



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102665877 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201080056803. 9

(22) 申请日 2010. 12. 30

(30) 优先权数据

12/650, 714 2009. 12. 31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/062474 2010. 12. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/082286 EN 2011. 07. 07

(73) 专利权人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺斯州内伯维尔市

(72) 发明人 威廉·H·莫里斯三世

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

11018

代理人 康泉 王珍仙

(51) Int. Cl.

B01D 65/06(2006. 01)

B01D 65/08(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1902239 A, 2007. 01. 24, 说明书第 1 页第 1、8 段、第 7 页第 3 段 - 第 8 页第 7 段。

审查员 王维

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

除去和减少结垢的方法

(57) 摘要

本发明涉及在处理系统中改进结垢的消除。所述方法除去现有结垢同时还消除积聚。本发明涉及磷酸盐和硫酸盐结垢。本发明还用于改进防垢而无需进行任何 pH 调节。所述方法提供列出的所有因素而不会损害可用于系统中的膜的完整性。

1. 一种用于减少和 / 或控制系统中结垢的方法, 通过向所述系统中加入三甲基甘氨酸组合物来减少结垢和结垢积聚, 其中所述三甲基甘氨酸组合物在无需调节 pH 的情况下加入到系统中, 其中所述系统为水净化系统, 且结垢为磷酸盐或硫酸盐结垢。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述三甲基甘氨酸组合物包含以下一种或多种: 三甲基甘氨酸盐酸盐、三甲基氯化铵和 N, N, N- 三甲基甘氨酸盐酸盐、三甲基甘氨酸 - 氢氧化钾和 / 或三甲基甘氨酸 - 柠檬酸。

3. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述三甲基甘氨酸组合物为三甲基甘氨酸盐酸盐。

4. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述系统包括膜处理的使用。

5. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述三甲基甘氨酸组合物以与所述系统中的结垢浓度成比例的浓度加入。

6. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述三甲基甘氨酸组合物以大于或等于 0.2 ppm 的浓度加入到所述系统中。

7. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述三甲基甘氨酸组合物与一种或多种防垢或净化组合物结合使用。

8. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述三甲基甘氨酸组合物加入到浓度等于或小于 25 ppm 的系统中。

9. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述三甲基甘氨酸组合物为两性离子分子。

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其中所述两性离子分子包含由具有氯化物基团的单个亚甲基连接的三甲基铵基团和羧酸盐基团。

11. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述三甲基甘氨酸组合物连续地加入到所述系统中。

12. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述三甲基甘氨酸组合物间歇地加入到所述系统中。

## 除去和减少结垢的方法

[0001] 版权声明

[0002] 本专利文件的部分公开内容包含或可能包含版权保护资料。版权所有人反对对本专利文件或专利公开中的任何人以其在专利商标局文件或档案中出现的准确形式影印复制,但除此之外保留任何所有版权的权利。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及在处理系统中改进磷酸钙结垢的消除。本发明还考虑到改进防垢,以便在不调节 pH 时系统中也没有积聚。而且,本发明决不会损害在系统中使用膜时的膜的完整性。

### 背景技术

[0004] 磷酸钙结垢在众多工业中得到越来越多的关注,但在使用膜来净化和过滤的工业中最为重要。由于新的市政施用和水源上的变化,膜经营者已发现磷酸钙结垢的增加,并需要消除该结垢积聚的有效安全方法。控制包含磷酸钙的结垢的传统方法是加入酸,上述酸很有效,但具有一些缺点,首先,它会对膜有害或在需要替换前减少使用时间,第二,对于大型系统来说它成本过高,最后,存在高流量、高压的酸进料系统中与使用酸相关的安全性。这就是为什么企业努力开发用作抗垢剂,特别是对于磷酸盐结垢的抗垢剂的新技术。

[0005] 在膜类水净化的方法中示例了在系统中防止磷酸钙结垢,其中使用抗垢剂防止磷酸钙结垢即便取得也只取得了有限的成功。造成该失败的因素包括磷酸钙的多种形式、膜表面的轻微负电荷、以及向具有磷酸钙结垢趋势的水中加入磷酸盐和磷酸盐的负面效果。本发明为可用于膜类水净化及范围广泛的其它应用中的成功的磷酸盐、硫酸盐和钙抑制剂。在一个实施方式中,本发明与膜系统一起使用。在另一个实施方式中,本发明作为三甲基甘氨酸盐或替代盐如三甲基甘氨酸-氢氧化钾或三甲基甘氨酸-柠檬酸被用作除垢剂。在其他实施方式中用作膜性能增强剂。

### 发明内容

[0006] 本发明包括向系统中加入有效量的三甲基甘氨酸的溶液以消除结垢的积聚或减少现有结垢积聚。所述溶液包含化学式为  $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl$  的组合物 (composition), 如三甲基甘氨酸盐、羧甲基、三甲基氯化铵和 N, N, N-三甲基甘氨酸盐。

[0007] 三甲基甘氨酸目前用作农产品,通常用水从甜菜糖蜜中提取。至今三甲基甘氨酸的主要应用是家畜饲料添加剂、人体营养补剂、植物营养和化学试剂。

[0008] 在防垢组合物的使用及过程中,人们发现在具有以磷酸盐集中物结垢的剂量的不同浓度的三甲基甘氨酸盐在控制磷酸钙结垢形成上很有效。三甲基甘氨酸是具有由单个亚甲基基团分开并分别由氯化物和质子平衡的三甲基铵基团(阳离子)和羧基基团(阴离子)的两性离子小分子(正电荷和负电荷在同一分子上,导致没有整体形式分子的电荷)。典型地,由于典型的阳离子分子和聚合物的结垢潜力,不将含阳离子的抗垢剂用于膜

系统中。然而，因键角和键长以及由于分子内库仑力引起的局部电荷的中和，三甲基甘氨酸的阳离子与阴离子的邻近对膜的相容性给予了支持。已完成实际的膜相容性研究，表明了低剂量浓度与高剂量浓度下的膜相容性。

[0009] 本发明描述了以下重要方面：

[0010] 1. 本发明的优点是消除了结垢在系统内的积聚。

[0011] 2. 本发明的优点是帮助系统除垢。

[0012] 3. 本发明的优点是在不妨碍膜或过滤系统的性能的同时提供改进的防垢能力。

[0013] 4. 本发明的优点是对包含磷酸钙的大范围的结垢形式具有有效作用。

[0014] 5. 本发明的优点是消除系统内结垢的积聚而不需调节 pH。

## 具体实施方式

[0015] 本发明为通过向系统中加入减少结垢和结垢积聚的三甲基甘氨酸组合物来减少和 / 或控制系统内结垢的方法。在该方法中使用的三甲基甘氨酸组合物可包含以下一种或多种：三甲基甘氨酸盐酸盐、羧甲基、甜菜碱盐酸盐、三甲基氯化铵和 N, N, N- 三甲基甘氨酸盐酸盐、三甲基甘氨酸 - 氢氧化钾和 / 或三甲基甘氨酸 - 柠檬酸。最优选的三甲基甘氨酸组合物为三甲基甘氨酸盐酸盐。

[0016] 本发明可与不同系统一起使用，且在一个实施方式中，它被用于水净化系统。该系统考虑了在过程中对膜的安全使用。本发明允许膜保持其完整性，并也可通过减少可影响膜的任何结垢来增加其效果。

[0017] 该方法具有以与系统中的结垢浓度成比例的浓度加入三甲基甘氨酸组合物。该组合物优选以大于或等于 0.2ppm 的浓度加入。该组合物也可以等于或小于 25ppm 的浓度加入。除了三甲基甘氨酸组合物，本发明也可使用一种或多种防垢或净化组合物。该方法可用于磷酸盐或硫酸盐结垢。

[0018] 本发明中的三甲基甘氨酸组合物可为两性离子分子。该两性离子分子可具有由带有氯化物基团的单个亚甲基连接的三甲基铵基团和羧酸盐基团。本发明中的三甲基甘氨酸组合物可连续地或间歇地加入到处理系统中。本发明还考虑到加入三甲基甘氨酸组合物并总之消除任何 pH 调节的需要。

[0019] 实施例

[0020] 可参照以下实施例更好地理解上文，该实施例的目的是说明用于实施本发明的方法，并不是为了限制本发明的范围。本实验在 25 摄氏度下和 45 分钟的诱导期内进行。该过程包括在装有搅拌棒的锥形瓶中使用 130ml 的去离子水，加入含有 1.0M NaCl (25ml)、0.1M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0.016ml) 和 0.1M CaCl<sub>2</sub> (40.0ml) 离子的标准溶液。如果评价防垢剂，则在此步骤中通过向试验中加入适宜体积的去离子水以保持所有总体积相同从而保持离子浓度相同地加入防垢剂。之后使用掌上型浊度计测量浊度 (将取出的用于测量的部分倒回母液中)，并使用 VWRSymphony pH 计测量 pH。在 45 分钟后，再次测量浊度和 pH，随后加入 0.1M 的 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>。最后，重复以上步骤，直到在 45 分钟的周期结束后的浊度测得高于 2.0NTU，从而结束该水化学实验。

[0021] 最终，将来自组实验的收集数据用于确认 ATMP (1 和 12.5ppm)、AA/AMPS (8.25ppm) 和 TMG HCl (0.8 和 10ppm) 的临界磷酸盐浓度的结垢开始和结垢破坏。表 1 提供了数据汇

总以证明 TMG 的效果和在某种程度上 AMP 的无效。AA/AMPS 为用于冷却水和锅炉应用的磷酸钙抗垢剂,在确保膜相容性的低浓度下具有膜应用中的使用限制。

[0022]

|                  | 结垢开始 (NTU>0.3) 时的磷酸盐浓度 | 结垢破坏 (NTU>2.0) 时的磷酸盐浓度 |
|------------------|------------------------|------------------------|
| 对照 0 ppm         | 34                     | 48.5                   |
| AMP 1 ppm        | 34                     | 48.5                   |
| 12.5 ppm         | 19.4                   | 38.8                   |
| AA/AMPS 8.25 ppm | 38.8                   | 58.1                   |
| TMG HCl 0.8 ppm  | 43.6                   | 53.3                   |
| 10 ppm           | 53.3                   | 62.9                   |

[0023] 表 1 对于不同实验的临界磷酸盐浓度的汇总

[0024] 进行后续实验组以确定在第一个组中观察到的效果是来自磷酸钙结垢的减少还是来自溶液 pH 的变化。除了重复对照与 TMG HCl 的操作,通过将 pH 调节为与 10ppm 的 TMG HCl 相同来准备第三个实验。水化学与实验程序与实施例 1 中所用的过程相同。该结果证明了 TMG HCl 控制磷酸钙结垢(集聚)的开始并以相同方式减少其生长的效果。

[0025]

|                | 结垢开始 (NTU>0.3) 时的磷酸盐浓度 | 结垢破坏 (NTU>2.0) 时的磷酸盐浓度 |
|----------------|------------------------|------------------------|
| 对照 0 ppm       | 24.3                   | 43.6                   |
| HCl            | 38.8                   | 53.3                   |
| TMG HCl 10 ppm | 53.3                   | 62.9                   |

[0026] 表 2 对于不同实验的临界磷酸盐浓度的汇总

[0027] 对于 10ppm 的三甲基甘氨酸的磷酸盐测试

[0028] 进行测试以确定在 10ppm 的 TMG HCl 的存在下结垢开始时存在的磷酸盐类型。进行该实验至加入 53.3ppm 的磷酸盐以提供 6.96 的 pH 和 0.74 的浊度。由显示 95% 的总磷酸盐测得为正磷酸盐的数据确证了 TMG 作为磷酸钙结垢抑制剂的效果。该数据表明发生了结垢,但三甲基甘氨酸抑制了其生长。

[0029]

| 磷酸盐类型 | 过滤的     | 未过滤的    |
|-------|---------|---------|
| 全部    | 54.5ppm | 55.5ppm |
| 无机    | 52.5    | 52.5    |
| 正     | 52.0    | 53.0    |

[0030] 表 3 通过过滤和未过滤方法测得的磷酸盐水平(全部、无机和正)以及过滤和未过滤的有机磷酸盐的计算值

[0031] 对于三甲基甘氨酸在 ESPA1 膜上的相容性测试

[0032] 使用 Hydronautics ESPA1 膜和 Osmonics 平板膜系统进行膜相容性测试以对三甲基甘氨酸进行评价。目前已测试了 10、20 和 40ppm 剂量的三甲基甘氨酸盐酸盐,将所有参

数返回到对照水平。在三甲基甘氨酸暴露期间,渗透导电率下降(对于 20ppm 为 27%,对于 40ppm 为 40%),当测试 20ppm 三甲基甘氨酸时,通量轻微增加(0.7%),而测试 40ppm 三甲基甘氨酸时,通量减少(1.8%)。对于所有氯化钠对照,将所有参数返回到原始条件。需要注意的是,进行这些实验是为了评价活性浓度。这远远高于在大部分系统和水化学中的污泥水中所预期的值。