



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

246335

(11)

(B1)

[22] Prihlášené 30 05 85
[21] (PV 3883-85)

[40] Zverejnené 13 03 86

[45] Vydané 15 12 87

[51] Int. Cl.⁴
C 23 F 11/16

[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) Protikoročný prostriedok s dispergačno-sekvestračným účinkom pre vodné chladiace okruhy

1

2

Riešenie patrí do oboru ochrany kovov proti korózii a rieši protikoroziu ochranu oceľových a ostatných kovov v teplovýmenných systémoch s vodným chladiacim médiom.

Protikoročný prostriedok s dispergačno-sekvestračným účinkom pre vodné chladiace okruhy podľa riešenia obsahuje 1 až 30 hmot. dielov dvojzložkovej dispergačnej zmesi, obsahujúcej 70 až 95 hmot. dielov polyetoxylovaného propylénglykoléteru a 5 až 30 hmot. dielov alkylpolyglykolesteru fosfátu, 1 až 15 hmot. dielov 2-merkaptobenzotiazolu, 5 až 20 hmot. dielov alkalizačného prostriedku — najvýhodnejšie hydroxidu sodného, 1 až 20 hmot. dielov kyseliny 1-hydroxyetán-1,1-difosfónovej a 40 až 70 hmot. dielov vody.

Protikoročný prostriedok s dispergačno-sekvestračným účinkom pre vodné chladiace okruhy sa kontinuálne udržiava vo vodných teplovýmenných médiach o koncentrácii 20 až 100 g . m⁻³.

Vynález sa týka protikorózneho prostriedku s dispergačno-sekvestračným účinkom pre vodné cirkulačné chladiace okruhy.

Pôsobením vodného teplovýmenného prostredia na oceľové systémy dochádza ku korózii ocele a iných kovov. Korózia prebieha rovnomerne, ale vplyvom tvorby usadenín nerozpustných 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 tepelné odpory na teplovýmenných plochách.

Aby sa zamedzilo koróznemu účinku vodných teplovýmenných médií na oceľové systémy, pridávajú sa do týchto médií inhibítory usadenín a nemôžu preto zabrániť zvykremičitanov, fosforečnanov, molybdeňanov a zinočnatých solí. Tieto prostriedky sú schopné v rôznej miere potláčať koróziu ocele, ale nie medi, hliníku, zinku a ich zliatin, ani nepotláčajú dostatočne rast 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 používajú 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 tvoria nestechiometrických komplexov zabraňujú 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 vápenatého.

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

GB — 1 475 049 — chráni kompozíciu v zložení pyrofosfát, amíny, organofosfáty a benztriazol

GB — 1 475 059 — chráni kompozíciu v

zložení kyseliny 1-hydroxyetán-1,1-difosfónová, dibutylamínopyrofosfát, triazol

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

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

US — 4 172 032 — chráni kompozíciu v zložení kondenzovaný fosfát, fosfatovaný glycerol, azol

US 4 187 235 — chráni kompozíciu v zložení fosfonometylamín(hydroxy)propán a sulfónové kyseliny

US 4 206 075 — chráni kompozíciu v zložení kombinácia fosfónových kyselín, solí Zn^{2+} , chromanov, benztriazol a polyakryláty

US — 4 209 487 — chráni kompozíciu v zložení kyseliny fosfónovej, azoly, molybdenát sodný, 2-merkaptobenztriazol a chrómove soli

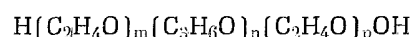
US — 4 217 216 — chráni kompozíciu v zložení polymér kyseliny akrylovej, kyselina citrónová, kyselina fosfónová, benztriazol, sulfopolystyrol a dihydrát molybdeňanu sodného

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

JA — 44 893, 44 894, 44 895, 44 896, 44 897 — chráni kompozície v zložení deriváty kyseliny oxykarboxylovej, amínokarboxylovej a fosfónovej v rôznych koncentráciách

Uvádzaný vynález pozostáva:

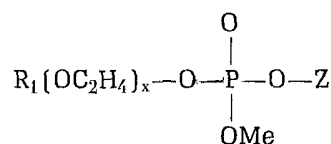
1. z 1 až 30 hmot. dielov dvojzložkovej zmesi obsahujúcej 70 až 95 hmot. dielov polyetylovaného propylénglykolesteru, podľa všeobecného vzorca



kde

$m + p = 4$ až 10, pričom symboly m , p sú rovnaké, alebo rôzne celé čísla,

n je 4 až 12 a z 5 až 30 hmot. dielov alkylpolyglykolesterfosfátu všeobecného vzorca



kde

Me je alkalický kov, alebo amín s počtom atómov uhlíka 1 až 6 s výhodou trietanolamínu,

Z je buď zhodné s Me, alebo predstavuje radikál — $(C_2H_4O)_x-R_2$,

R_1, R_2 sú buď zhodné, alebo rôzne a predstavujú alkyl, alebo alkylfenyl so 6 až 20 atómami uhlíka s výhodou nonylfenolu,

x, y sú buď zhodné, alebo rôzne celé čísla v rozmedzí 1 až 8.

2. z 1 až 15 hmot. dielov 2-merkaptobenzotiazolu,

3. z 0,1 až 10 hmot. dielov trietanolamínfosfátu,

4. z 1 až 20 hmot. dielov kyseliny 1-hydroxy-1,1-difosfónovej,

5. z 5 až 20 hmot. dielov alkalizačného prostriedku — najvýhodnejšie hydroxid sodný,

6. z 40 až 70 hmot. dielov vody.

Uvádzaná kompozícia, t. j. protikrôzny prostriedok s dispergačno-sekvestračným účinkom pre vodné chladiace okruhy sa pridáva do vodného teplovýmenného média v koncentrácii 20—100 g. m⁻³.

Tento protikrôzny prostriedok ako viac-zložková zmes syntetických organických inhibítorov korózie vrátane kontrolných činidiel pre usadeniny, zabezpečuje dvojitú kontrolu korózie. Na anóde je táto zabezpečovaná pôsobením azolového inhibítora 2-merkaptobenzotiazolom, ktorý pôsobí tiež ako špecifický inhibítor korózie medi, hliníku, zinku a ich zliatin a na katóde je poskytovaná kyselinou 1-hydroxyetán-1,1-difosfónovou, kde táto okrem pôsobenia ako katódový inhibítor korózie má tiež silnú chelatačnú zložku, ktorá zabezpečuje stabilitu tvrdosti vody pri vysokých teplotách (200—300 °C), dlhých zdržných dobách (100 hodín) a vysokých hodnotách pH (pH = katódový inhibítor korózie má tiež silnú = 10,5—11], kde je kyselina 1-hydroxyetán-1,1-difosfónová pri daných podmienkach značne stabilná, čím zabezpečuje možnosť vyššieho zahustenia a tiež napomáha odstraňovať spolu s dispergátorom kyslíčníky železa z chladiaceho systému.

Protikrôzny prostriedok s dispergačno-sekvestračným účinkom 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).

Prostriedok 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 uvedeného prostriedku pri vyšších zahusteniach zabezpečuje pomerne veľké zníženia 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 popisu ďalej uvedených príkladov ich prevádzkovania.

Príklad 1

Úprava použitím prostriedku v množstve o 50 g. m⁻³ cirkulačnej vody o zložení 8 hmot. dielov kyseliny 1-hydroxyetán-1,1-difosfónovej, 20 hmot. dielov dvojzložkovej zmesi obsahujúcej 70 až 95 hmot. dielov polyetoxylovaného propylénglykoléteru a 5 až 30 hmot. dielov alkylpolyglykoléterfosfátu, 5 hmot. dielov 2-merkaptobenzotiazolu, 11 hmot. dielov hydroxidu sodného a zvyšok voda, obmedzila koróziu o 96 % a znížila tvorbu usadenín vznikajúcich z nečistôt a solí vápnika o 95 %.

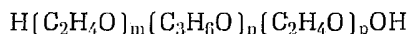
Príklad 2

Úprava použitím prostriedku v množstve o 50 g. m⁻³ cirkulačnej vody o zložení 8 hmot. dielov kyseliny 1-hydroxyetán-1,1-difosfónovej, 20 hmot. dielov dvojzložkovej dispergačnej látky, obsahujúcej 70 až 95 hmot. dielov polyetoxylovaného propylénglykoléteru a 5 až 30 hmot. dielov alkylpolyglykoléterfosfátu, 5 hmot. dielov 2-merkaptobenzotiazolu, 11 hmot. dielov hydroxidu sodného, 5 hmot. dielov trietanolamínfosfátu a zvyšok voda, obmedzila koróziu o 97,5 % a znížila tvorbu usadenín vznikajúcich z nečistôt a solí vápnika o 95 %.

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

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

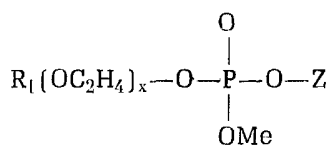
1. Protikoroziční prostředek s dispergačno-sekvestračním účinkem pro vodné chladičové okruhy vyznačující se tím, že pozostává z 1 až 30 hmot. dílův dvojitě složkové směsi, jejíž složení je dané z 70 až 95 hmot. dílův polyetoxylovaného propylénglykoléru podle všeobecného vzorce



kde

$m + p = 4$ až 10, přičemž symboly m , p jsou rovnaké nebo různé celé čísla,

n je 4 až 12 a z 5 až 30 hmot. dílův alkylpolyglykolérfosfátu všeobecného vzorce



kde

Me je alkalický kov nebo amín s počtem atomů uhlíka 1 až 6, s výhodou trietanolamínu,

Z je buď shodné s Me , nebo představuje radikál $-(C_2H_4O)_y-R_2$,

R_1 , R_2 jsou buď shodné nebo různé a představují alkyl, nebo alkylfenol se 6 až 20 atomy uhlíka, s výhodou nonylfenolu,

x , y jsou buď shodné, nebo různé celé čísla v rozmezí 1 až 8,

z 1 až 15 hmot. dílův 2-merkaptobenzthiazolu,

z 1 až 20 hmot. dílův kyseliny 1-hydroxy-2-ethyl-1,1-difosfonové,

z 5 až 20 hmot. dílův alkalizačního prostředku — nejvýhodněji hydroxidu sodného a

z 40 až 70 hmot. dílův vody.

2. Kompozice podle bodu 1, vyznačující se tím, že dále obsahuje 0,1 až 10 hmot. dílův trietanolamínfosfátu.