

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 812407 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 812407

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C02F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **03.08.1981**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.08.1981**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **13.02.1982**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

12.08.1980 US 177,346

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Calgon Corporation, 5400 Campbell's Run Road, Pittsburgh, PA 15205, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Ralston, Paul H., TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • McKay, Sandra L., United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kattilakiven muodostumisen estäminen.

Förfarande för förhindrande av pannstensbildning.

Kattilakiven muodostumisen estäminen

Keksintö koskee menetelmiä kattilakiven muodostumisen estämiseksi.

5 Tarkemmin ilmaistuna, keksintö koskee epäorgaanisten polyfosfaattien käyttöä kattilakiven muodostuksen rajainhibiittoreina vahvasti happamissa vesissä.

Useimmat teollisuusvedet sisältävät maa-alkalimetallikationeja, kuten kalsiumia, bariumia, magnesiumia jne. ja useita anioneja, kuten bikarbonaattia, karbonaattia, sulfaattia, oksalaattia, fosfaattia, silikaattia, fluoridia jne. Kun näiden anionien ja kationien yhdistelmä on läsnä niin suuria pitoisuuksia, että ne ylittävät ko. ionien reaktiotuotteiden liukoisuuden, muodostuu saostumia, kunnes näiden
10 tuotteiden liukoisuuksia vastaavia konsentraatioita ei enää ylitetä. Esimerkiksi, kun kalsium- ja sulfaatti-ionikonsentraatiot ylittävät kalsiumsulfaatin liukoisuuden, muodostuu kiinteää kalsiumsulfaattia.

Kun nämä reaktiotuotteet saostuvat vettä sisältävien
20 laitteiden pinnoille, ne muodostavat kerrostumia tai saostumia. Tämä akkumuloituminen estää tehokasta lämmönsiirtoa, häiritsee nesteiden virtausta, aiheuttaa korroosiota ja tarjoaa kasvualustan bakteereille. Kattilakivi on suuria kustannuksia aiheuttava ongelma monissa teollisuuden vettä sisältävissä
25 laitteistoissa, sillä se aiheuttaa viivytyksiä ja katkoja, koska laitteet täytyy puhdistaa ja kattilakivi poistaa.

Kattilakiveä muodostavia yhdisteitä voidaan estää saostumasta inaktivoimalla niiden kationit kelatoivilla tai eristävillä aineilla siten, että k.o. yhdisteiden reaktiotuotteiden liukoisuustulo ei ylity. Yleensä tämä vaatii moninkertaisen määrän kelatoivaa tai eristävää ainetta kationiin nähden, eivätkä nämä määrät aina ole toivottavia tai taloudellisia.
30

35 Tässä kuvattu menetelmä kattilakiven vähentämiseksi ei perustu eristämiseen tai kelatoimiseen, mikä vaatii stökiö-

metrisen tai suuremman määrän inhibiittoria. Toisaalta inhibiittorimme ovat tehokkaita pitoisuuksina, jotka ovat moninkertaisesti stökiömetristä pienempiä (moolisuhteina laskettuna) ja joita voidaan pitää rajainhibittoripitoisuuksina. Nämä pitoisuudet, jotka ovat suuruusluokkaa <500 mg/l, vaikuttavat estämällä kiteytymiskeskusten muodostumisen ja kiteiden kasvun, ja tätä inhibitiota kutsutaan kattilakiven rajainbitioksi.

On hyvin tunnettua, että monet tavanomaisista kattilakiven rajainhibiittoreista ovat selvästi tehottomampia happamissa kuin neutraaleissa tai alkaalisissa vesissä. Pienimolekyylinen polyakrylaatti on pH:ssa 4 teholtaan puolet siitä mitä pH:ssa 6 ja aminotris(metyleenifosfonihappo) on teholtaan vielä heikompi samoissa olosuhteissa. Samaten hydroksietyliidenifosfonihappo on heikko kalsiumsulfaattisaostumisen rajainhibiittori neutraaleissa vesissä, mutta hyvin tehokas voimakkaasti emäksisissä vesissä.

Siten on ilmeistä, että tarvitaan tehokasta rajainhibiittoria, joka on tehokasta vahvasti happamissa vesissä, joiden pH-arvot ovat alle 4, edullisesti alle 2. Olosuhteet ovat usein tällaiset kaasunpesureissa, haihduttimissa ja prosessivesiä sisältävissä laitteissa.

Keksinnön kuvaus

On huomattu, että lasimaiset polyfosfaatit, joilla on moolisuhde metallioksidifosforipentoksidi ($\text{MO:P}_2\text{O}_5$) noin 1:1 - 2:1, ovat tehokkaita kattilakiven muodostuksen rajainhibiittoreita vahvasti happamissa vesissä. Metallioksidi voi olla mikä tahansa yksittäinen metallioksidien seos, joka saa aikaan polyfosfaattilasien halutun liukenevuuden, kuten esimerkiksi Na_2O , CaO , ZnO , MgO tai niiden seos.

Tyypillisiä lasimaisia polyfosfaatteja, joiden on todettu olevan tehokkaita saostumisen estäjiä alhaisen pH:n omaavissa vesissä, on lueteltu seuraavassa taulukossa.

	<u>Inhibiittori</u>	Suhde	<u>Metallioksidi</u> (MO)
		MO:P ₂ O ₅	
	Calgon [®]	1.1 :1.0	Na ₂ O
	Micromet [®] IOG	1.1 :1.0	Na ₂ O, CaO, MgO
5	SQ fosfaatti	1.35:1.0	Na ₂ O
	TG-10	1.67:1.0	Na ₂ O, ZnO

Keksinnön mukaisia polyfosfaatteja tulisi olla käsiteltävissä vesissä pitoisuuksina n. 0,1-500mg/l, edullisesti
10 0,1-100mg/l.

Keksintöä kuvaavat tarkemmin seuraava selostus ja esimerkit.

Inhibiittorien kykyä estää kalsiumsulfaatin (CaSO₄·2H₂O), bariumsulfaatin (BaSO₄) ja kalsiumoksalaatin (CaC₂O₄) saostumista tutkittiin seisottamalla liuoksia sekoittamatta pulloissa. Rajapitoisuuksien stabiilisuusmittaukset
15 tehtiin inhibiittoria sisältävistä ja sisältämättömistä ylikyllästyneistä liuoksista (pH 1,4) 1,6:n, 4:n, 24:n tunnin sekä pitemmän ajan kuluttua 24°C:ssa.

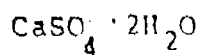
Useiden kerrostumia muodostavien suolojen kyllästysasteet ja tasapainoliukoisuudet säilytettäessä niitä 4 tai
20 24 tuntia on annettu seuraavassa taulukossa. Huomaa, että kaikkien suolojen tasapainoliukoisuudet ovat pienempiä 24 h:n kuin 4 h:n kuluttua, sillä liukoisuudet lähestyvät tasapaino-plosuhteita. Tämä tarkoittaa, että kerrostumia muodostavien suolojen ylikyllästysasteet ovat korkeampia ja tasapainoliukoisuudet alhaisempia säilytysajan pidetessä.
25

30	<u>Saostuma</u>	<u>Kylläisyys</u>	<u>Tasapaino-</u> <u>Pitoisuus</u> <u>(mg/l)</u>	<u>Kylläisyys</u>	<u>Tasapaino-</u> <u>pitoisuus</u> <u>(mg/l)</u>
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	1.2X	14,590	2.7X	6,380
	BaSO ₄	3.6X	65	12.5X	19
35	CaC ₂ O ₄	--	--	1.7X	488

Kokeissa sekoitettiin kattilakiveä muodostavien anionin ja kationin hyvin liukeneva suolaliuos toisiinsa inhibiittorin läsnä ollessa tai ilman sitä ja liuokset pidettiin ylikyllästyneinä sopivan happamissa olosuhteissa (pH 1,4-1,6) haluttu ajanjakso. Kokeen lopussa kirkkaista supernatanteista määritettiin saostumia muodostavan kationin (Ca^+ , Ba^+) pitoisuus kompleksometrisella titrauksella tai atomiabsorptiolla. Kun kaikki kokeen alussa lisätty Ca^+ tai Ba^+ oli jäljellä, saostumisen esto oli 100%. Testiliuoksen Ca^+ -tai Ba^+ -pitoisuus, kun inhibiittoria ei ollut mukana, on tasapainottomuus ja vastaa 0% saostumisen estoa. Tällä välillä olevat Ca^+ - ja Ba^+ -pitoisuudet vastaavat välillä 0-100% olevia inhibiitioarvoja.

Seuraavissa taulukoissa on näiden tyypillisten lasimaisten polyfosfaattien kattilakiven muodostumisen rajainhibiitio, vahvasti happamissa saostumia muodostavia suoloja sisältävissä vesissä.

TAULUKKO I



RAJAINHIBITIO, 2%
24°C F. -- pH 1.4 to 1.6

Inhibiittori	Pitoisuus (mg/l)						Aika (n)
	3	5	15	25	50	100	
Ei inhibiittoria	0	0	0	0	0	0	--
CALGON [®]	100	81	98	86	--	---	4
	25	--	97	100	--	---	24
	---	--	--	90	--	---	48
	---	--	--	25	48	87	168
SO fosfaatti	76	--	81	95	--	---	4
	13	--	34	38	--	---	24

TAULUKKO II

BaSO₄
RAJAINHIBITIO, %
24°C F. -- pH 1.4 to 1.6

5

	Inhibiittori	Pitoisuus (mg/l)					Aika (n)
		1	5	15	25	50	100
10	Ei inhibiittoria	0	0	0	0	0	---
	CALGON®	21	78	86	89	89	---
		33	82	91	89	89	---
		33	87	87	85	85	---
		13	87	87	--	85	---
15	SQ fosfaatti	17	67	86	--	--	---
		18	80	87	--	--	---
		11	80	87	--	--	---
		6	66	87	--	--	---
	TG-10	--	--	71	78	100	---
		--	--	28	39	66	---

TAULUKKO III

CaC₂O₄
RAJAINHIBITIO, %
24°C F. -- pH 1.4 to 1.6

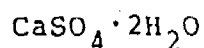
20

	Inhibiittori	Pitoisuus (mg/l)					Aika (h)
		1	5	15	50	100	
25	Inhibiittori	0	0	0	0	0	---
	CALGON®	100	100	100	---	---	---
		93	93	---	---	---	---
		95	95	---	---	---	---
		---	---	---	---	---	---
30	TG-10	---	33	100	100	---	---
		---	---	---	93	93	---
		---	---	---	89	78	---
	MICROMET® IOG	---	---	100	100	---	---
		---	---	93	100	---	---
		---	---	100	97	---	---

Lasimaiset polyfosfaatit ovat myös tehokkaita rajain-
 hibiittoreita saostumia muodostaville suoloille vahvasti hap-
 pamissa vesissä ja korkeissa lämpötiloissa. Seuraavassa tau-
 lukossa annetut kokeelliset tulokset osoittavat, että lasi-
 5 maisten polyfosfaattien rajapitoisuudet (CALGON[®]) ja SQ fos-
 faatti) estävät tehokkaasti $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:n muodostumista 66°C
 66°C:ssa ja pH:ssa 1,4-1,6.

TAULUKKO IV

10



RAJAINHIBITIO, %
 66°C F. -- pH 1.4 to 1.6

15

Pitoisuus

(mg/l)

Aika
 (h)

Inhibiittori

25

Ei inhibiittoria

0

-

CALGON[®]

92

1

20

63

4

SQ fosfaatti

61

1

37

4

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kattilakiveä muodostavien suolojen saostumisen estämiseksi vahvasti happamissa vesissä, t u n -
5 n e t t u s i i t ä, että lisätään veteen, 0,1 -500 mg/l lasimaista polyfosfaattia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u s i i t ä, että polyfosfaattipitoisuus on 0,1-100mg/l.
- 10 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u s i i t ä, että lasimaisessa polyfosfaatissa on metallioksidin ja fosforipentoksidin moolisuhde 1:1-2:1.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
15 n e t t u s i i t ä, että vahvasti happaman seviluoksen pH on alempi kuin 4.

Patentkravet

1. Förfarande för förhindrande av att pannstensbildande salt utfälls i ett strakt surt vattensystem, k ä n n e t e c k n a d därav, att vattensystemet tillsätts 0,1-500mg/l av glasartat polyfosfat.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att polyfosfatkoncentrationen är 0,1-100 mg/l.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att det glasartade polyfosfatet har ett molförhållande av metalloxid till fosforpentoxid av från 1:1 till 2:1.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att det starkt sura vattensystemet har ett pH, som understiger 4.