

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28.05.2010**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.11.2011**  
(Věstník č. 46/2011)

(21) Číslo dokumentu:

**2010-424**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

**C23F 11/167** (2006.01)

**C02F 5/14** (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

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) Zastupce:

Ing. Květoslava Kubičková, Doubravčická 2201, Praha  
10, 10000

(54) Název přihlášky 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 medium, s obvykle upraveným pH do alkalické oblasti, se k vodnímu mediu při kontinuálním čištění přidávají organofosfonové kyseliny v množství 2 až 5 mg na 1 litr oběhového a/nebo chladicího media, 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 (EDTA), kyselinou hydroxyethylendiamintrioctovou (HEDTA), kyselinou diethylentriaminpentaoctovou (DTPA), kyselinou etylendiamin tetrafosfonovou, nebo jejich solemi, v množství 5 až 10 mg na 1 litr oběhového media a/nebo chladicího media, a dále polyakrylamidy v množství 0,5 až 10 mg na 1 litr chladicího media. Dále je výhodné přidávat 10 % oktaedecylaminovou emulzi, zinečnatý anion nebo, zejména u parogenerátorů jaderných, peroxid vodíku.

Odstraňování nánosů a inhibice koroze na teplosměnných plochách energetických zařízení a prostředek.

### 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 j. 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, které definujeme jako parní generátory, které vyrábí páru vysokých parametrů (tlak a teplota) a můžeme zde zahrnout i jaderné parogenerátory.

Voda je zde jako pracovní, teplotonosná a chladicí medium a musí se chovat tak, aby eventuelními 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 t.zv. 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, které definujeme jako parní generátory. U všech těchto energetických zařízení i u jaderných parogenerátorů je snaha o čistotu teplosměnných ploch.

Prvý krok, který je nutno udělat pro vytvoření podmínek tak, aby teplosměnné plochy při provozu zůstaly čisté, je úprava vody, která je zde jako pracovní, teplotonosné a chladicí medium. 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  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  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-toluensulfonylglycin, ester kyseliny borité nebo fosforečné, rozpustnou sůl divalentního kovu a ve vodě rozpustné chelatační činidlo, například EDTA nebo aminoalkylfosfonové kyseliny.

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

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

### 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 medium 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 media, 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 hydroxiethylendiamintrioctovou (HEDTA), kyselinou diethylentriaminpentaoctovou (DTPA), kyselinou etylendiamin tetrafosfonovou, nebo jejich solemi, v množství 5 až 10 mg na 1 litr oběhového a/nebo chladicího media, 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 media, které mohou působit i sequestračně.

V energetických systémech, kde se vyrábí pára, t.j. v kotlích a parních generátorech se dále k inhibici koroze přidává 10 % hmot. <sup>postupně</sup> oktadecylaminové emulze v množství 1 až 10 mg na 1 litr napájecí vody pro oběhové medium.

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

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 % hmot.

Po ukončení operace čištění se u oběhového media a pokud je to možné i u chladicího media 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 10% hmot 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.

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

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.

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 vstvou 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 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 !

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.

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 uchytili, jsou zhydrofobizovány, respektive nakorzervovány a odolávají korozi dlouhodobě po odstavení zařízení. Zvláště chrání před korozí s kyslíkovou depolarizací turbinu a potrubí vratného kondenzátu pokud elektrárna pracuje z určité části jako teplárna.

Proto v určité malé koncentraci je oktadecylamin přínosem v čistících i inhibičně korozních kompozicích.

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

#### Příklady provedení vynálezu

##### Příklad 1

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

5 mg organofosfonové kyseliny např. 1- hydroxy etan,1,1,difosfonová kyselina

5 mg  $4\text{NaEDTA}$

5 mg polyakrylamidu ( $\text{mol } 10^{-4}$ )

1 mg oktadecylaminové emulze (10%ní)

1 mg síranu zinečnatého

na jeden litr chladicí vody.

Emulze oktadecylaminu byla připravena tak, že na jednotku hmoty oktadecylaminu bylo přidáno 0,01% hmoty polyethylenglykolu, nebo ethoxidovaných mastných kyselin a při teplotě  $50^{\circ}\text{C}$  ve vodném prostředí se za intenzivního míchání připravila emulze.

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 přídatnou vodu do zařízení během provozu.

## 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:

3 %hm 1,2,4-trikarboxybutan-2-fosfonová kyselina  
 0,2%hm polyakrylamidu ( $\text{mol } 10^{-4}$ )  
 0,3%hm 2NaEDTA

Doba chemického čištění trvala 5 hod., při teplotě  $40^{\circ}\text{C}$ . Neutralizace nezreagované směsi byla provedena vápenným mlékem.

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

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

Délka operace čištění je 10 hod., při teplotě  $60^{\circ}\text{C}$ .

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

## Průmyslové využití

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

1. Způsob odstraňování nánosů na teplosměnných plochách energetických zařízení a inhibice koroze těchto zařízení, v nichž se používá vodní medium, s obvykle upraveným pH do alkalické oblasti, vyznačující se tím, že se k vodnímu mediu při kontinuálním čištění přidávají organofosfonové kyseliny v množství 2 až 5 mg na 1 litr oběhového a/nebo chladicího media, látky chelatační povahy vybrané ze skupiny tvořené kyselinou nitrilotrioctovou (NTA), kyselinou ethylendiamintetraoctovou (EDT), kyselinou hydroxiethylendiamintriocetovou (HEDTA), kyselinou diethylentriaminpentaocetovou (DTPA), kyselinou etylendiamin tetrafosfonovou, nebo jejich solemi, v množství 5 až 10 mg na 1 litr oběhového media a/nebo chladicího media, a polyakrylamidy v množství 0,5 až 10 mg na 1 litr chladicího media.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že v energetických systémech, kde se vyrábí pára, se dále přidává ~~10 % hmot.~~ <sup>hmotnost 10 %</sup> okta decylaminové emulze v množství 1 až 10 mg na 1 litr chladicího media.
3. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že v energetických systémech, kde se vyrábí pára, zejména i parogenerátorů jaderných, se do oběhového media přidá 0,2 % hmotn. peroxidu vodíku.
4. Způsob podle nároku 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 media.