



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

246448
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 23 F 11/16

(22) Prihlášené 30 05 85

(21) (PV 3882-85)

(40) Zverejnené 13 03 86

(45) Vydané 15 12 87

(75)
Autor vynálezu

MALÝ KLEMENT ing., WARADZIN WALTER ing. CSc., ŠALA,
KOVÁČ ŠTEFAN doc. dr. ing. CSc., KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc.,
ŠMIDA TIBOR ing., GRANČIČ ŠTEFAN, BRATISLAVA,
FARKAŠ JÁN doc. ing. CSc., MODRA, KOČICA JOSEF ing., PRAHA

(54) Kompozícia s korózne inhibičným a s dispergačno-sekvestračným účinkom pre vodné chladiace okruhy

1

2

Riešenie patrí do odboru ochrany kovov proti korózii a rieši protikoróznú ochranu ocelových a ostatných kovov v teplovýmenných systémoch s vodným chladiacim médiom.

Kompozícia s korózne inhibičným a dispergačno-sekvestračným účinkom pre vodné chladiace okruhy podľa riešenia obsahuje 1 až 20 hmot. dielov kyseliny etán-1-hydroxy-1,1-difosfónovej, 2 až 10 hmot. dielov 2-merkaptobenzotiazolu, 1 až 15 hmot. dielov alkalicky zmydelneného kopolyméru kyseliny akrylovej s akrylonitrilom, 1 až 15 hmot. dielov hydroxidu sodného a 40 až 80 hmot. dielov vody.

Účinnosť kompozície možno ďalej zvýšiť pridaním 0,1 až 10 hmot. dielov trietanolamínfosfátu.

Kompozícia s korózne inhibičným a dispergačno-sekvestračným účinkom pre vodné chladiace okruhy sa kontinuálne udržuje vo vodných teplovýmenných médiach o koncentrácii 20 až 100 g . m⁻³.

Vynález sa týka kompozície s korózne inhibičným a dispergačno-sekvestračným účinkom pre progresívnu úpravu teplovýmenného prostredia ocelových systémov obsahujúcich taktiež materiály medi, hliníku, zinku a ich zliatin v cirkulačných chladiacich okruhuchoch.

Pôsobením vodného teplovýmenného prostredia na ocelové systémy dochádza ku korózii ocele a iných kovov. Korózia prebieha rovnomerne, ale vplyvom tvorby usadením nerozpustených látok, ako sú napríklad nerozpustné soli, hlavne uhličitan vápenatý, prach, íl, piesok, korózne produkty, biomas, dostáva nerovnomerný charakter, najčastejšie formou jamkovej korózie, ale zhoršuje i hydraulický odpor toku vody v potrubiach a tým zvyšuje dodatočne tepelné odpory na teplovýmenných plochách.

Aby sa zamedzilo koróznemu účinku vodných teplovýmenných médií na ocelové systémy, pridávajú sa do týchto médií inhibítory korózie na báze chromanov, dusitanov, kremičitanov, fosforečnanov, molybdeňanov a zinočnatých solí.

Tieto prostriedky sú schopné v rôznej miere potláčať koróziu ocele, ale nie medi, hliníku a zinku a ich zliatin, ani nepotláčajú rásť vrstiev usadenín a nemôžu preto zabrániť zvyšovaniu hydraulických a tepelných odporov a tým i vzniku nerovnomerných foriem korózie.

Okrem toho sú niektoré známe inhibítory korózie i zdravotne závažné, napríklad chromany, dusitany a zároveň nepotláčajú bezpečne koróziu ocele, pokiaľ nie je dodržaná ich nutná minimálna koncentrácia vo vodnom médiu.

Pre potlačenie usadenín nánosov sa preto pridávajú prísady s dispergačným účinkom ako sú napríklad celulóza a jej deriváty, polyakryláty, polyakrylamidy a najnovšie syntetické polyméry, ako napr. kopolymér etylénoxidu a propylénoxidu a iné.

Pre potlačenie tvorby pevných usadenín sú známe sekvestračné činidlá, ktoré tvorbou nestechiometrických komplexov zabráňujú vzniku nerozpustných solí a tvorbe ich vrstiev na povrchu ocelí. Medzi inhibítory týchto nánosov patria v prvom rade polyfosfáty, prírodné polyméry, ako je lignín a tanín.

Doteraz všeobecne najviac používané polyfosfátové programy majú nevýhodu v tom, že u systémov s dlhšou zdržnou dobou, vysokými prevádzkovými teplotami a vyššími hodnotami pH nastáva vratnosť (retrogradácia) polyfosfátu na ortofosforečnan, čoho dôsledkom sú lepkavé usadeniny ortofosforečnanu vápenateho.

Nedostatky známeho stavu techniky v tejto oblasti do značnej miery odstraňuje kompozícia s korózne inhibičným a dispergačno-sekvestračným účinkom pre vodné chladiace okruhy podľa vynálezu, ktorý predčí zahraničné kompozície, chránené nasledovnými patentami:

GB — č. 1 475 049 — chráni kompozíciu v zložení pyrofosfát, amíny, organofosfát a benztriazol;

GB — č. 1 475 059 — chráni kompozíciu v zložení kyselina etán-1-hydroxy-1,1-difosfónová, dibutylamínopyrofosfát, triazol;

US — č. 3 992 318 — chráni kompozíciu v zložení polyfosfát, organofosfát, kopolymér kyseliny akrylovej;

US — č. 4 149 969 — chráni kompozíciu v zložení molybdenát alkalického kovu, ťažké kovy Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , sodné soli kyseliny etán-1-hydroxy-1,1-difosfónovej, benztriazol, 2-merkaptobenztriazol, tolyltriazol;

US — č. 4 172 032 — chráni kompozíciu v zložení kondenzovaný fosfát, fosfátovaný glycerol, azol;

US — č. 4 187 235 — chráni kompozíciu v zložení fosfonometylamino(hydroxy)propán a sulfónové kyseliny;

US — č. 4 206 075 — chráni kompozíciu v zložení kombinácie fosfónových kyselín, solí Zn^{2+} , chromany, benztriazol a polyakryláty;

US — č. 4 209 487 — chráni kompozíciu v zložení kyselina fosfónová, azoly, molybdenát sodný, 2-merkaptobenztriazol a chrómové soli;

US — č. 4 217 216 — chráni kompozíciu v zložení polymér kyseliny akrylovej, citrónová kyselina, fosfónová kyselina, benztriazol, sulfopolystyrol a dihydrát molybdeňanu sodného;

JA — č. 40 175 — chráni kompozíciu v zložení derivát kyseliny fosfónovej, guanidínfosfát;

JA — č. 44 893, 44 894, 44 895, 44 896, 44 897 — chránia kompozície v zložení deriváty kyseliny oxydikarboxylovej, amínokarboxylovej a fosfónovej v rôznych koncentráciách.

Uvádzaný vynález pozostáva:

1. z 1 až 20 hmot. dielov kyseliny etán-1-hydroxy-1,1-difosfónovej;
2. z 2 až 10 hmot. dielov 2-merkaptobenztriazolu;
3. z 1 až 15 hmot. dielov alkalicky zmydeného kopolyméru kyseliny akrylovej s akrylonitrilom;
4. z 1 až 15 hmot. dielov hydroxidu sodného;

5. z 0,1 až 10 hmot. dielov trietanolamínfosfátu;

6. z 40 až 80 hmot. dielov vody.

Uvádzaná kompozícia sa pridá do vodného teplovýmenného média v koncentrácii 20 až 100 g. m⁻³.

Táto kompozícia ako viaczložková zmes syntetických organických inhibítorov korózie vrátane špecifických kontrolných činidiel pre usadeniny, zabezpečuje dvojité kontrolu korózie.

Na anóde je táto zabezpečovaná pôsobením azolového inhibítora 2-merkaptobenzotiazolom, ktorý je špecifický inhibítor korózie Cu, Al, Zn a ich zliatin a na katóde je poskytovaná kyselinou etán-1-hydroxy-1,1-difosfónovou, kde fosfónová časť inhibítora okrem pôsobenia ako katódový inhibítor korózie má tiež silnú chelatačnú zložku, ktorá zabezpečuje stabilitu tvrdosti vody pri vysokých teplotách (200 až 250 °C), dlhých dobách zdržania (100 hodín) a vysokých hodnotách pH (pH = 10,5 až 11), kde kyselina etán-1-hydroxy-1,1-difosfónová pri daných podmienkach je značne stabilná, čím sa zabezpečuje možnosť vyššieho zahustenia a tiež napomáha odstraňovať spolu s anión-aktívnym dispergátorom — kopolymér kyseliny akrylovej s akrylonitrilom, oxidy železa z chladiaceho systému.

Kompozícia poskytuje kontrolu usadenín, čím umožňuje prevádzkovanie upravovacieho programu chladiacej vody v neutrálnych a alkalických rozsahoch a zároveň poskytuje selektívnu kontrolu nánosov uhličitanu vápenatého (úpravou kryštalickej mriežkovej štruktúry).

Kompozícia má samopasivačnú schopnosť bez potreby použitia tvrdiacich iónov. Takisto ju možno použiť i v systémoch, kde

koncentrácie vápnika sú nedostatočné pre riadnu tvorbu fosfátového filmu.

Uvedený spôsob prevádzkovania za použitia uvedenej kompozície pri vyšších zahusteniach zabezpečuje pomerne veľké zníženie nákladov na chemickú úpravu cirkulačných chladiacich vôd, šetrenie prídavnej vody a úsporu energie nutnej pre čerpanie vodného teplovýmenného prostredia i pre jeho chladenie.

Vynález a jeho účinky sú bližšie vysvetlené pomocou ďalej uvedených príkladov ich prevedenia.

Príklad 1

Úprava použitím kompozície v množstve o 50 g. m⁻³ cirkulačnej vody o zložení 8 hmot. dielov kyseliny etán-1-hydroxy-1,1-difosfónovej, 11 hmot. dielov hydroxidu sodného, 1,5 hmot. dielov alkalicky zmydelneného kopolyméru kyseliny akrylovej s akrylonitrilom, 5 hmot. dielov 2-merkaptobenzotiazolu a zvyšok voda, znížila koróziu ocele o 92 % a tvorbu usadenín vznikajúcich z nečistôt a solí vápnika o 94 %:

Príklad 2

Úprava použitím kompozície v množstve o 50 g. m⁻³ cirkulačnej vody o zložení 8 hmot. dielov kyseliny etán-1-hydroxy-1,1-difosfónovej, 11 hmot. dielov hydroxidu sodného, 1,5 hmot. dielov alkalicky zmydelneného kopolyméru kyseliny akrylovej s akrylonitrilom, 5 hmot. dielov 2-merkaptobenzotiazolu, 5 hmot. dielov trietanolamínfosfátu a zvyšok voda, obmedzila koróziu o 96 % a znížila tvorbu usadenín vznikajúcich z nečistôt a solí vápnika o 96 %.

Vynález je určený pre použitie v ocelových systémoch vodných teplovýmenných prostrediach v chemickom, potravinárskom, farmaceutickom, hutnom priemysle, ale hlavne v energetike.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Kompozícia s korózne inhibičným a dispergačno-sekvestračným účinkom pre vodné chladiace okruhy vyznačujúci sa tým, že obsahuje od 1 až 20 hmot. dielov kyseliny etán-1-hydroxy-1,1-difosfónovej, 2 až 10 hmot. dielov 2-merkaptobenzotiazolu, 1 až 15 hmot. dielov alkalicky zmydelneného kopo-

lyméru kyseliny akrylovej s akrylonitrilom, 1 až 15 hmot. dielov hydroxidu sodného a 40 až 80 hmot. dielov vody.

2. Kompozícia podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ďalej obsahuje 0,1 až 10 hmot. dielov trietanolamínfosfátu.