

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 1746

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.12.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.12.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10064412**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.12.2003**

(Věstník č. 12/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/EP01/14559**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/049972**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 02 F 5/08

(71) Přihlašovatel:

**HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN, Düsseldorf, DE;**

(72) Původce:

**Hater Wolfgang, Kaarst, DE;
Weyermanns Jens, Jüchen, DE;**

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob zábrany vylučování fluoridu vápenatého

(57) Anotace:

Způsob zábrany vylučování fluoridu vápenatého v chladicí procesní vodě se vyznačuje tím, že se do procesní vody přidá alespoň jedna ve vodě rozpustná sůl, která obsahuje alespoň jeden z následujících iontů: kationty hořčíku, kationty trojmocných kovů, anionty oligo- nebo polyfosfátů; zvláště pro vodu, která se používá pro jeden nebo více z následujících účelů použití: chlazení postřikovou vodou v zařízeních pro plynulé lití, chlazení plynu, praní plynu, odstraňování prachu z plynů za mokra.

Způsob zábrany vylučování fluoridu vápenatého

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zábrany vylučování fluoridu vápenatého z chladicí a procesní vody. Jev vylučování fluoridu vápenatého se vyskytuje například v systémech, které pracují s vodou obsahující vápník, a kde dochází k zanášení fluoridem. Příkladem je chlazení postřikovací vodou nebo praní plynu, popřípadě odstraňování prachu z plynů za mokra. Při odlučování fluoridu vápenatého může docházet k různým provozním problémům, například zanášení teplovodních povrchů nebo stříkacích trysek. Navíc může zanášení fluoridu do vody způsobit snížení hodnoty pH a tím korozi částí zařízení.

Dosavadní stav techniky

Pro inhibici vylučování fluoridu vápenatého z geotermálních vod se v US 5268108 navrhuje dávkování dispergátoru ze skupiny polykarboxylátů, kyseliny polyfosfonové, polyethyleniminu a fosfonaminů. G.W.Schweitzer (Heating/Piping/Air Conditioning, 1971 (5) str. 78 ff) popisuje použití aminomethylenfosfonových kyselin, US 5562830 uvádí směs polyepoxysukcinové kyseliny a fosfonkarboxylové kyseliny, JP 09299989 popisuje použití fosfonových kyselin například kyseliny hydroxyethandifosfonové a diethylen-triamin-penta(methylenfosfonové kyseliny), EP 0133210 uvádí kopolymer kyseliny akrylové a kyseliny methakrylové, akrylamid a methakrylamid nebo alkoxyalkylakrylatester nebo alkoxyalkylmethakrylátester pro inhibici nánosů fluoridu vápenatého. Nevýhoda tohoto způsobu spočívá v tom, že má nedostatečný účinek nebo že vyžaduje vysoké dávkování, což představuje zatížení životního prostředí.

US 5311925 popisuje přidávání emulze hydroxidu hořečnatého do chladicí vody zařízení pro plynulé odlévání po ostřikové zóně pro redukci obsahu fluoridu v oběhové vodě. Zanesené pevné látky se musejí z oběhové vody následně opět odstranit, takže se navíc tvoří velké množství kalu, který se musí odstranit. Neúplné oddělení pevných látek může způsobit zanášení a ucpání trysek.

US 4080289 se zabývá zařízením pro zpracování odpadních vod, které obsahuje membránu reverzní osmózy. Aby se za přítomnosti fluoridových iontů v odpadní vodě zabránilo ucpání membrány tvorbou CaF_2 , doporučuje se přidávání iontů Al. Přitom se podle popisu nastaví hodnota pH na 7. Molový poměr Al k F^- nemá být větší než 0,1. JP77-119353 (Chemical Abstract 97:78320) se zabývá rovněž přidáváním hlinitých solí a vápenného mléka pro cílené vysrážení fluoridu vápenatého z odpadních vod s následným oddělováním rozpuštěného fluoridového komplexu, aby se zabránilo ucpání membrány. Tento způsob je velmi nákladný a vyžaduje odpovídající zařízení.

Podstata vynálezu

Vynález si položil za úkol předložit efektivní způsob zábrany vylučování fluoridu vápenatého v chladicí nebo procesní vodě, aniž by měl nevýhody popsaných známých způsobů. S výhodou by se mělo výrazně snížit množství požadovaného organického redukčního inhibitoru (scale-inhibitor). Použití těchto látek by se mělo v příznivém případě zcela zabránit. Ve výhodné formě provedení způsobu se má snížit kyselinová koroze.

Úkol se vyřešil způsobem zábrany vylučování fluoridu vápenatého v chladicí nebo procesní vodě, který se vyznačuje tím, že se do procesní vody přidá alespoň jedna ve vodě rozpustná sůl, která obsahuje alespoň některý z následujících iontů: kationy hořčíku, kationy trojmocných kovů, anionty oligo- nebo polyfosfátů.

Výhodně se do chladicí nebo procesní vody přidá ve vodě rozpustná sůl nebo ve vodě rozpustné soli v celkové koncentraci $0,5$ až 10 mol/m^3 , zvláště 1 až 7 mol/m^3 . Tato množství jsou při praktických fluoridových koncentracích $0,5$ až 20 mol/m^3 dostačující. Přitom může jako empirické pravidlo platit, že by měl molový poměr ve vodě rozpustné soli k fluoridu být asi $0,2$ až 2 . Při nižší koncentraci se účinnost postupně snižuje, vyšší koncentrace jsou možné, ale nepřinášejí prakticky žádnou významnou výhodu.

Pojem „ve vodě rozpustný“ přitom znamená, že tyto soli jsou v uvedeném rozsahu koncentrací v chladicí nebo procesní vodě rozpustné. Hořečnaté kationty nebo kationty trojmocných kovů se s výhodou váží s chloridem, dusičnanem, octanem, hydrogenuhličitánem, uhličitánem nebo síranem jako opačný iont. Použijí-li se kationty trojmocných kovů, zvolí se s výhodou kovy z hliníku a železa.

Pokud se zvolí taková forma provedení, že se do chladicí nebo procesní vody přidá alespoň jedna ve vodě rozpustná sůl, která obsahuje anionty oligo- nebo polyfosfátu, zvolí se anionty oligo- nebo polyfosfátu výhodně difosfátových a trifosfátových iontů. Zvláště vhodné jsou trifosfátové ionty, které se v literatuře označují také jako „tripolyfosfátové ionty“. Jako opačné ionty se zvolí na základě rozpustnosti a ceny výhodně sodné a/nebo draselné ionty, zvláště sodné ionty.

Překvapivě se ukázalo, že se přidáním těchto zvolených ve vodě rozpustných solí snižuje vylučování fluoridu vápenatého nebo se mu dokonce může zcela zabránit. Zvláště to platí pro praktické hodnoty pH procesních vod, které jsou v rozmezí asi 2 až asi 8 , přičemž se zřídka dosáhne hodnoty pH 3 . Použijí-li se ve způsobu podle vynálezu kationty trojmocných kovů, měla by hodnota pH procesní vody být v rozsahu 3 až 6 , výhodně v rozsahu 3 až 5 .

Při kombinaci tohoto způsobu s použitím inhibitoru (scale-inhibitor) se při stabilizaci fluoridu vápenatého překvapivě projevují synergické účinky. Podle toho spočívá výhodná forma provedení v tom, že se do chladicí nebo procesní vody navíc přidá alespoň jeden inhibitor (scale-inhibitor), podle potřeby také kombinace více inhibitorů (scale-inhibitory). To se doporučuje zvláště tehdy, když jsou fluoridové koncentrace v rozmezí nad 5 mol/m^3 a/nebo když se ve způsobu podle vynálezu použijí kationty trojmocných kovů, zvláště Fe(III) a/nebo Al(III). Celková koncentrace inhibitorů (scale-inhibitor) je výhodně v rozmezí 1 až 200 ppm, zvláště v rozmezí 3 až 100 ppm. Při nižší koncentraci se účinnost postupně snižuje, vyšší koncentrace jsou možné, ale nepřinášejí v praxi žádnou významnou výhodu. Podle obsahu vápníku a fluoridu chladicí nebo procesní vody se lze ovšem také případně zcela zříci inhibitoru (scale-inhibitor).

V anglosasky, avšak také v německy mluvících zemích, se v příslušné odborné oblasti obvyklým pojmem „scale-inhibitor“ označují látky, které mohou také v podstechiometrické koncentraci zabránit vysrážení těžce rozpustných sraženin, když se již jejich součinitel rozpustnosti překročí. Tyto látky se také označují jako „Threshold-Substanzen“. Příklady, které se mohou v rámci předkládaného vynálezu použít, se mohou rozdělit do následujících skupin:

- a) polymerní scale-inhibitory, jako například polymery nebo kopolymery kyseliny akrylové, kyseliny methakrylové a/nebo kyseliny maleinové, které navíc nesou skupinu fosfonové nebo fosfinové kyseliny (jako je například kyselina polyfosfinoalkrylová) nebo mohou být částečně esterifikované, částečně zmýdelněné poly(meth)akrylamidy, polyamino-kyseliny, jako je například kyselina polyasparagová, polymerní cukry (jako například inulin) a cukerné deriváty, jako například oxidované škroby, a anorganické oligo- a polyfosfáty,

- b) nepolymerní molekuly popřípadě ionty schopné tvořit chelátové komplexy, jako jsou například aminoalkylen-, zvláště aminomethylenfosfonové kyseliny, fosfonkarboxylové kyseliny, geminální difosfonové kyseliny a estery fosfonové kyseliny; zvolenými příklady jsou hydroxyethandifosfonová kyselina, fosfonobutantrikarboxylová kyselina, aminotris(methylenfosfonová kyselina), diethylentriaminpenta(methylenfosfonová kyselina), (2-hydroxyethyl)-aminobis(methylenfosfonová kyselina), ethylendiamintetrakis(methylenfosfonová kyselina), hexamethylendiamintetrakis(methylenfosfonová kyselina), (2-ethylhexyl)-aminobis(methylenfosfonová kyselina), n-oktylaminoaminobis(methylenfosfonová kyselina), cyklohexan-1,2-diamintetrakis(methylenfosfonová kyselina), pentaethylenhexaminooktakakis(methylenfosfonová kyselina), N,N-bis(3-aminopropyl)-aminohexakis(methylenfosfonová kyselina).

Zpravidla se tyto scale-inhibitory nepoužívají jako volné kyseliny, nýbrž jako rozpuštěné soli, například jako sodné soli. V každém případě se v upravované vodě nastaví podle její hodnoty pH rovnováha mezi kyselinou s solí. Ve výhodné formě provedení způsobu se do chladicí nebo užitkové vody ke směsi navíc přidá pufrový systém, přičemž se sníží pokles pH ve vodě spojený se zanášením fluoridu a tím se sníží působení kyseliny. Příkladem těchto pufrových látek je uhličitán alkalických kovů, hydrogenuhličitán alkalických kovů, boritan alkalických kovů, ortofosforečnan alkalických kovů, polyfosforečnan alkalických kovů. Z hlediska nákladů jsou jako ionty alkalických kovů výhodné sodíkové ionty. Soli s draselnými a/nebo amoniovými ionty jsou však rovněž použitelné.

Způsob podle vynálezu se vyvinul zejména pro vodu, která se používá pro jeden nebo více následujících účelů: chlazení postřikovou vodou v zařízeních pro plynule tavení, chlazení plynu, praní plynu, odstraňování prachu z plynu za mokra.

Příklady provedení vynálezu

Pracovní předpis:

200 ml zcela odsolené vody přehřáté na teplotu 60 °C (= VE-voda) se vloží do 250 ml PE lahve (PE = polyethylen). Přidají se 3 ml roztoku 29 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v 1 l VE-vody, 3 ml roztoku testované soli rozpustné ve vodě a 3 ml roztoku 12,5 g NaF v 1 l VE-vody. Hodnota pH testované vsázky se nastaví pomocí NaOH nebo HCl. Potom se doplní VE-vodou na objem 250 ml. Část roztoku se převede do 50 ml PE nádoby a při teplotě 60 °C se skladuje 3 hodiny, potom se roztok ochladí, filtruje přes celulózonitrátový filtr (velikost pórů 0,45 μm) a ve filtrátu se stanoví koncentrace Ca a fluoridu. Procentuální stabilizace St se získá z koncentrace hodnoty na slepo $c(\text{BW})$, teoretické výchozí koncentrace $c(0)$ a naměřené koncentrace ve filtrátu $c(f)$ podle:

$$\text{St} = (c(f) - c(\text{BW})) / (c(0) - c(\text{BW})) * 100\%$$

Koncentrace $c(0)$ pro vápník popřípadě $c(0)$ pro fluorid byla stanovena na testovaném roztoku bez případavku fluoridu popřípadě vápníku.

Výpočtem se získají v testovaném roztoku následující koncentrace:

Vápník: 2,4 mol/m³

Fluorid: 3,6 mol/m³

Výsledky:

Přísada (ve vodě rozpustná sůl)	Koncentrace v testované vodě [mol/m ³]	Hodnota pH	Stabilizace vápníku [%]	Stabilizace fluoridu [%]	Vzhled testovaného roztoku před filtrací
NaHCO ₃	5	8,5	-26	8	kalný
NaHCO ₃	10	8,5	-30	21	kalný
NaCl	50	7	14	6	kalný
NaCl	50	3	-1	0	kalný
Na ₂ SO ₄	15	7	12	19	kalný
Na ₂ SO ₄	15	3	16	19	kalný
*MgCl ₂	5	7	78	98	čirý
*MgCl ₂	5	3	76	95	čirý
*MgCl ₂	4	3	41	68	čirý
*MgCl ₂	3	3	20	28	čirý
H ₃ BO ₃	10	7	12	11	kalný
*AlCl ₃	2	5	73	86	kalný
*AlCl ₃	2	3	72	48	kalný
Na ₃ PO ₄	4,5	5	-1	11	kalný
Na ₃ PO ₄	4,5	3	2	7	kalný
*Na ₅ P ₃ O ₁₀	1,5	5	21	70	kalný
*Na ₅ P ₃ O ₁₀	1,5	3	45	35	mírně kalný
*FeCl ₃	1	3	57	69	kalný

Soli označené „*“ jsou podle vynálezu, neoznačené soli nepředstavují srovnávací příklady podle vynálezu. Překvapivě se může přidáním Mg²⁺, Al³⁺,

Fe^{3+} a $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ výrazně snížit vylučování fluoridu vápenatého. V případě přidání hořčíku vznikají opticky čiré roztoky. Výhodné je proto přidání hořečnatých solí, přičemž aniont hraje podřadnou roli.

Při vysokých koncentracích fluoridu může být výhodné použít ve vodě rozpustné soli a scale-inhibitor. Přitom vznikají významné synergické účinky.

Příklad

Pracovní předpis:

200 ml VE-vody předeheřtá na teplotu 60 °C se vloží do 250 ml PE lahve. Přidají se 4 ml roztoku 22,93 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 7,84 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v 1 l VE-vody, 4 ml roztoku 3,63 g FeCl_3 v 1 l VE-vody, případně 3 ml roztoku testované ve vodě rozpustné soli ve VE-vodě. Hodnota pH testované látky se nastaví pomocí NaOH nebo HCl na 3,5. Případně se přidá 1 ml roztoku 12,5 g scale-inhibitoru v 1 l VE-vody. Potom se přidají 4 ml roztoku 26,26 g fluoridu sodného a 6,82 g křemičitanu sodného (obchodní název: Britesil^R C20, fa. Akzo) a 13,86 g síranu sodného v 1 l VE-vody, pokud je to nutné, nastaví se opět hodnota pH a roztok se doplní VE-vodou na objem 250 ml. Část roztoku se převede do 50 ml PE nádoby a skladuje 3 hodiny při teplotě 60 °C, potom se roztok ochladí, filtruje přes celulózonitrátový filtr (velikost pórů 0,45 μm) a ve filtrátu se stanoví koncentrace Ca a fluoridu. Procentuální stabilizace St se získá z koncentrace hodnoty na slepo $c(\text{BW})$, teoretické výchozí koncentrace $c(0)$ a naměřené koncentrace ve filtrátu $c(f)$ podle:

$$\text{St} = (c(f) - c(\text{BW})) / (c(0) - c(\text{BW})) * 100\%$$

Koncentrace $c(0)$ pro vápník popřípadě $c(0)$ pro fluorid byla stanovena na testovaném roztoku bez přídavku fluoridu popřípadě vápníku.

Výpočtem se získalo následující složení testovaného roztoku:

Vápník: 2,5 mol/m³
 Hořčík: 0,9 mol/m³
 Železo: 20 mg/l
 Fluorid: 190 mg/l
 Síran: 150 mg/l
 Křemičitan: 60 mg/l jako SiO₂

Přísada (ve vodě rozpustná sůl)	Koncentrace testované vody [mol/m ³]	Scale-inhibitor	Koncentrace v testované vodě [ppm]	Stabilizace vápníku [%]	Stabilizace fluoridu [%]	Vzhled testovaného roztoku před filtrací
MgCl ₂	5	-	-	42	32	mírně kalný
-	-	HEDP	50	31	44	mírně kalný
MgCl ₂	5	HEDP	50	76	93	čirý
MgCl ₂	4	HEDP	40	85	96	čirý

HEDP: 60% roztok kyseliny hydroxyethandifosfonové (obchodní název: Turpinal[®] SL)

Z pokusů je zřejmá synergie mezi působením ve vodě rozpustné soli a scale-inhibitorem; výpočtem se z pokusů s jednotlivými složkami získá pro 5 mol/m³ MgCl₂ a 50 ppm HEDP stabilizace 73 % (Ca) popřípadě 76 % (F) oproti naměřeným hodnotám 76 % (Ca) popřípadě 93 % (F) pro kombinaci 5 mol/m³ MgCl₂ a 50 ppm HEDP. Snížení koncentrace na 4 mol/m³ MgCl₂ a 40 ppm HEDP ukazuje stejně dobrou stabilizaci. Synergie je také zřejmá ve vzhledu roztoku před filtrací.

Následující tabulka ukazuje další výsledky synergie mezi ionty Mg a scale-inhibitory, které se získaly podle výše uvedeného způsobu. Jako sůl Mg se

použil síran. Skutečně naměřená stabilizace v % („gem.“) se porovnála s hodnotou („ber“) vypočtenou z jednotlivých účinků iontů Mg a scale-inhibitoru. Ionty Mg se použily v koncentraci 5 mmol/l, scale-inhibitor v koncentraci 50 mg/l.

Přísada	Scale-inhibitor	Stabilizace vápníku gem/ber [%]	Stabilizace fluoridu gem/ber [%]	Vzhled testovaného roztoku před filtrací
MgSO ₄	a)	44/52	65/42	mírně kalný
-	a)	8	10	kalný
MgSO ₄	b)	58/63	49/43	mírně kalný
-	b)	21	11	kalný
MgSO ₄	c)	55/50	39/30	mírně kalný
-	c)	8	-2	kalný

- a) Sokalan® CP 10: kyselina polyakrylová (BASF AG), CAS-Nr. 9003-01-4
- b) Coatex® TH 360-45 AS: kopolomer kyselina akrylová/kyselina methakrylová (Coatex)
- c) Belclene® 200: kyselina polymaleinová (Biolab/Great Lakes Chemical), CAS-Nr. 26099-09-2

V další formě provedení se navíc k dávkování ve vodě rozpustné soli a případně scale-inhibitoru do vody přidává pufrová látka, aby se zabránilo poklesu hodnoty pH zanášením fluoridu do vody. S výhodou se používají anorganické pufrové systémy, zvláště uhličitany alkalických kovů, hydrogenuhličitany alkalických kovů, boritany alkalických kovů, ortofosforečnan alkalických kovů, polyfosforečnan alkalických kovů.

Zastupuje:

Patentové nároky

1. Způsob zábrany vylučování fluoridu vápenatého v chladicí nebo procesní vodě, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se do procesní vody přidá alespoň jedna ve vodě rozpustná sůl, která obsahuje alespoň kationy hořčíku.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se do chladicí nebo procesní vody přidá ve vodě rozpustná sůl v koncentraci 0,5 až 10 mol/m³.
3. Způsob podle jednoho nebo obou z nároku 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se do chladicí nebo procesní vody navíc přidá alespoň jeden scale-inhibitor.
4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se scale-inhibitor zvolí z polymerních scale-inhibitorů nebo z aminoalkylen-fosfonových kyselin, geminálních difosfonových kyselin, fosfono-karboxylových kyselin a esterů kyseliny fosforečné.
5. Způsob podle jednoho nebo více z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se do chladicí nebo procesní vody navíc přidá jedna nebo více pufrových látek.
6. Způsob podle jednoho nebo více z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se u chladicí a procesní vody jedná o vodu, která se používá pro jeden nebo více z následujících účelů použití: chlazení postřikovou

01.09.03
PV 2003 - 1446

vodou v zařízeních pro plynulé lití, chlazení plynu, praní plynu,
odstraňování prachu z plynů za mokra.

Zastupuje: