



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 218 636 A5

4(51) C 23 F 11/167

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 23 F / 263 215 2

(22) 21.05.84

(44) 13.02.85

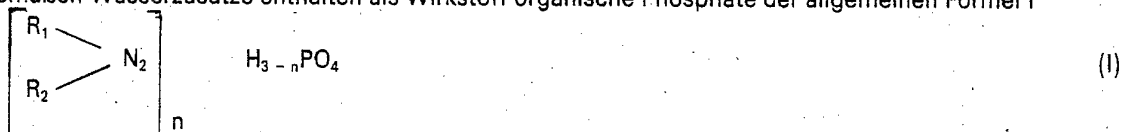
(71) siehe (73)

(72) Dobi, Terézia; Hornung, Lajos; Máté, Klára; Ollári, Edit; Sántha, Judit; Tőreki, Mária; Vilimi, László, HU

(73) Borsodi Vegyi Kombinát, 3702 Kazincbarcika, HU

(54) Korrosionsinhibierende Wasserzusätze und Verfahren zu ihrer Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft korrosionsinhibierende Wasserzusätze und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die erfindungsgemäßen Wasserzusätze enthalten als Wirkstoff organische Phosphate der allgemeinen Formel I



und Zinkphosphat. In der allgemeinen Formel (I) stehen

R_1 für Wasserstoff oder Cyclohexylgruppe,

R_2 für Cyclohexylgruppe und

n für einen Wert von 0,5 bis 3.

Die erfindungsgemäßen Wasserzusätze werden hergestellt, indem man 5- bis 85%ige Phosphorsäure mit Cyclohexylamin oder Dicyclohexylamin umsetzt und dem Gemisch vor, während oder nach der Umsetzung auf das organische Phosphat bezogen höchstens 10 % Zinkphosphat oder eine mit Phosphorsäure Zinkphosphat bildende Zinkverbindung zusetzt. Die erfindungsgemäßen korrosionsinhibierenden Wasserzusätze können in Kaltwasser- und Heißwasser-Kühlkreisläufen zur Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit verwendet werden.

1
Berlin, 27. 9. 1984
AP C 23 A/263 215 2
64 000 11

Korrosionsinhibierende Wasserzusätze und Verfahren zu ihrer Herstellung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft korrosionsinhibierende Wasserzusätze und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die erfindungsgemäßen Wasserzusätze werden angewandt in Kaltwasser- und Heißwasser-Kühlkreisläufen zur Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß die Korrosion von Metallen in wäßrigen Lösungen in der Mehrzahl aller Fälle im wesentlichen ein elektrochemischer Prozeß ist, dessen Geschwindigkeit von der Geschwindigkeit zweier an der Oberfläche des Metalls ablaufender und miteinander gekoppelter Reaktionen abhängt: von der anodischen Reaktion, in deren Verlauf die Ionenatome des Metalls aus dem Gitter austreten und unter Freisetzung von Elektronen in Lösung gehen, und der kathodischen Reaktion, in der ein Depolarisator die in der anodischen Reaktion freigesetzten Elektronen bindet (Rozenfeld: A korrózió inhibitorai, Mészaki Könyvkiadó, Budapest 1981).

Es ist auch bekannt, daß im Vergleich mit den sonstigen Methoden des Korrosionsschutzes, zum Beispiel der Verwendung von korrosionsbeständigen Werkstoffen, Modifizierung der Korrosionsbelastung, Verwendung von Schutzüberzügen und Umhüllungen, aktive Schutzverfahren (Kovács Klára: Korróziós alapfogalmak, Mészaki könyvkiadó, Budapest 1965), der Korro-

44001-0201938

sionsschutz mittels Inhibitoren den Vorteil der Einfachheit und geringer Kosten hat.

Der Kreisprozeß der Korrosion muß, damit diese ablaufen kann, geschlossen sein, d. h. Chemikalien, die - dem Wasser zugesetzt - die anodische Reaktion aufhalten, halten gleichzeitig die Korrosion auf, beziehungsweise Mittel, die die Geschwindigkeit der kathodischen Reaktion verringern, verringern auch die Geschwindigkeit der Korrosion. Dementsprechend unterscheidet man grundsätzlich Anodeninhibitoren und Kathodeninhibitoren. Die dritte Gruppe der Inhibitoren wird von den organischen Filmen gebildet, die beide Prozesse hemmen (Kammer, Frank N.: The NALCO Water Handbook, McGraw-Hill, Inc., 1979).

Von den Anodeninhibitoren sind am wirksamsten das Chromat und das Orthophosphat. Die Anwendung von Chromat ist durch Aspekte des Umweltschutzes beschränkt, auf den Einsatz von Orthophosphat wirkt hemmend, daß sich eventuell Tricalciumphosphat ablagern und den Wärmeübergang verschlechtern kann. Im Falle der reinen Anodeninhibitoren ist die Korrosionsgeschwindigkeit auch von der Konzentration des Inhibitors abhängig: sinkt die Konzentration unter einen kritischen Wert, so wird die Korrosionsgeschwindigkeit durch den Inhibitor nicht verringert, sondern erhöht.

Bei den Kathodeninhibitoren - zum Beispiel Polyphosphonate, Zink - treten solche Probleme nicht auf, jedoch ist ihre die Korrosionsgeschwindigkeit verringernde Wirkung geringer als die der Anodeninhibitoren. Die organischen Filmbildner - im allgemeinen Amine mit langer Kohlenstoffkette - bilden auf der Oberfläche des Metalls einen Film und damit zwischen Wasser und Metall ein dynamisches Hindernis, das die Korrosionsprozesse hemmt. Die Filmbildner haben den

Nachteil, daß bei Ausbildung eines kleinen Risses in dem Film die Korrosion an der ungeschützten Stelle konzentriert angreift und dort das Metall schnell zerstört (Lochfraß).

Um die Wirksamkeit der einzelnen Inhibitoren zu erhöhen, werden in letzter Zeit häufig Kombinationen von Inhibitoren unterschiedlichen Typs eingesetzt, werden Gemische mit synergistischer Wirkung angestrebt (Betz: Handbook of Industrial Water Conditioning, 1976, sowie KURIZET S-207, Prospekt).

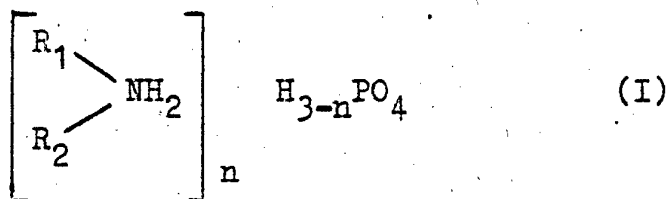
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer korrosionsinhibierender Wasserzusätze, die auf einfache und wirtschaftliche Weise hergestellt werden können und die eine stärkere inhibierende Wirkung aufweisen als bekannte Zusätze.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen aufzufinden, die eine stärkere korrosionsinhibierende Wirkung aufweisen als die bekannten Mittel.

Erfindungsgemäß enthalten die neuen korrosionsinhibierenden Wasserzusätze als Wirkstoff organische Phosphate der allgemeinen Formel I



und Zinkphosphat. In der allgemeinen Formel I stehen

R_1 für Wasserstoff oder Cyclohexylgruppe,

R_2 für Cyclohexylgruppe und

n für einen Wert von 0,5 bis 3.

Die erfindungsgemäßen Wasserzusätze können in Kaltwasser- und Heißwasser-Kühlkreisläufen zur Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit verwendet werden.

Die inhibierend wirkenden Wasserzusätze gemäß der vorliegenden Erfindung weisen die Nachteile der einzelnen Inhibitortypen nicht auf. Sie können aus leicht zugänglichen Stoffen mit einem einfachen Verfahren und billig hergestellt werden. Ihre korrosionshemmende Wirkung erreicht oder übertrifft die der bekannten, im Handel befindlichen Mittel, d. h. die erfindungsgemäßen Inhibitoren sind unter dem Aspekt "Kosten/Wirksamkeit" optimal.

Durch die in an sich bekannter Weise erfolgende Anwendung der erfindungsgemäßen, inhibierend wirkenden Wasserzusätze in Kaltwasser- und Warmwasser-Kühlkreisläufen kann ein sicherer, hochwirksamer Korrosionsschutz erreicht werden.

Gemäß der Erfindung werden die organischen Phosphate der allgemeinen Formel I in einer einfachen chemischen Reaktion hergestellt, indem man zu 5 bis 85 %iger Phosphorsäure unter ständigem Rühren und Kühlen Cyclohexylamin oder Dicyclohexylamin gibt. Abhängend von der Konzentration der Phosphorsäure werden die organischen Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel I in reinem Zustand oder in Form einer wäßrigen Lösung erhalten. Die ausgezeichnet wirksamen Wasserzusätze gemäß der Erfindung werden erhalten, indem man dem organischen Phosphat der allgemeinen Formel I

höchstens 10 % Zinkphosphat zusetzt. Das Einbringen des Zinks kann auch erfolgen, indem man im ersten Schritt Zinkoxyd in der Phosphorsäure auflöst und anschließend das Cyclohexylamin beziehungsweise Dicyclohexylamin zu der erhaltenen Lösung gibt.

Im Gegensatz zu den bekannten Wasserbehandlungsmitteln enthalten die erfindungsgemäßen Wasserzusätze Cyclohexylamin- oder Dicyclohexylaminphosphat. Die Verwendung dieser Verbindungen auf dem Gebiet des Korrosionsschutzes ist bisher nicht bekannt. Auch ihre Kombination mit Zinkphosphat muß als neu betrachtet werden.

Die erfindungsgemäßen korrosionsinhibierenden Wasserzusätze haben folgende Vorteile:

- sie hemmen die Korrosion nach allen drei Inhibitormechanismen: anodisch (Phosphat), kathodisch (Zink) und durch Filmbildung (Cyclohexyl- oder Dicyclohexylamin) und bieten dadurch höchstmögliche Sicherheit,
- sie hemmen den Korrosionsprozeß auch bei hoher Wassertemperatur,
- sie sind in einfacher Weise mittels in der chemischen Industrie üblicher Vorrichtungen (Autoklav) herstellbar,
- infolge ihrer einfachen Herstellung sind sie billiger als Mittel, die eine ähnliche Schutzwirkung bieten,
- sie haben neutralen oder annähernd neutralen Charakter und beeinflussen daher den pH-Wert des behandelten Wassers kaum,
- sie enthalten kein die Umwelt gefährdendes Chromat,

- im Vergleich mit eine ähnliche Schutzwirkung bietenden phosphathaltigen Mitteln braucht nur eine geringere Phosphatkonzentration im Wasser aufrechterhalten zu werden,
- im Vergleich mit eine ähnliche Schutzwirkung bietenden zinkhaltigen Mitteln ist im behandelten Wasser nur eine geringere Zinkkonzentration erforderlich,
- im Unterschied zu den bekannten phosphorhaltigen Mitteln ist der Zusatz von die Ablagerung von Tricalciumphosphat hemmenden Inhibitoren entweder überhaupt nicht oder nur in viel geringerem Maße notwendig,
- eventuelle Verunreinigung des Wassers mit Kupfer(II)ionen vermindert die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Wasserzusätze nicht.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

In einem doppelwandigen, mit Rührer versehenen, emaillierten Autoklav werden 474 Liter ionenfreies Wasser vorgelegt. Dazu werden 23,4 Liter 85 %ige Phosphorsäure gegeben. Unter Rühren werden in der Säure 58 g Zinkoxyd aufgelöst. Unter ständigem Rühren bei eingeschalteter Wasserkühlung werden zu der Lösung - etwa mit einer Geschwindigkeit von 90 kg/h - 86,2 kg Dicyclohexylamin gegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch noch 10 Minuten lang gerührt und dann in Fässer (zweckmäßig in Fässer aus Kunststoff) abgezogen.

Charakteristik des Produktes:

pH: 7 bis 8

Dichte: 1,04 g/cm³ bei 20 °C

Zusammensetzung: Zink	70 bis 90 mg/kg
Phosphat	52 bis 56 g/kg
Dicyclohexylamin	140 bis 150 g/kg

Beispiel 2

In einem Becherglas von 100 cm³ Volumen wird in 56,7 g 85 %iger Phosphorsäure 0,01 g Zinkoxyd aufgelöst. In einem Becherglas von 2 Liter Volumen werden 40,8 g Cyclohexylamin in 903 g destilliertem Wasser gelöst. Dann läßt man die zinkoxydhaltige Phosphorsäure unter ständigem Rühren langsam, etwa innerhalb von 10 Minuten, in die Aminlösung einfließen.

Parameter des erhaltenen Produktes:

Farbe: farblos oder schwach gelb

pH-Wert: 4 bis 5

Dichte: 1,03 g/cm³ bei 20 °C

Zusammensetzung: Zink	7 bis 9 mg/l
Phosphat	46 bis 50 g/l
Cyclohexylamin	40 bis 44 g/l

Beispiel 3

In 1,97 g 85 %iger Phosphorsäure werden 0,30 mg Zinkoxyd gelöst. Diese Lösung wird unter intensivem Rühren zu 4,5 g Dicyclohexylamin gegeben.

Parameter des erhaltenen Produktes:

pH-Wert: 7 bis 8, in 20 %iger wäßriger Lösung

Aussehen: weiße, kristalline Substanz

Zusammensetzung: Zink	0,0035 bis 0,0040 %
Phosphat	25 bis 27 %
Dicyclohexylamin	68 bis 71 %
Wasser	4 bis 6 %

Beispiel 4

In einen doppelwandigen, mit Rührer versehenen, emaillierten Autoklav von 1 m³ Volumen werden 612 Liter ionenfreies Wasser eingefüllt. Dem Wasser werden 47,8 Liter 85 %ige Phosphorsäure zugesetzt. Bei eingeschalteter Wasserkühlung und unter ständigem Rühren werden 99 Liter Dicyclohexylamin in den Autoklav gegeben. Das Produkt wird in Fässer abgefüllt.

Parameter des Produktes:

Farbe:	farblos oder schwach gelb
pH-Wert:	3 bis 4
Dichte:	1,05 g/cm ³ bei 20 °C
Zusammensetzung: Zink	11 bis 13 mg/kg
Phosphat	80 bis 90 g/kg
Dicyclohexylamin	110 bis 120 g/kg

Die korrosionsinhibierende Wirkung der erfindungsgemäßen Wasserzusätze wurde mit folgenden Experimenten bewiesen.

Versuch 1

Die Wirkung einer Vorbehandlung mit dem gemäß Beispiel 1 hergestellten Mittel (im folgenden X-102) und einer Behandlung mit dem gemäß Beispiel 3 hergestellten Mittel (im folgenden X-100) wurde mit der Wirkung einiger bekannter, im Handel erhältlicher Mittel verglichen. Die Vergleichsversuche wurden auf die aus der einschlägigen Literatur bekannte Weise (Kemmer, Frank N.: The NALCO Water Handbook,

McGraw-Hill, Inc., 1979, und Betz: Handbook of Industrial Water Conditioning, 1976) durch Vergleichen der an Etalons gemessenen Werte der Korrosionsgeschwindigkeit (mm/Jahr) beziehungsweise durch Vergleich der relativen Inhibitorwirkung (der auf die unbehandelte Kontrolle bezogene Wert der Korrosionsgeschwindigkeit in Prozent) vorgenommen. Bei den bekannten Wasserzusätzen wurde zur Vorbehandlung und zur Behandlung die vom Hersteller angegebene Konzentration gewählt.

Parameter der Versuche:

Zeitdauer des Korrosionsversuchs	72 Stunden
Temperatur des Wassers	90 °C
Aufschlännen	alle 24 Stunden
Belüftung	kontinuierlich
pH-Wert	7,5 bis 8,5

Hauptparameter des verwendeten Wassers:

Gesamte Calciumhärte (in CaCO_3)	80 bis 100 mg/l
Leitfähigkeit	500 bis 600 μS
Alkalizität (in CaCO_3)	40 bis 60 mg/l
Gesamteisen	0,1 bis 0,2 mg/l
Sulfat	140 bis 160 mg/l
Chlorid	20 bis 30 mg/l
Siliziumdioxid	3 bis 5 mg/l

Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Zusätze die Wirkung der besten handelsüblichen Produkte erreicht beziehungsweise übersteigt.

Versuch 2

Das Mittel gemäß Beispiel 4 (im folgenden X-1001) wurde zur kontinuierlichen Behandlung und seine modifizierte Form

(zehnfacher Zinkgehalt) (im folgenden X-1021) zur Vorbehandlung verwendet. Die Ergebnisse wurden mit denen bekannter Mittel verglichen. Die Parameter des Versuchs und die Qualität des Wassers entsprachen den bei Versuch 1 angegebenen. Die Ergebnisse sind ebenfalls aus Tabelle I ersichtlich. Die erfindungsgemäßen Wasserzusätze erreichen oder übertreffen in der Wirkung die bekannten Mittel.

Versuch 3

In diesem Versuch wurde das Mittel gemäß Beispiel 2 (im folgenden X-103) zur Vorbehandlung und zur kontinuierlichen Behandlung verwendet und mit den bekannten Mitteln gemäß Versuch 1 verglichen. Die Parameter des Versuchs und die Qualität des Wassers waren die gleichen wie im Versuch 1. Aus den in der Tabelle I angegebenen Werten ist ersichtlich, daß das erfindungsgemäße Mittel X-103 einen besseren Korrosionsschutz bietet als die handelsüblichen Korrosionsschutzmittel.

Versuch 4

Die Wirkung einer Vorbehandlung mit dem erfindungsgemäßen X-102 (Beispiel 1) und einer kontinuierlichen Behandlung mit dem gemäß Beispiel 3 hergestellten Mittel X-100 wurde mit der Wirkung desjenigen Mittels verglichen, das im Versuch die beste Wirkung gezeigt hatte (Kombination aus I + II + III) (Bedeutung der Kennzeichnungen siehe Seite 13).

Die Untersuchung erstreckte sich auch auf niedrigere Wassertemperaturen, die übrigen Parameter jedoch entsprachen den bereits angegebenen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt. Daraus ist ersichtlich, daß der erfindungsgemäße Wasserzusatz die korrosionsinhibierende Wirkung der besten handelsüblichen Mittel zumindest erreicht.

Tabelle I

Vergleichende Untersuchung der korrosionsinhibierenden Wirkung verschiedener Wasserzusätze

Ver- such Nr.	Vorbehand- lungs- mittel	Konzen- tration mg/l	Behand- lungs- mittel	Konzen- tration mg/l	Korrosionsge- schwindigkeit (mm/Jahr)	Inhibitor- wirkung %
1	-	-	-	-	2,203	0
2	I	1000	III	150	0,069	97
	II	200				
3	IV	200	IV	150	0,726	67
4	V	200	V+VI	100	0,194	92
	VI	100				
5	VII	200	VII	150	1,90	14
6	VIII	100	VIII	30	1,76	20
7	X-102	5000	X-100	150	0,068	97
8	X-1021	5000	X-1001	150	0,032	99
9	X-103	2000	X-103	300	0,212	90

Tabelle II

Vergleichende Untersuchung der korrosionsinhibierenden Wirkung verschiedener Wasserzusätze

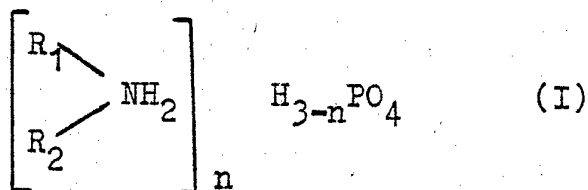
Nr.	Vorbehand- lungs- mittel	Konzen- tration mg/l	Behand- lungs- mittel	Konzen- tration mg/l	Wasser- tempe- ratur °C	Korrosionsge- schwindigkeit mm/Jahr	Inhibitor- wirkung %
1	-	-	-	-	30	0,814	0
2	I	1000	III	150	30	0,021	97
	II	200					
3	X-102	5000	X-100	150	30	0,021	97
4	-	-	-	-	60	1,021	0
5	I	1000	III	150	60	0,024	98
	II	200					
6	X-102	5000	X-100	150	60	0,024	98

Bedeutung der Bezeichnungen aus den Tabellen I und II

- I Polyphosphat, Zinksalz (3 % Zn), Kupferinhibitor
(Markenname: Kurizet S 207, Hersteller: KURITA)
- II Natriumpolyacrylat-Copolymer (Kurizet T 225, Hersteller: KURITA)
- III Polyphosphonat, Zinksalz, Kupferinhibitor, Phosphat
(Kurizet S 611, KURITA)
- IV Inhibitorgemisch aus organischen und anorganischen
Komponenten, Zink 34 mg/l, Kupfer 10 mg/l
Phosphat 20 % (Kurizet S 113, KURITA)
- V Zinkhaltiger Phosphonat-inhibitor, Zink 13 %, Phosphat
17 % (Tecpractor 657 M, TECPRO)
- VI Organischer Inhibitor (Tecpractor 2045, TECPRO)
- VII phosphathaltiges Inhibitorgemisch, 7 % Phosphat
(Betz 801, Hersteller: Betz)
- VIII Zink, organische Phosphate und Phosphonsäuren enthal-
tendes Mittel, Zink 7,3 %, Phosphat 10 % (Drewgarde
187, Hersteller: Drew)

Erfindungsanspruch

1. Korrosionsinhibierende Wasserzusätze, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Wirkstoff in einer Menge von 0,1 bis 99,9 % ein organisches Phosphat der allgemeinen Formel I



worin

R_1 für Wasserstoff oder Cyclohexylgruppe,

R_2 für Cyclohexylgruppe und

n für einen Wert von 0,5 bis 3 steht,

ferner auf das organische Phosphat bezogen höchstens 10 % Zinkphosphat und die für derartige Zusätze üblichen Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, enthalten.

2. Wasserzusätze nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Wirkstoff als Substituenten R_1 eine Cyclohexylgruppe tragende organische Phosphate der allgemeinen Formel I enthalten.
3. Wasserzusätze nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Wirkstoff als Substituenten R_1 Wasserstoff aufweisende organische Phosphate der allgemeinen Formel I enthalten.
4. Verfahren zur Herstellung der korrosionsinhibierenden Wasserzusätze nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man 5 bis 85 %ige Phosphorsäure mit Cyclohexylamin oder Dicyclohexylamin umsetzt.

5. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß man das eine Reagens unter ständigem Rühren und Kühlen kontinuierlich in das andere einfließen läßt.
6. Verfahren nach Punkt 4 oder 5, gekennzeichnet dadurch, daß man dem Reaktionsgemisch vor, während oder nach der Umsetzung auf das organische Phosphat bezogen höchstens 10 % Zinkphosphat oder eine mit Phosphorsäure Zinkphosphat bildende Zinkverbindung zusetzt.
7. Verfahren nach einem der Punkte 4 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß man die Reaktion ohne Lösungsmittel oder in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, vornimmt.