatační povahy přidává pro finální zlepšení charakteru povrchu pasivačním procesem peroxid vodíku v koncentraci 0,1 až 0,5 % hmotn.

- 45 Po ukončení operace čištění se u oběhového média a pokud je to možné i u chladicího média upraví pH do alkalické oblasti.

- Pro provozovatele výše uvedených energetických a chladicích zařízení je vhodný přípravek k odstraňování nánosů na teplosměnných plochách a inhibici koroze, který obsahuje samostatně balenou organofosfonovou kyselinu v množství až 5 kg, která se dává v množství 2 až 5 mg na 1 litr oběhového a/nebo chladicího média, a sodnou sůl ethylendiamintetraoctové kyseliny v množství až 5 kg, která se dává v množství 5 až 10 mg na 1 litr oběhového a/nebo chladicího cirkulujícího média.

Další přípravek obsahuje hmotn. 10% vodnou emulzi okta decylaminu, který se dává v množství 1 až 10 mg na 1 litr napájecí vody pro oběhové médium a jeho použití je vhodné při odstavení zařízení, kdy zhydrofobněním velmi účinně chrání povrch před atmosférickou korozi.

- 5 Další přípravek obsahuje polyakrylamid v množství až 3 kg, který se dává v množství 0,5 až 10 mg na 1 litr chladicího média.

10 Organofosfonové kyseliny zabraňují vyloučení úsad karbonátové povahy na teplosměnných plochách, nebo je svou reakcí s vápenatými a hořečnatými ionty případně i vyčistí. Polyakrylamidy navíc působí v roztoku jako zatěžkávadla, která umožní zrychlení sedimentace koloidních látek v zásobnících nebo vanách v chladicích okruzích a zlepšují proudění média. Tyto situace jsou častým jevem v chladicích okruzích.

15 V energetických systémech, kde se vyrábí pára, tj. v kotlích a parních generátorech jsou teplosměnné plochy zanášeny rovněž inkrusty, které při vyšších parametrech páry mají složení hydratovaných oxidů železa s vyšším či menším obsahem magnetitu a/nebo hematitu. Je snahou, aby v tomto případě vnitřní povrchy trubek kotlů a parních generátorů byly rovněž čisté, respektive pokryté tenkou kompaktní vrstvou oxidů železa, která by měla být krystalická a měla by působit jako pasivační ochrana. Podobná situace je i u jaderných parogenerátorů, zde je nutné aby vnitřní

20 povrch parogenerátorů byl čistý, bez úsad hydratovaných oxidů železa a dalších sloučenin.

Tyto systémy je možno čistit jednorázově staticky, či průtočně a nebo, což je velmi progresivní, za provozu, respektive chodu zařízení.

- 25 Je možno použít při jednorázovém čištění organofosfátových kyselin, polyakrylamidů ještě s dalšími látkami chelatační povahy jako například soli kyseliny EDTA, soli kyseliny etylendiamin tetrafosfonové a dalšími, které budou uvedeny v příkladech.

30 Použití okta decylaminových emulzí má určitá specifika, která ochraňují zařízení zhydrofobněním povrchu, což vede k tomu, že se na povrch kovu obtížně dostává voda, chloridy a kyslík, které ponejvíce zodpovídají za korozní procesy. Okta decylamin má pak mimořádnou vlastnost tím, že plochy, kde se infinitizimálně uchyty, jsou zhydrofobizovány, respektive nakonzervovány a odolávají korozi dlouhodobě po odstavení zařízení. Zvláště chrání před korozi s kyslíkovou depolarizací turbínu a potrubí vratného kondenzátu pokud elektrárna pracuje z určité části jako teplárna.

35 Proto v určité malé koncentraci je okta decylamin přínosem v čistících i inhibičně korozních kompozicích.

40 Zinečnatý kation potlačuje svou reakční aktivitou katodickou redukční reakci a přispívá výrazně ke snížení korozních dějů.

Příklady provedení vynálezu

45 Příklad I

Při kontinuálním čištění nánosů na teplosměnných plochách, bylo dávkováno do chladicího okruhu:

- 50 5 mg organofosfonové kyseliny např. 1–hydroxy etan,1,1,difosfonová kyselina
 5 mg 4NaEDTA
 5 mg polyakrylamidu (mol 10⁴)

1 mg okta decylaminové emulze (10%ní)

1 mg síranu zinečnatého

na jeden litr chladicí vody.

5

Emulze okta decylaminu byla připravena tak, že na jednotku hmoty okta decylaminu bylo přidáno 0,01 % hmotn. polyethylenglykolu, nebo ethoxidovaných mastných kyselin a při teplotě 50 °C ve vodném prostředí se za intenzivního míchání připravila emulze.

10

Tato kompozice se nemusí po ukončení čištění deaktivovat, ale naopak při desetinásobném zředění může působit jako inhibitor koroze za provozu chladicího systému a může být kontinuálně dávkována na přídavnou vodu do zařízení během provozu.

15

Příklad 2

Při jednorázovém chemickém čištění za účelem odstranění nánosů na teplosměnných plochách energetických zařízení a následné inhibici koroze pasivací se chladicí okruh cirkulačně promýval vodným roztokem následujících látek:

20

3 % hmotn. 1,2,4-trikarboxybutan-2-fosfonové kyseliny

0,2 % hmotn. polyakrylamidu (mol 10⁴)

0,3 % hmotn. 2NaEDTA.

25

Doba chemického čištění trvala 5 hod., při teplotě 40 °C. Neutralizace nezreagované směsi byla provedena vápenným mlékem.

Po vypuštění a po případném zneutralizování čisticí směsi může dojít k okamžitému najetí zařízení bez promývání okruhu vodou.

30

Organofosfonová kyselina spolu s 2NaEDTA z této kompozice mohou být použity k jednorázovému čištění kotlů a některých druhů parních generátorů i s austenickými přehříváky : k 3 % hmotn. organofosfonové kyseliny a 0,3 % hmotn. 2NaEDTA se přidá 0,1 % hmotn. peroxidu vodíku.

35

Délka operace čištění je 10 hod., při teplotě 60 °C.

Pro čištění jaderných parogenerátorů se k výše uvedené směsi 3 % hmotn. organofosfonové kyseliny a 0,3 % hmotn. 2NaEDTA přidá 0,1 % hmotn. peroxidu vodíku.

40

Průmyslové využití

45

Způsob k odstranění nánosů na teplosměnných plochách energetických zařízení a inhibici koroze těchto zařízení podle vynálezu mohou být provozovány jak kontinuálně, tak jednorázově, pro veškeré druhy chladicích vodních systémů a pro některé druhy parních kotlů, resp. parních generátorů i jaderných parogenerátorů. Přípravky k tomuto účelu určené jsou určeny pro provozovatele těchto energetických zařízení.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob odstraňování nánosů na teplosměnných plochách energetických zařízení a inhibice koroze těchto zařízení, v nichž se používá vodní médium, s obvykle upraveným pH do alkalické oblasti, **vyznačující se tím**, že se k vodnímu médiu při kontinuálním čištění přidávají organofosfonové kyseliny v množství 2 až 5 mg na 1 litr oběhového a/nebo chladicího média, látky chelatační povahy vybrané ze skupiny tvořené kyselinou nitrilotrioctovou (NTA), kyselinou ethylendiamintetraoctovou (EDT), kyselinou hydroxyethylendiamintriocetovou (HEDTA), kyselinou diethylentriaminpentaocetovou (DTPA), kyselinou ethylendiamin tetrafosfonovou, nebo jejich solemi, v množství 5 až 10 mg na 1 litr oběhového média a/nebo chladicího média, a polyakrylamidy v množství 0,5 až 10 mg na 1 litr chladicího média.
- 10 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že v energetických systémech, kde se vyrábí pára, se dále přidává hmotnostně 10% okta-decylaminová emulze v množství 1 až 10 mg na 1 litr chladicího média.
- 15 3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že v energetických systémech, kde se vyrábí pára, zejména i parogenerátorů jaderných, se do oběhového média přidá 0,2 % hmotn. peroxidu vodíku.
- 20 4. Způsob podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že se do chladicího okruhu dále přidává zinečnatý kation v množství 1 až 5 mg na 1 litr chladicího média.
- 25

30

Konec dokumentu
